

# NANORECUBRIMIENTOS HIDROFÓBICOS MEDIANTE LA OPTIMIZACIÓN DE LA TECNOLOGÍA PLASMA EN MATERIALES DE CUERO PARA CALZADO



Grado en Ingeniería Química

## Trabajo Fin de Grado

Autor:

Carlota Hernández Fernández

Tutoras/es:

Isidro Sánchez Martín

Rosa María Navarro Martínez

Carlos Ruzafa Silvestre

Elena Orgilés Calpena

Junio 2023

A mi abuelo,  
gracias por haberme cuidado siempre.  
Te echamos de menos.

## **AGRADECIMIENTOS**

Para empezar, quiero agradecer a mi familia. A mis padres y mi hermano. Sin ellos, nada de esto habría sido posible. Mamá, papá, gracias por haberme apoyado desde el primer momento en cada decisión y, sobre todo, por haber creído en mí siempre.

Quiero dar las gracias a mis tutores de la universidad por su dedicación y entrega, Rosa, Isidro, vuestra guía me ha sido de gran ayuda. Con vuestros conocimientos y consejos habéis hecho que realizar este trabajo sea mucho más fácil.

También agradecer a mis tutores en INESCOP, Carlos y Elena, por la confianza que han depositado en mí. Carlos, has sido el principal pilar de este trabajo, gracias por tu ayuda, paciencia y dedicación.

Gracias a todos mis compañeros del Departamento de Adhesivos: Víctor, Carlos, Pilar, Henoc, Rosa, Andrea, Mayra y Alejandra. En especial, a Víctor, Carlos y Pilar, por ser compañeros de trabajo y amigos. Habéis sido un gran apoyo durante este año.

A todos mis compañeros de la Universidad de Alicante que han formado parte de esta etapa de mi vida.

## **ÍNDICE DE CONTENIDOS**

1.	Resumen y palabras clave.....	1
2.	Introducción.....	2
2.1.	Antecedentes. ....	2
2.2.	La tecnología plasma.....	4
2.2.1.	Plasma de baja presión.....	6
2.3.	Tratamientos por plasma de baja presión. ....	7
2.4.	Recubrimientos mediante plasma de baja presión.....	10
3.	Objeto del estudio. ....	13
4.	Materiales y método experimental.....	14
4.1.	Precursor polimérico. ....	14
4.2.	Material de cuero.....	15
4.3.	Técnicas experimentales. ....	16
4.3.1.	Tratamiento superficial con plasma de baja presión.....	17
4.3.2.	Caracterización fisicoquímica y funcional. ....	18
4.3.2.1.	Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-ATR). ....	18
4.3.2.2.	Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS).....	20
4.3.2.3.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	21
4.3.2.4.	Ángulo de contacto dinámico.....	22
4.3.2.5.	Ensayo de medición del color.....	24
4.3.2.6.	Ensayo del grado de repelencia a disoluciones acuosas. ....	26
4.3.2.7.	Ensayo de rociado. ....	27
4.4.	Planteamiento de la optimización de parámetros.....	29
5.	Resultados y discusión. ....	33
5.1.	Optimización de parámetros. ....	33
5.2.	Caracterización de las propiedades químicas.....	39
5.3.	Caracterización de las propiedades físicas. ....	43
5.4.	Evaluación de la hidrofobicidad. ....	47
6.	Conclusiones.....	52
7.	Proyección futura. ....	54
8.	Referencias bibliográficas.....	56

## ANEXOS

Plano. ....	62
Estudio económico. ....	63
1.    Coste de materias primas. ....	63
2.    Coste del equipo. ....	63
3.    Coste de energía.....	64
4.    Coste de la mano de obra.....	64
5.    Coste total. ....	64
Pliego de condiciones. ....	66
1.    Especificaciones técnicas. ....	66
2.    Características técnicas del equipo. ....	66
3.    Precios.....	67
4.    Condiciones generales.....	67
4.1.    Prueba de funcionamiento. ....	67
4.2.    Mantenimiento del equipo. ....	67
4.3.    Inspecciones.....	68
5.    Disposiciones generales. ....	68
5.1.    Seguridad. ....	68
5.2.    Plazo de garantía. ....	69

## **ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1. Estados de la materia en función de los niveles energéticos.....	4
Figura 2. Luz emitida por plasma de argón (izquierda), helio (centro) y nitrógeno (derecha). ..	6
Figura 3. Equipo de plasma de baja presión disponible en INESCOP.....	7
Figura 4. Diagrama del proceso de limpieza de superficies empleando plasma de oxígeno. ...	8
Figura 5. Diagrama del proceso de activación de superficies empleando plasma de oxígeno.	8
Figura 6. Diagrama del proceso de grabado de superficies. ....	9
Figura 7. Diagrama del proceso de recubrimiento de superficies empleando hexametildisiloxano como precursor químico. ....	9
Figura 8. Monitor de control del equipo de plasma de baja presión.....	11
Figura 9. Estructura molecular del hexametildisiloxano. ....	15
Figura 10. Material de cuero al que se aplica el tratamiento de recubrimiento.....	16
Figura 11. Luz emitida por el plasma de HMDSO durante el tratamiento.....	17
Figura 12. Probetas de serraje.....	18
Figura 13. Representación esquemática de un sistema ATR-FTIR.....	19
Figura 14. Espectrómetro utilizado para obtener el espectro infrarrojo de las muestras.....	19
Figura 15. Equipo empleado para el análisis XPS.....	21
Figura 16. Equipo empleado para el análisis SEM.....	22
Figura 17. Ángulo de contacto de un líquido en contacto con la superficie de un sustrato. ....	23
Figura 18. Ángulos de contacto estáticos. ....	23
Figura 19. Tensiómetro empleado para medir los ángulos de contacto estáticos. ....	24
Figura 20. Colorímetro empleado para obtener los valores triestímulo $L^*a^*b$ .....	25
Figura 21. Escala para asignar el grado de repelencia. ....	27
Figura 22. Equipo utilizado para realizar el ensayo de rociado.....	28
Figura 23. Escala ISO para el índice de rociado basada en la escala fotográfica de American Association of Textile Chemist and Colorists (AATCC). ....	28
Figura 24. Ventana principal del asistente DDE. ....	32
Figura 25. Tabla ANOVA multifactorial obtenida. ....	34
Figura 26. Gráfico ANOVA multifactorial.....	36
Figura 27. Gráfico de códigos de nivel para el factor tiempo. ....	37
Figura 28. Gráfico de códigos de nivel para el factor presión. ....	37
Figura 29. Gráfico de códigos de nivel para el factor potencia. ....	37
Figura 30. Resultado de la optimización de parámetros. ....	38
Figura 31. Espectros infrarrojos de las muestras tratadas y del blanco.....	40
Figura 32. Espectros infrarrojos superpuestos de las muestras tratadas y del blanco.....	41
Figura 33. Imágenes SEM de las muestras de cuero tratadas con plasma de HMDSO en magnificación 100x (izquierda) y 15.000x (derecha). ....	46

Figura 34. Realización del ensayo de repelencia al agua sobre la muestra m2.....	48
Figura 35. Ensayo de medida del ángulo de contacto dinámico en la muestra M2.....	48
Figura 36. Gotas de avance ( $\theta_a$ ) y retroceso ( $\theta_r$ ) en las muestras de cuero tras la polimerización por plasma de baja presión. ....	49
Figura 37. Ensayo de rociado sobre la muestra control sin tratamiento (izquierda) y la muestra tratada con una potencia de aplicación de plasma de baja presión del 30% (derecha). .	51
Figura 38. ODS a los que contribuye la aplicación de la tecnología plasma. ....	55

## **ÍNDICE DE TABLAS**

Tabla 1. Precursores químicos empleados para la polimerización por plasma. ....	14
Tabla 2. Disoluciones empleadas en el ensayo de repelencia a disoluciones acuosas. ....	26
Tabla 3. Niveles de los factores del proceso por optimizar. ....	30
Tabla 4. Resultados del ensayo de rociado introducidos en el software STATGRAPHICS. ....	33
Tabla 5. Nomenclatura empleada para las muestras de cuero tratadas. ....	39
Tabla 6. Resumen del número de onda de la banda de cada grupo funcional. ....	42
Tabla 7. Composición elemental de las muestras de cuero estudiadas. ....	42
Tabla 8. Valor de los componentes CIELAB obtenidos y la diferencia de color total. ....	44
Tabla 9. Grados de repelencia a disoluciones acuosas de las muestras de cuero sin tratar y tras el tratamiento de polimerización por plasma de hmdso. ....	48
Tabla 10. Valores del ángulo de contacto de avance ( $\theta_a$ ), retroceso ( $\theta_r$ ) e histéresis ( $\theta_h$ ) de las muestras de cuero tratadas con plasma de baja presión. ....	49
Tabla 11. Resultado obtenido en el ensayo de rociado. ....	51



## **1. Resumen y palabras clave.**

En el siguiente trabajo fin de grado se lleva a cabo un estudio donde se pretende desarrollar y evaluar nanorecubrimientos hidrofóbicos funcionales en materiales de cuero para calzado, concretamente en serraje, un cuero resistente de acabado fino y tacto aterciopelado. Con ayuda de INESCOP, centro tecnológico del calzado, se han realizado estos recubrimientos mediante polimerización química por plasma de baja presión, implantando y depositando el compuesto de organosilicio hexametildisiloxano (HMDSO) sobre la superficie de las muestras tratadas.

Además, con el fin de obtener los mejores resultados, se lleva a cabo la optimización de los parámetros de aplicación del plasma, tales como la presión, potencia y tiempo de aplicación. Para ello, se caracterizan las muestras antes y después de ser tratadas mediante diferentes técnicas experimentales, tales como: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR) y Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS). Asimismo, las muestras se han sometido a pruebas estándar de cambio de color, resistencia al agua, resistencia a la humectación de la superficie con disoluciones acuosas y medición del Ángulo de Contacto Dinámico del Agua (DWCA).

Los polímeros de polisiloxano resultantes muestran propiedades hidrofóbicas sobre el cuero utilizado. Igualmente, estas modificaciones químicas de la superficie creadas en el sustrato pueden producir efectos repelentes al agua sin alterar el aspecto visual ni modificar las propiedades físicas. Tanto los tratamientos de recubrimiento con plasma como los nanorecubrimientos con propiedades hidrófugas desarrollados pueden considerarse una alternativa más sostenible, automatizada y menos contaminante a los procesos químicos convencionales. Esto permite introducir el tratamiento en los procesos de acabado en la industria del calzado en línea con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), concretamente con los siguientes: salud y bienestar (ODS3); trabajo decente y crecimiento económico (ODS8); industria, innovación e infraestructura (ODS9); producción y consumo responsables (ODS12); acción por el clima (ODS13) y alianzas para lograr los objetivos (ODS17).

Palabras clave: cuero, plasma, hidrofóbico, recubrimiento, hexametildisiloxano, acabado, calzado, sostenibilidad, tecnología.

## **2. Introducción.**

### **2.1. Antecedentes.**

El estudio de la tecnología plasma tuvo su comienzo en 1808, cuando Humphry Davy desarrolló la descarga de arco eléctrico en estado estable usando corriente continua. Unos años más tarde, en 1830, Michael Faraday desarrolló el tubo de descarga eléctrica de alto voltaje con corriente continua, iniciando así el estudio de la sustancia obtenida como consecuencia de dichas descargas. A finales del siglo XIX, William Crookes, un científico inglés, la identificó como el cuarto estado de la materia, pero no fue hasta 1927 que Irving Langmuir utilizó el término plasma para referirse a un gas ionizado sensible a la presencia de campos eléctricos y magnéticos (Osenga, s. f.). Este no es más que un simple principio físico, cuyo nombre surge por la similitud que el investigador observó entre el comportamiento de los electrones del gas bajo una corriente eléctrica y el transporte de las células que componen la sangre en el plasma sanguíneo.

El plasma es uno de los componentes mayoritarios del universo, ya que más de un 98% de la materia visible se encuentra en este estado. Puede existir en un amplio rango de temperaturas, desde temperatura ambiente hasta millones de grados centígrados, como es el caso del interior del Sol u otras estrellas. En La Tierra, es posible encontrar plasma natural en los relámpagos o las auroras boreales. Además, puede generarse de manera artificial, como es el caso del plasma contenido en los tubos de luz fluorescente.

La tecnología en base plasma empezó a tener interés industrial en 1960, marcando así una nueva área de investigación. Su primera aplicación práctica fue para realizar polimerización de estireno, llevando a cabo este proceso a escala de laboratorio en 1967. En las siguientes décadas se llevó a la industria, empleando el plasma en los procesos de soldadura, corte, síntesis de partículas ultrafinas o iluminación, hasta llegar a la industria moderna, donde se emplea en campos como la óptica, electricidad, microelectrónica, automotriz o ciencia de materiales, entre otros (Tsai et al., 2010).

En la actualidad, los procesos de tratamiento con plasma se emplean para limpiar, activar, grabar y recubrir superficies. Esta tecnología se puede utilizar para el tratamiento de diferentes tipos de materiales, como plásticos, textiles, metales o vidrios, capaz de otorgar diversas propiedades al recubrimiento formado en función del material de base

elegido. Como funcionalidades del recubrimiento destacan, entre otros, los hidrofóbicos e hidrofílicos, antimicrobianos, antideslizantes o antiadherentes.

En términos de la aplicación de la tecnología plasma en el sector del calzado, se emplea para conferir propiedades hidrófugas, sobre todo en materiales de empeine, ya sean cuero o textil, debido a que estos materiales presentan una alta humectabilidad gracias a su composición o naturaleza. Desde la década de 1970 hasta la actualidad, trabajos realizados por diferentes autores han investigado el proceso de polimerización por plasma, cómo influyen los parámetros de trabajo en el recubrimiento final y sus propiedades, así como la aplicación del proceso en diferentes materiales y la posibilidad de llevar a cabo una copolimerización con otros precursores químicos (Wulf et al., 2022).

A su vez, los procesos convencionales utilizados para dotar a los materiales de esta propiedad se realizan en medio acuoso, por lo que implican un elevado consumo energético y grandes volúmenes de agua, empleando a su vez productos químicos restringidos por legislaciones europeas como el REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemicals). Los compuestos orgánicos halogenados y los compuestos de fluorocarbono, ambos con propiedades hidrofóbicas y una buena durabilidad, son usados actualmente en los tratamientos de recubrimiento, especialmente para conferir propiedades repelentes al agua (Whittaker & Heine, 2018). Además, aunque con la aplicación de estos tratamientos en calzado se cumpla con los requisitos mínimos de calidad, el uso de productos químicos que propician la emisión de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) supone un riesgo tanto para la salud como para el medio ambiente.

Es por esto por lo que el plasma se introduce en la industria del calzado como nuevo proceso de producción, más innovador y eficiente, minimizando el uso de sustancias químicas peligrosas, el volumen de residuos y las emisiones generadas, contribuyendo a la descarbonización del sector. Los principales beneficios ambientales que tiene el plasma respecto a los métodos convencionales consisten en reducir el consumo de agua un 100%, ya que es un proceso seco y, por tanto, el consumo de energía también se reduce a la mitad, ya que no es necesaria una etapa de curado donde se elimine el agua residual. Asimismo, el consumo de productos químicos para desarrollar los recubrimientos es un 80% menor, puesto que las capas depositadas sobre el material para alcanzar su funcionalidad son mucho más finas (Legein & Loulidi, 2022). Por último, hay que destacar que no se utilizan agentes reticulantes ni cloruros, elementos contaminantes que sí se encuentran en los recubrimientos húmedos.

En definitiva, la tecnología plasma constituye un campo de investigación sostenible e innovador que ofrece multitud de posibilidades, ya que tiene una baja generación de residuos y un bajo consumo energético (Legein & Loulidi, 2022). Asimismo, en las últimas décadas se aprecia un aumento considerable de su aplicación industrial, traduciéndose en un elevado impacto económico que todavía está creciendo.

## 2.2. La tecnología plasma.

El estado en que se encuentra la materia depende de las condiciones de temperatura y presión a las que está sometida, siendo posible pasar de un estado a otro mediante el aumento de sus niveles energéticos. El plasma es una tecnología basada en la premisa de que una continua aplicación de energía a un gas produce la carga eléctrica de sus partículas. Al seguir aplicando energía, se rompe la estabilidad de la corteza atómica, ionizándose y formando partículas cargadas eléctricamente junto a fragmentos reactivos de moléculas (radicales). Esta mezcla se denomina plasma.

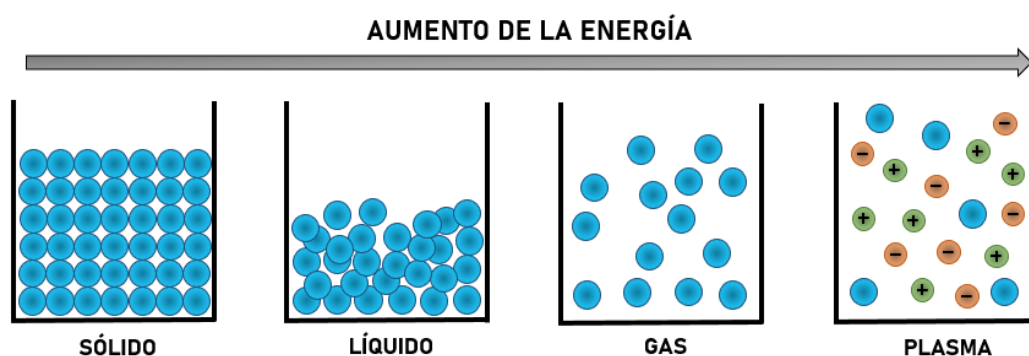


Figura 1. Estados de la materia en función de los niveles energéticos.

La generación de plasma se puede llevar a cabo de diferentes formas, dependiendo de la tecnología empleada para ionizar y activar el gas. Actualmente, las más utilizadas son el plasma atmosférico y el de baja presión, a pesar de que existen otros tipos como es el caso del plasma por descarga de barrera dieléctrica o el plasma por descarga de corona (Edward & Goswami, 2018).

Para empezar, en la técnica de plasma atmosférico, como su nombre indica, se trabaja en condiciones de presión y temperatura atmosféricas, donde el material puede ser procesado de manera continua. El sistema está formado por dos electrodos que

constituyen la zona de descarga, donde se forma el plasma excitando el gas con alta tensión. Este flujo de gas activo se expulsa de la tobera con aire comprimido, enfocado a la pieza de trabajo para tratarla. Además, la boquilla está conectada a la unidad de suministro de monómero con un cable flexible, que permite su integración en líneas de fabricación controladas por robot.

En el caso del tratamiento por descarga de corona, se emplea un sistema compuesto por dos electrodos, uno metálico y otro con toma de tierra recubierto con un material dieléctrico. Para generar el plasma se aplica al electrodo metálico una descarga eléctrica de alto voltaje a baja temperatura y presión ligeramente superior a la atmosférica, produciendo la ionización de las moléculas del aire. Este sistema de tratamiento produce una degradación sobre la superficie tratada, ya que el sustrato recibe niveles de energía elevados en zonas puntuales, haciendo que el efecto conseguido no sea tan duradero como en el caso de otros procesos de plasma.

Otro tipo de generación de plasma se da por barrera dieléctrica, donde este también se produce entre dos electrodos separados por un aislante eléctrico, a diferencia que el plasma se genera aplicando voltaje en forma de pulsos sobre los mismos. En este caso, el proceso también se realiza a presión atmosférica empleando corriente alterna de alto voltaje, obteniendo recubrimientos más uniformes que en el caso de la descarga por corona.

Por último, el tratamiento de plasma de baja presión se realiza en una cámara en seco, a la que se introduce el monómero de recubrimiento. El gas se encuentra dentro de la cámara de baja presión, también llamada cámara de vacío, generándose el plasma a presiones reducidas a través de un campo eléctrico de alta frecuencia. Los radicales químicos que se originan en la descarga impactan sobre el material con mucha energía, reaccionando con la superficie y depositándose sobre ella sin dañarla.

A nivel industrial, la tecnología de plasma atmosférico y de baja presión son los procesos más utilizados. Sin embargo, el plasma atmosférico presenta desventajas frente al de baja presión tales como un área de proceso pequeña durante el tratamiento, un gran volumen de gas necesario para procesar, la necesidad de ventilar el área de trabajo o su aplicación sobre piezas en dos dimensiones. Es por esto por lo que el presente trabajo se centra en el uso de la tecnología de plasma de baja presión para llevar a cabo el tratamiento de recubrimiento. En este apartado únicamente se han descrito las técnicas utilizadas a nivel industrial, por lo que se va a detallar en mayor profundidad la técnica escogida.

### 2.2.1. Plasma de baja presión.

La tecnología del plasma de baja presión se ha convertido en una herramienta potencialmente viable en la ciencia y la tecnología moderna gracias a su precisión y versatilidad en el manejo de materiales en diversas industrias. Este avance se ve impulsado por dos factores clave: la constante innovación en materiales, que demandan tratamientos específicos para mejorar su procesamiento, y su carácter ecoeficiente, ya que es un proceso seco que no genera residuos perjudiciales para el medio ambiente.

Para poder generar el plasma a baja presión se requiere de una cámara de vacío cerrada y bombeada a presiones muy reducidas, en la que se introduce un gas o una mezcla de gases a una presión entre 0,5 y 2 mbar, evitando así que las impurezas del aire afecten al rendimiento del proceso. Los gases más comúnmente utilizados en tratamientos que emplean esta tecnología son oxígeno, nitrógeno, aire, argón, helio, amoníaco, hidrógeno y tetrafluorometano, entre otros. Estos entran a la cámara atravesando un campo eléctrico de alta frecuencia que produce su cambio de estado, obteniendo radicales químicos que reaccionan según su naturaleza con la superficie del sustrato. Cuando las partículas excitadas pasan a un estado de energía inferior, se produce la emisión de fotones en forma de luz de un color brillante, que depende de los gases que intervienen en el proceso. En este estado se producen una gran variedad de reacciones de disociación y recombinación, por lo que el plasma constituye un medio químicamente muy reactivo. Además, las reacciones se dan en un intervalo de temperaturas de entre 30 y 100 °C, generando compuestos volátiles que son evacuados mediante la bomba de vacío, encargada de mantener constante la presión dentro de la cámara (Diener, 2007).



*Figura 2. Luz emitida por el plasma de argón (izquierda), helio (centro) y nitrógeno (derecha).*

Los sistemas de plasma de baja presión constan, generalmente, de una cámara de vacío, un electrodo, una bomba, uno o varios canales de gas y una fuente de radiofrecuencia. Para llevar a cabo el proceso de optimización, INESCOP cuenta con un equipo de tratamiento por plasma de baja presión tipo nano (PLASMA SYSTEM TYPE

NANO – Diener Electronic Vertiebs GmbH), provisto por DIENER y mostrado en la Figura 3. Se trata de un modelo de configuración modular que cuenta con una cámara termostatzada de 24 L en acero inoxidable y con bandeja para el soporte de muestras. El reactor de plasma opera a una frecuencia del campo eléctrico generado de 13,56 MHz y tiene una potencia máxima de 300 W, pudiendo realizar todo tipo de procesos de tratamiento de superficies. Está provisto de dos canales de entrada de gases automático y otros dos manuales de válvula de aguja, además de una bomba de microdosificación para poder realizar procesos de deposición.



*Figura 3. Equipo de plasma de baja presión disponible en INESCOP.*

### **2.3. Tratamientos por plasma de baja presión.**

El plasma de baja presión se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones, desde el recubrimiento de materiales hasta la fabricación de dispositivos electrónicos. Su uso como técnica de tratamiento en la industria del calzado ha generado mucho interés, ya que se trata de un proceso versátil con multitud de posibilidades. Los diferentes procesos que pueden llevarse a cabo con el equipo de plasma empleado para realizar este trabajo están basados en la limpieza, activación, grabado y recubrimiento de superficies.

Por un lado, la limpieza de superficies es uno de los procesos más importantes, capaz de eliminar sustancias antiadherentes tales como grasas, aceites, siliconas u óxidos, entre otros, las cuales pueden afectar negativamente a tratamientos posteriores como el pegado o lacado. El proceso comienza con la generación de plasma a baja presión, colocando el material a limpiar en la cámara y dejando que las especies activas que se generan interactúen con las impurezas presentes en la superficie, rompiendo los enlaces moleculares y volatilizándolas en forma de gases. Luego, los gases se extraen de la cámara a través de la bomba de vacío junto con los contaminantes descompuestos, dejando la superficie limpia y libre de sustancias nocivas.

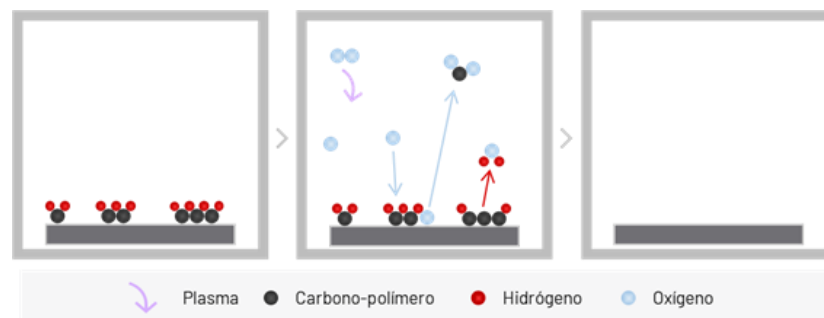


Figura 4. Diagrama del proceso de limpieza de superficies empleando plasma de oxígeno.

Por otro lado, incluso una superficie limpia puede tener una baja humectabilidad, propiedad esencial para lograr la adhesión de ligandos durante procesos tales como el pegado, pintado o la impresión. La humectabilidad insuficiente de algunos materiales se debe a una reducida energía superficial del sustrato, que ha de ser mayor que la del líquido aplicado. El tratamiento de activación superficial consiste en la sustitución de grupos y especies en la superficie del material por otros más reactivos, modificando químicamente la superficie a través del gas ionizado dentro de la cámara de plasma. Se generan especies activas que se unen formando grupos funcionales nuevos y producen la activación de la superficie del sustrato, aumentando así la afinidad en el contacto de los materiales a tratar.

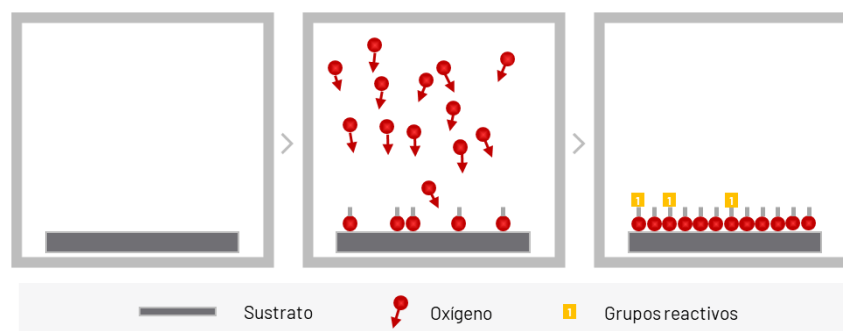


Figura 5. Diagrama del proceso de activación de superficies empleando plasma de oxígeno.



Del mismo modo, el grabado con plasma de baja presión consiste en la extracción de material de las superficies del sustrato, transformándolo a estado gaseoso de modo que sea aspirado por la bomba de vacío. A diferencia del proceso de grabado convencional, no se emplea un medio húmedo con ácidos agresivos, si no que el plasma interactúa con la superficie del material modificándola. Este proceso se utiliza en diferentes materiales tales como metales, polímeros o cerámica para la eliminación de capas de óxidos, lacas fotosensibles o la incineración de matrices, entre otras aplicaciones. Además, mediante el enmascaramiento adecuado, es posible realizar grabados selectivos en zonas o estructuras específicas.

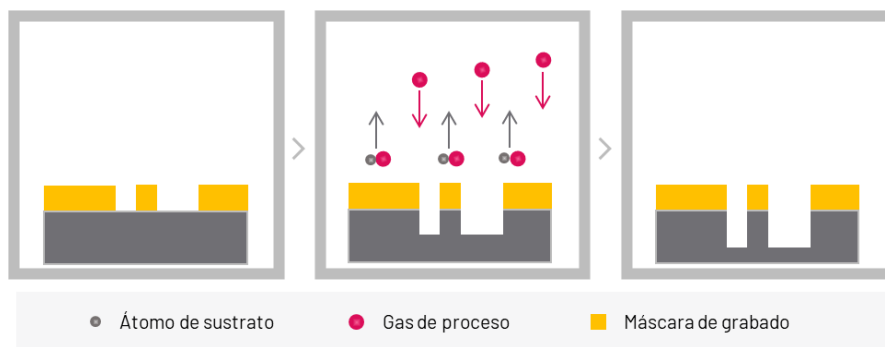


Figura 6. Diagrama del proceso de grabado de superficies.

Finalmente, el tratamiento de recubrimiento de materiales es uno de los más empleados, consistente en la formación de una película polimérica sobre el sustrato. A través de la introducción de un monómero en fase gaseosa o líquida de cadena corta en el equipo de plasma, mediante la formación de radicales libres en fase vapor y su recombinación durante el tratamiento, se crean recubrimientos poliméricos de cadena larga. Como resultado, se obtiene una película que da lugar a estructuras estables y duraderas, capaz de conferir diferentes propiedades funcionales dependiendo del precursor de partida escogido para realizar la polimerización química.

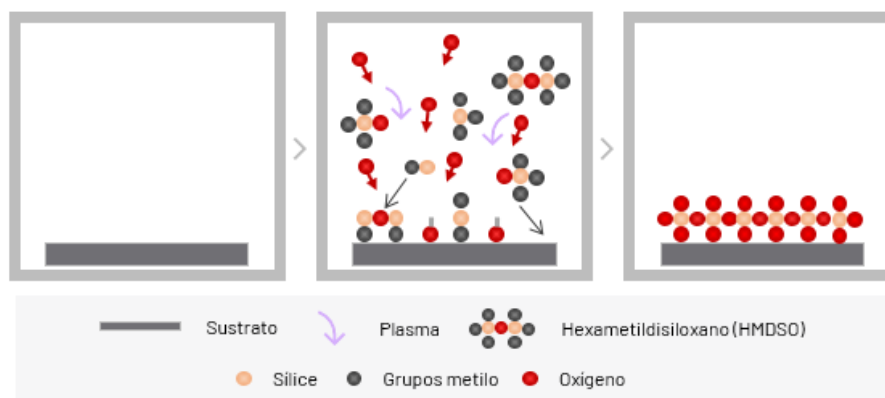


Figura 7. Diagrama del proceso de recubrimiento de superficies empleando hexametildisiloxano como precursor químico.

## 2.4. Recubrimientos mediante plasma de baja presión.

A lo largo de los años, la tecnología plasma ha evolucionado para incorporar una serie de sistemas y procesos diseñados para modificar superficies con diversos objetivos, tales como crear recubrimientos que repelan o absorban el agua, resistan rayaduras, reduzcan la fricción y creen barreras impermeables o aporten propiedades antimicrobianas, entre otros (Levchenko et al., 2021). Tras mencionar en el apartado anterior los posibles tratamientos con la tecnología de plasma de baja presión, el trabajo realizado se centra en el caso de los recubrimientos para conferir propiedades hidrofóbicas.

El recubrimiento por plasma, también llamado deposición química en fase vapor o polimerización química por plasma, es una aplicación que emplea el plasma para modificar las propiedades superficiales de los materiales produciendo un recubrimiento polimérico. La elección del precursor de partida determina las propiedades obtenidas en el material a tratar. De forma general, según sus propiedades y estructura química, los precursores que confieren propiedades hidrofóbicas se pueden dividir en cuatro grupos: halocarbonados, hidrocarbonados, fluorosilanos y organosiliconados.

En el primer caso, los precursores halocarbonados son aquellos que conducen a la formación de polímeros con grupos hidrofóbicos ( $\text{CCl}_x$ ,  $\text{CClF}_x$ ,  $\text{CF}_x$ ), como es el caso del tetrafluorometano ( $\text{CF}_4$ ). Este es muy popular para la fluoración mediante el anclaje de átomos de flúor sobre la superficie tratada con plasma.

Por otro lado, los monómeros de hidrocarburos permiten obtener películas delgadas mediante polimerización química, obteniendo polímeros con estructura orgánica y grupos alquilo hidrofóbicos  $\text{CH}_x$ . Sin embargo, algunos precursores son inflamables, lo cual requiere atención en términos de seguridad.

A continuación, los precursores de fluorosilano son compuestos que dan lugar a enlaces inorgánicos de siloxano en el recubrimiento, depositando además grupos secundarios hidrofóbicos  $\text{CF}_x$ . Estos precursores se disocian con facilidad, formando enlaces fuertes  $\text{-Si-O-Si-}$ , que junto a grupos  $\text{CF}_3$  de baja energía superficial confieren propiedades hidrofóbicas mejoradas, combinando estabilidad y resistencia al desgaste.

Finalmente, los precursores organosiliconados tales como el hexametildisiloxano, tetraetoxisilano o tetrametilsilano (HMDSO, TEOS o TMS) se han utilizado ampliamente en los procesos de polimerización por plasma, tanto atmosférico como de baja presión. Bajo

parámetros específicos del proceso dan lugar al enlace -Si-O-Si- y grupos secundarios hidrofóbicos CH<sub>x</sub>, estructura similar a la de la silicona, material con una estructura química fuerte (Dimitrakellis & Gogolides, 2018).

Durante el proceso de polimerización, se logra el recubrimiento deseado mediante la deposición del gas de monómero sobre la superficie del material. Este gas se introduce en el flujo de plasma y sufre una polimerización química, lo que resulta en la formación de capas ultrafinas con diferentes grupos moleculares. El monómero precursor, que inicialmente se encuentra en estado líquido, se evapora y penetra en la cámara en forma gaseosa, atravesando un campo eléctrico de alta frecuencia que lo convierte en plasma. Los radicales químicos generados en esta descarga impactan con alta energía sobre la superficie del material, reaccionando con ella y depositándose en la misma. Este proceso permite modificar químicamente la superficie del material mediante la polimerización, logrando así el recubrimiento deseado y cambiando las propiedades del material de base.



Figura 8. Monitor de control del equipo de plasma de baja presión.

Puesto que el proceso de polimerización química requiere un control preciso de tiempo, presión y potencia dentro de la cámara para obtener el espesor y la uniformidad requerida en los recubrimientos, la mayoría de los sistemas de plasma en vacío están controlados por ordenador (Hegemann et al., 2007), mostrándose en la Figura 8 el aspecto del monitor integrado en el equipo de plasma empleado en este trabajo.

Para llevar a cabo la generación de plasma y obtener el recubrimiento deseado se siguen diferentes etapas. En primer lugar, se emplea la bomba de vacío para extraer el aire del interior de la cámara y conseguir una presión baja estable. En segundo lugar, se emplea el controlador de flujo másico (MFC) junto a un sensor de presión para controlar la entrada de monómero en estado gas al equipo. A continuación, cuando finaliza el suministro de gas se produce su ionización a través de la activación del electrodo, generando así el plasma. Finalmente, se emplea un gas inerte, como por ejemplo nitrógeno, para arrastrar el plasma restante dentro de la cámara hacia la salida, permitiendo igualar las presiones del interior y el exterior de la cámara. Este último paso de descompresión es el que permite abrir la compuerta del equipo y extraer las muestras tratadas.

### **3. Objeto del estudio.**

El objetivo principal de este trabajo reside en la funcionalización de materiales de cuero para calzado como solución innovadora dirigida al desarrollo sostenible del sector. Para ello, se propone el desarrollo de nanorecubrimientos hidrofóbicos sobre cuero tipo serraje mediante la aplicación de tecnología plasma como tratamiento superficial, sustituyente de aquellos que incluyen sustancias químicas contaminantes, como es el caso de los recubrimientos acuosos.

Los objetivos concretos se basan en:

- Selección del precursor químico y material de cuero para el calzado.
- Optimización de los parámetros de trabajo del proceso de polimerización química por plasma de baja presión.
- Desarrollo de nanorecubrimientos hidrofóbicos con plasma basados en polimerización química in situ.
- Caracterización fisicoquímica y funcional del material tratado y los nanorecubrimientos obtenidos.
- Aportar un tratamiento de recubrimiento en el proceso de acabado del calzado como solución innovadora dirigida al desarrollo sostenible del sector.

Se aplican técnicas de caracterización en las muestras control y las tratadas con plasma tales como Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y el análisis de los ángulos de contacto dinámicos. Además, se realizan ensayos físicos de medición del color, grado de repelencia al agua y rociado.

#### 4. Materiales y método experimental.

En este estudio se emplean materiales de formulaciones comerciales de la industria del calzado. Las marcas de los proveedores de estos materiales se han omitido debido a razones de confidencialidad con la empresa.

##### 4.1. Precursor polimérico.

La selección del precursor químico que se va a emplear en el tratamiento de recubrimiento es una de las tareas más importantes, ya que los compuestos utilizados en mayor medida son halocarburos, considerados gases de efecto invernadero. Los precursores se pueden encontrar en estado gas, entrando directamente en la zona de descarga o en estado líquido, introduciéndose en el equipo a través de un nebulizador, burbujeador o microdosificador con un gas portador, así como también directamente a través de un controlador de flujo másico, haciendo que este se evapore y pase a estado gaseoso. Este último ha sido el método que se ha empleado en este trabajo, evitando así el uso de gases portadores introduciendo directamente el monómero a la cámara. En la Tabla 1 se clasifican los precursores químicos mencionados en el apartado 2.4.

Tabla 1. Precursores químicos empleados para la polimerización por plasma.

Precursores químicos	Halocarbonos	Hidrocarbonos	Fluorosilanos	Organosilicio
Estructura molecular	-C-C-	-C-C-	-Si-O-Si-	-Si-O-Si-
Grupo funcional hidrofóbico	-CF <sub>x</sub>	-CH <sub>x</sub>	-CF <sub>x</sub>	-CH <sub>x</sub>

Debido a la gran variedad de precursores químicos presentes se hace difícil comparar entre la eficiencia del proceso y las películas resultantes, buscando así el compuesto más eficiente y comprometido con el medio ambiente. En el caso de los precursores hidrocarbonados, son pocos los estudiados, haciendo difícil la selección del compuesto óptimo. Esto mismo sucede con los fluorosilanos. De este modo, evitando los compuestos halocarbonados, se escoge un precursor de organosilicio para llevar a cabo el

tratamiento por plasma de baja presión, más concretamente el hexametildisiloxano (HMDSO), uno de los más estudiados para los recubrimientos hidrofóbicos.

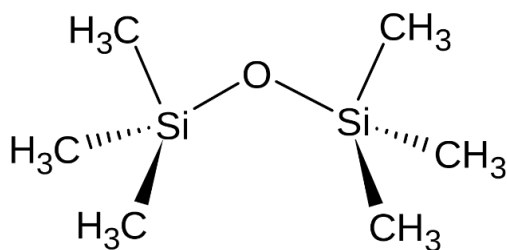


Figura 9. Estructura molecular del hexametildisiloxano.

El hexametildisiloxano ( $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ ), cuya estructura molecular se muestra en la Figura 9, es un compuesto no tóxico derivado del silicio que en condiciones ambientales se encuentra en estado líquido. Tiene una temperatura de ebullición de  $100,5\text{ }^\circ\text{C}$  a presión atmosférica y su densidad es de  $0,764\text{ g/mL}$  a  $20^\circ\text{C}$ . Al someterlo a condiciones de vacío, como en el caso del proceso de polimerización por plasma, pasa a estado gaseoso, siendo excitado mediante una fuente energética y fragmentándose, generando radicales de silicio y átomos de silicio, hidrógeno, carbono y oxígeno (de Freitas et al., 2021). Además, este compuesto se ve menos afectado a las impurezas del aire que los compuestos que dan lugar a recubrimientos con enlaces -C-C-.

#### 4.2. Material de cuero.

En el sector del calzado se desarrollan y emplean multitud de materiales, entre ellos uno de los más importantes es la piel. La piel está constituida, en su estructura primaria, por cadenas de aminoácidos (glicina y prolina) unidos entre sí. Estas cadenas dan lugar a una estructura secundaria en forma de hélice que interacciona con otras cadenas, formando filamentos y fibras de colágeno, que es la proteína esencial de la piel. Por naturaleza, debido a los grupos polares de los residuos de aminoácidos en las fibras de colágeno, las pieles son hidrófilas, ya que estos grupos favorecen su interacción con las moléculas de agua. Sin embargo, este comportamiento no es deseable en ciertas aplicaciones en las que se requiere que el cuero sea resistente al agua.

En una sección transversal de piel se distinguen tres capas diferenciales, la epidermis, la dermis y el tejido subcutáneo. De estas tres capas, solamente la dermis se utiliza para la producción de cuero, eliminando las otras dos durante el proceso de

fabricación. Tras la curtición y el acondicionamiento, se obtiene la flor (capa externa) y el serraje (capa interna) mediante el proceso de dividido de la piel.

Una vez seleccionado el precursor polimérico atendiendo a su estructura molecular y funcionalidad hidrofóbica, se selecciona el material de cuero representativo de la industria del calzado que va a someterse al tratamiento.

Para llevar a cabo el presente trabajo, se selecciona un cuero tintado color orquídea de origen bovino, mostrado en la Figura 10. En concreto, se trata de un serraje curtido al cromo procedente de España. La piel tipo serraje es un material popular en el calzado debido a sus características y apariencia. Se selecciona este material puesto que la estructura de colágeno de esta capa es más abierta que en el caso de la capa flor, lo que favorece la obtención del comportamiento hidrofóbico. Es un material altamente transpirable, flexible, resistente y duradero. Además, se puede encontrar en una amplia gama de colores y diseños.



*Figura 10. Material de cuero al que se aplica el tratamiento de recubrimiento.*

### **4.3. Técnicas experimentales.**

Tras realizar el tratamiento superficial con plasma de baja presión sobre diferentes muestras de serraje, se realiza la caracterización de los materiales antes y después de ser tratados, tanto para las superficies como para los nanorecubrimientos desarrollados. De este modo, es posible asegurar que los acabados cumplen con los estándares establecidos para el sector del calzado.



#### 4.3.1. Tratamiento superficial con plasma de baja presión.

En este estudio se realiza una polimerización química asistida por plasma para crear recubrimientos hidrofóbicos, proceso que se da en un solo paso, como puede observarse en la Figura 7.

El tratamiento superficial se realiza variando diferentes parámetros tales como la presión, potencia o tiempo de aplicación del plasma. Para ello, en primer lugar, se establece la combinación de parámetros del tratamiento y se introducen las muestras en la cámara. Inmediatamente la presión se reduce al nivel de vacío requerido. A continuación, se introduce el monómero de recubrimiento HMDSO a través del controlador de flujo másico y se deja alcanzar la presión de trabajo. Una vez transcurrido el tiempo de suministro de gas, se enciende el generador de alta frecuencia, que produce la ionización de las partículas de monómero generando plasma de HMDSO durante el tiempo programado, cuya luz emitida puede verse en la Figura 11. De este modo, las moléculas de monómero se distribuyen uniformemente por toda la cámara modificando la superficie expuesta de las muestras. Por último, se despresuriza la cámara introduciendo aire de ventilación hasta que se alcanza la presión atmosférica y se procede a extraer las muestras del interior.

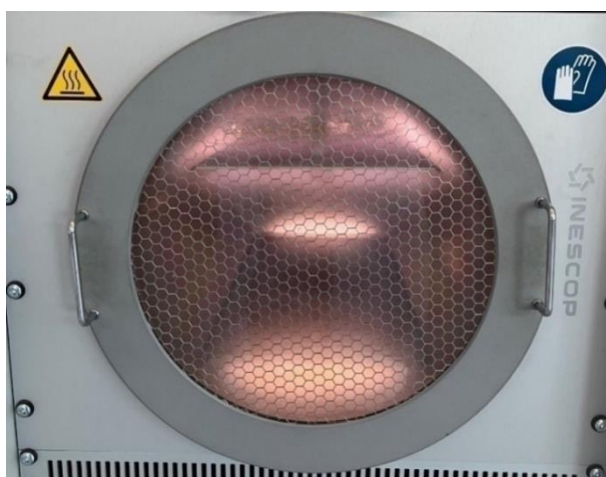


Figura 11. Luz emitida por el plasma de HMDSO durante el tratamiento.

El tratamiento se lleva a cabo realizando experimentos con todas las combinaciones posibles de los parámetros por optimizar:

- Potencias del 10% (30 W), 30% (90 W) y 50% (150 W).
- Tiempos de 3, 6 y 12 minutos.
- Presiones de trabajo de 0,1 0,2 y 0,3 mbar.

Es decir, se llevaron a cabo 27 tratamientos con combinaciones de los parámetros mencionados anteriormente, tratando 81 probetas de serraje de dimensiones 75x110 mm, mostradas en la Figura 12.



*Figura 12. Probetas de serraje.*

#### **4.3.2. Caracterización fisicoquímica y funcional.**

Las técnicas empleadas para evaluar las propiedades fisicoquímicas y funcionales del material estudiado comprenden la Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR-ATR), el análisis de la composición elemental, la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), la Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X (XPS), la determinación del Ángulo de Contacto Dinámico del Agua (DWCA), la medición del color, el grado de repelencia y el ensayo de rociado.

##### **4.3.2.1. Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-ATR).**

La Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica no destructiva utilizada para estudiar la composición química de los materiales. Esta técnica de caracterización está basada en el principio de la transformada de Fourier, una herramienta matemática que permite convertir un espectro entre el dominio del tiempo y el dominio de la frecuencia.

Las ondas electromagnéticas existen en un amplio rango de frecuencias, conocidas como espectro electromagnético. En este caso, se trabaja en la región del infrarrojo medio ( $4000\text{ cm}^{-1} < \lambda < 400\text{ cm}^{-1}$ ) (Bellisola & Sorio, 2012). Cuando la radiación infrarroja incide sobre un material, es capaz de provocar cambios en los estados vibracionales de las

moléculas constituyentes de la misma. Los diversos enlaces de una molécula vibran con energías diferentes y, por lo tanto, cada tipo de enlace químico presenta unas oscilaciones moleculares características, que se reflejan en el espectro infrarrojo como bandas de absorción. La posición e intensidad de cada una de estas bandas contribuye al espectro total, lo que crea una identificación característica de cada molécula. De este modo, el resultado que se obtiene de un análisis de infrarrojo está dado por un espectro, encontrándose en el eje de abscisas la intensidad de la radiación infrarroja en número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) y en el eje de ordenadas la intensidad de la radiación absorbida.

Asimismo, la obtención de espectros IR se puede llevar a cabo a través de diferentes técnicas de medida, como es el caso de la reflectancia total atenuada (ATR). En este modo de muestreo, empleado en el estudio realizado, la muestra se sujeta firmemente contra un cristal con un índice de refracción alto, generalmente de diamante, zinc o germanio (Barbeş et al., 2013). El haz de infrarrojo proyectado contra el cristal se refleja en la cara interna, creando una onda evanescente que penetra en la muestra. Una porción de la energía de esta onda se disipa al ser absorbida por la muestra, mientras que la radiación reflejada que contiene la información química es dirigida hacia un detector. En la Figura 13 (Ausili et al., 2015) se puede observar una representación esquemática del proceso descrito, mientras que en la Figura 14 se muestra el equipo empleado para ello, concretamente el modelo Cary 660-IR fabricado por VARIAN.

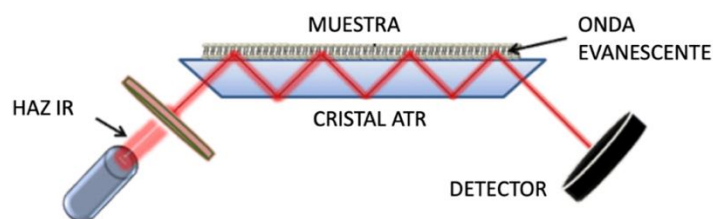


Figura 13. Representación esquemática de un sistema ATR-FTIR.



Figura 14. Espectrómetro utilizado para obtener el espectro infrarrojo de las muestras.

En definitiva, este método es altamente versátil, permitiendo medir muestras líquidas y sólidas sin necesidad de una preparación exhaustiva de las mismas. Los espectros IR de los materiales se realizaron usando la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR) con 16 barridos a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . En este trabajo se utilizó un prisma de diamante y el ángulo de incidencia fue de 45 grados. El interés en esta técnica reside en que permite medir con precisión la cantidad de luz absorbida por una muestra, creando una huella espectral única para cada material. Con ello, se pretende observar la estructura de las muestras antes y después del tratamiento con plasma de baja presión, de modo que sea posible identificar si se produce una deposición de nuevos compuestos químicos sobre la superficie.

#### **4.3.2.2. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).**

La Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) es una técnica de análisis cualitativa y cuantitativa que se utiliza para determinar la composición química y la estructura electrónica superficial de los materiales.

En términos generales, la técnica de XPS funciona de la siguiente manera: un haz de rayos X de alta energía se dirige hacia la muestra que se quiere analizar, generando la emisión de electrones de la superficie de la muestra. Estos electrones tienen energías específicas que dependen de la composición química y la estructura electrónica de los átomos de la muestra. Los electrones emitidos son recogidos por un detector que mide su energía y su número, lo que permite generar un espectro de energía de los electrones emitidos. A partir de este espectro, se puede obtener información sobre la composición química de la muestra, la distribución de los átomos, la valencia de los electrones y la densidad de estados electrónicos. Por lo tanto, la técnica de XPS es muy útil para determinar la composición química de la superficie de los materiales, la naturaleza de los enlaces químicos presentes, la presencia de impurezas o contaminantes, la estructura de capas de óxido o la presencia de enlaces de hidrógeno en las superficies.

De este modo, el uso de esta técnica permite conocer la composición química de la superficie sin tratar y del recubrimiento polimérico de siloxano obtenido por plasma de baja presión desarrollado en este trabajo. Este análisis ha sido realizado por los Servicios Técnicos de Investigación (SSTTI) de la Universidad de Alicante (UA) empleando el equipo mostrado en la Figura 15 (Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X. Servicios Técnicos de Investigación, s. f.), un espectrómetro K-Alpha de Thermo-Scientific con un tamaño de

haz de menos de 300 $\mu$ m. Todos los datos de XPS fueron recopilados utilizando radiación Al-K (1486,6 eV) monocromatizada por un monocromador de cristal doble y procesados con el software Advantage.



*Figura 15. Equipo empleado para el análisis XPS.*

#### **4.3.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).**

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) es una técnica analítica que permite la caracterización morfológica, estructural y de composición de superficies de materiales orgánicos e inorgánicos. Esta es capaz de revelar detalles inaccesibles para la microscopía óptica, puesto que en lugar de un haz de luz se emplea un haz de electrones.

El microscopio electrónico es un instrumento capaz de ofrecer un variado rango de información procedente de la superficie de una muestra. Su funcionamiento se basa en la emisión de un barrido de haz de electrones sobre un área del tamaño deseado de la muestra, los cuales interactúan con la misma produciendo diferentes tipos de señales, tales como electrones secundarios, retrodispersados o rayos X. Finalmente, estas señales son recogidas por detectores e interpretadas para dar lugar a imágenes tridimensionales de alta definición. Estas imágenes permiten obtener información acerca de la textura o topografía más superficial. Además, el rango de tamaños observables mediante el SEM (entre unos pocos milímetros y unos pocos nanómetros) hace que sea un instrumento adecuado para el estudio de la estructura y ultraestructura de una muestra. Este análisis ha sido realizado presencialmente en las instalaciones de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV) empleando el modelo ULTRA 55 provisto por Zeiss, equipo mostrado en la Figura 16.

Con el uso de esta técnica aplicada al trabajo realizado es posible observar y caracterizar, mediante contraste topográfico y composicional, las muestras sin tratar y tratadas mediante el plasma de baja presión.



Figura 16. Equipo empleado para el análisis SEM.

#### 4.3.2.4. Ángulo de contacto dinámico.

Uno de los parámetros más importantes empleado para definir la mojabilidad de una superficie sólida por acción de un líquido es el ángulo de contacto, que representa la capacidad de un líquido para extenderse sobre una superficie sólida o para formar una gota esférica sobre ella. Este ángulo se forma debido a las fuerzas intermoleculares que actúan en la interfaz entre el líquido y el sólido.

Geométricamente, se puede definir como el ángulo formado por un líquido en el límite con las tres fases, donde estado líquido, vapor y sólido coinciden (Figura 17). En una superficie plana, lisa y químicamente homogénea, el ángulo de contacto ( $\theta$ ) viene dado por la ecuación de Young (Ortiz et al., 2021):

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1)$$

donde  $\gamma_{SV}$  representa la tensión superficial sólido-vapor,  $\gamma_{SL}$  sólido-líquido y  $\gamma_{LV}$  líquido-vapor.



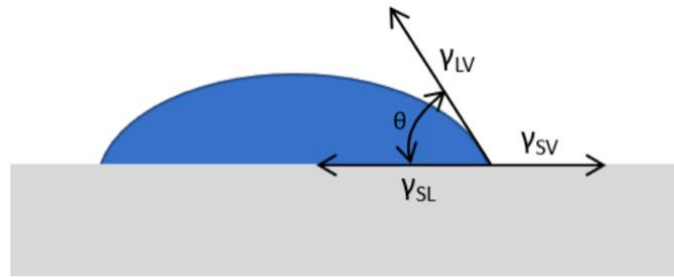


Figura 17. Ángulo de contacto de un líquido en contacto con la superficie de un sustrato.

El ángulo de contacto estático se utiliza a menudo para estimar la hidrofobicidad o hidrofiliidad de las superficies. Cuando la tensión superficial del líquido en contacto con el sólido es baja, el líquido se expande sobre la superficie, dando lugar a ángulos de contacto bajos, mientras que, para valores altos, se mantiene la gota. Si la medición se realiza con agua, cuando el ángulo de contacto es inferior a  $90^\circ$ , se dice que el líquido moja la superficie (hidrofílica), siendo ángulo cero el que representa mojado completo. Por otro lado, si el valor es superior a  $90^\circ$ , el líquido no moja la superficie (hidrofóbica), comportamiento representado en la Figura 18 (Lauren, 2022). Sin embargo, el ángulo de contacto estático normalmente no puede considerarse el ángulo de contacto más estable en una superficie determinada, por lo que para la caracterización de las muestras tratadas en este trabajo se realiza la medición del ángulo de contacto dinámico.

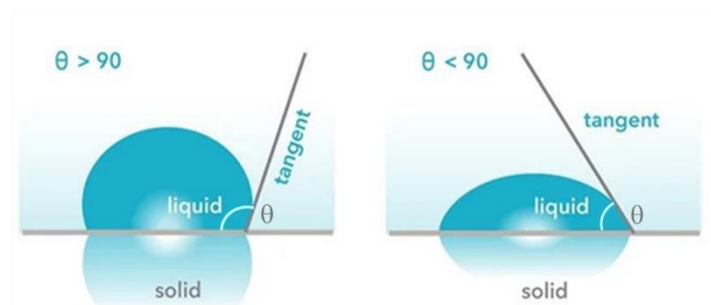
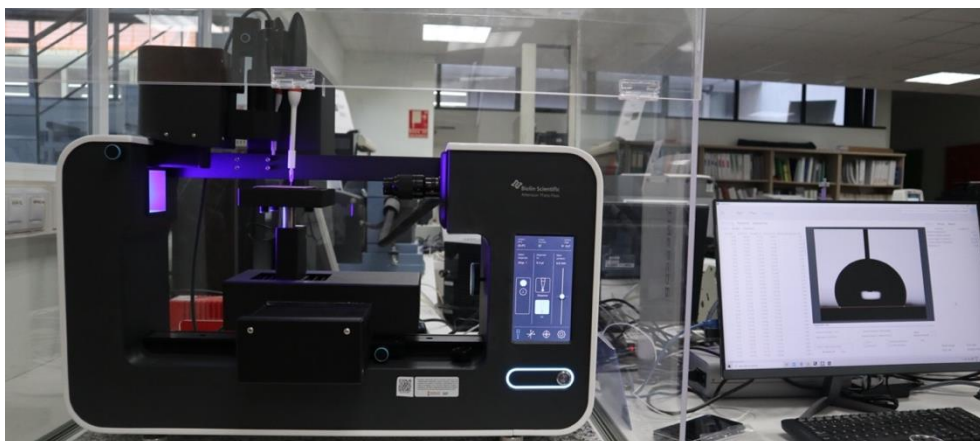


Figura 18. Ángulos de contacto estáticos.

Los ángulos de contacto dinámicos describen las interacciones entre el sustrato sólido y un líquido durante el aumento (ángulo de avance) y la disminución (ángulo de retroceso) del volumen de la gota depositada. Estos indican el máximo y mínimo valor que el ángulo de contacto estático podría tener sobre la superficie. Además, se calcula el ángulo de histéresis como diferencia entre ambos, obteniendo mayor hidrofobicidad de las muestras cuanto menor sea dicho valor.

Para obtener dichos ángulos de contacto dinámicos se emplea el tensiómetro Attention Theta Flow (Biolin Scientific Oy, Espoo, Finlandia), mostrado en la Figura 19. La realización del ensayo se basa en la deposición de tres gotas de agua destilada sobre la superficie de la muestra a través de un dispensador de aguja, midiendo el ángulo formado entre el sólido y la tangente a la superficie de la muestra mientras se graban los datos. Primero se forma una pequeña gota y se coloca sobre la superficie, acercando la aguja y aumentando el volumen gradualmente. Así se obtiene el ángulo de contacto de avance. El ángulo de retroceso se mide de igual manera, pero disminuyendo el volumen de la gota. Finalmente, los valores del ángulo de contacto de avance, retroceso e histéresis son calculados a través del método polinomial de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 19403-6:2021 (AENOR, 2021).



*Figura 19. Tensiómetro empleado para medir los ángulos de contacto dinámicos.*

En este estudio, las mediciones del ángulo de contacto se utilizan para evaluar la eficiencia del tratamiento con plasma, así como el proceso de recubrimiento hidrofóbico que se produce sobre las muestras. De este modo, es posible conocer el grado de mojabilidad de la superficie del sustrato tras el tratamiento.

#### **4.3.2.5. Ensayo de medición del color.**

El método para la correcta medición del color del cuero acabado queda definido en la norma UNE-EN ISO 22700:2020 (AENOR, 2020). El ensayo se basa en la representación numérica del color de una probeta obtenida mediante el uso de un aparato de medición del color en forma de valores triestímulos, coordenadas de color o respuesta espectral de los espectros UV visibles y cercanos.



Para comparar dos colores, tres cantidades definen que sean idénticos. Estos tres valores, según lo determinado por la CIE (Comisión Internacional de la Iluminación), se llaman valores triestímulos. Los colorímetros ofrecen diferentes sistemas de color para medir la cromaticidad absoluta y las diferencias de color. Entre ellos, destaca el sistema de color  $L^*a^*b^*$ , donde  $L^*$  se corresponde con la variable luminosidad y  $a^*$  y  $b^*$  son las coordenadas cartesianas de cromaticidad.

La caracterización de las muestras, tras realizar la calibración del equipo para obtener resultados más precisos y exactos, empieza con la toma de medidas. El dispositivo empleado se muestra en la Figura 20 y consiste en el colorímetro CR-400 provisto por Konica Minolta, que realiza mediciones de color basándose en los colores presentes en la luz reflejada por la muestra. Además, al tratarse de un ensayo no destructivo, se puede emplear toda la muestra como probeta.

Como resultado del ensayo se obtienen las tres coordenadas absolutas CIELAB  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  en el centro de la muestra. De este modo, empleando un método de cálculo desarrollada por INESCOP, se obtiene como resultado final la diferencia de color total ( $\Delta E$ ) entre la probeta de referencia sin tratar y las probetas tras el tratamiento por plasma de baja presión. El nivel de diferencia obtenido se evalúa con respecto a un nivel aceptable para  $\Delta E \leq 2,5$ , establecido por el laboratorio de materiales avanzados de INESCOP en base a su experiencia.



Figura 20. Colorímetro empleado para obtener los valores triestímulo  $L^*a^*b^*$ .

#### 4.3.2.6. Ensayo del grado de repelencia a disoluciones acuosas.

La norma ISO 23232:2009 (AENOR, 2009), conocida como test de repelencia a disoluciones acuosas, proporciona un índice aproximado del efecto producido por disoluciones acuosas en las características repelentes a líquidos del sustrato. Por lo general, cuanto mayor sea este número del grado de repelencia, mejor es la resistencia al mojado.

Para realizar el ensayo, en primer lugar, se colocan sobre la superficie de la muestra gotas (0,05 mL) de disoluciones estándar agua/isopropilo con distintas tensiones superficiales. La concentración de dichas disoluciones se muestra en la Tabla 2, empezando por depositar la de menor contenido en alcohol. A continuación, se observa la absorción y ángulo de contacto durante  $10 \pm 2$  s, asignando una letra de acuerdo con la similitud mostrada en la Figura 21 (AENOR, 2009) para el comportamiento de cada gota. Finalmente, se sigue el procedimiento hasta que una de las disoluciones muestre una absorción total pasado el tiempo de ensayo, es decir, hasta que obtenga un índice de repelencia D.

Tabla 2. Disoluciones empleadas en el ensayo de repelencia a disoluciones acuosas.

Disolución acuosa número del grado de repelencia	Composición agua/alcohol en volumen	Tensión superficial a 25 °C (N/m)
0	100:0	-
1	98:2	$5,9 \cdot 10^{-6}$
2	95:5	$5,0 \cdot 10^{-6}$
3	90:10	$4,2 \cdot 10^{-6}$
4	80:20	$3,3 \cdot 10^{-6}$
5	70:30	$2,8 \cdot 10^{-6}$
6	60:40	$2,5 \cdot 10^{-6}$
7	50:50	$2,4 \cdot 10^{-6}$
8	40:60	$2,4 \cdot 10^{-6}$

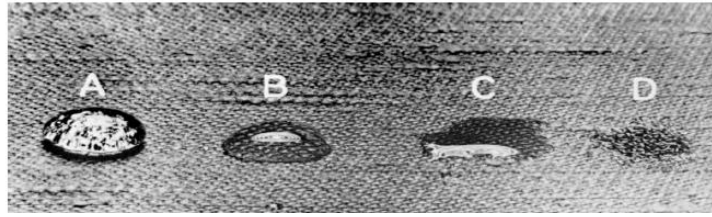


Figura 21. Escala para asignar el grado de repelencia.

Siendo:

- Grado A: gota clara y redondeada.
- Grado B: gota redondeada con absorción parcial.
- Grado C: absorción aparente y/o humectación total.
- Grado D: humectación total de la superficie.

Al realizar la prueba, las gotas con una tensión superficial mayor que la de la muestra permanecen sobre la superficie, mientras que las gotas con una tensión superficial menor se infiltran inmediatamente. La aplicación de gotas con tensión superficial decreciente (aumento de la concentración de isopropilo) permite clasificar las muestras en las diferentes categorías mostradas en la Figura 21 para evaluar su hidrofobicidad tras el tratamiento, mayor en aquellas cuyo grado de repelencia es superior.

#### 4.3.2.7. Ensayo de rociado.

El ensayo para la determinación de la repelencia al agua del cuero, comúnmente conocido como ensayo de rociado, se establece en la norma UNE-EN ISO 17231:2017 (AENOR, 2017). Este se emplea para determinar la resistencia al mojado superficial, siendo aplicable a cualquier cuero destinado a la confección de prendas de vestir.

El ensayo está basado en el índice de rociado, una medida de la resistencia de la superficie del cuero al mojado. Cuanto mayor sea el índice de rociado, mayor será la resistencia del material al mojado superficial. Para determinar este parámetro se emplea el dispositivo de rociado mostrado en la Figura 22. Inicialmente, se sujeta la probeta firmemente sobre el soporte inclinado  $45^{\circ}$ , de forma que el centro quede a una distancia específica bajo la boquilla del rociado y la superficie que va a quedar expuesta durante el uso esté hacia arriba. A continuación, se vierten 250 mL de agua destilada sobre la probeta e inmediatamente tras el rociado se retira, dando dos golpes sobre un objeto sólido.

Finalmente, se determina el índice de rociado comparando el aspecto de la probeta con los patrones proporcionados en la norma, mostrados en la Figura 23 (AENOR, 2017).



Figura 22. Equipo utilizado para realizar el ensayo de rociado.

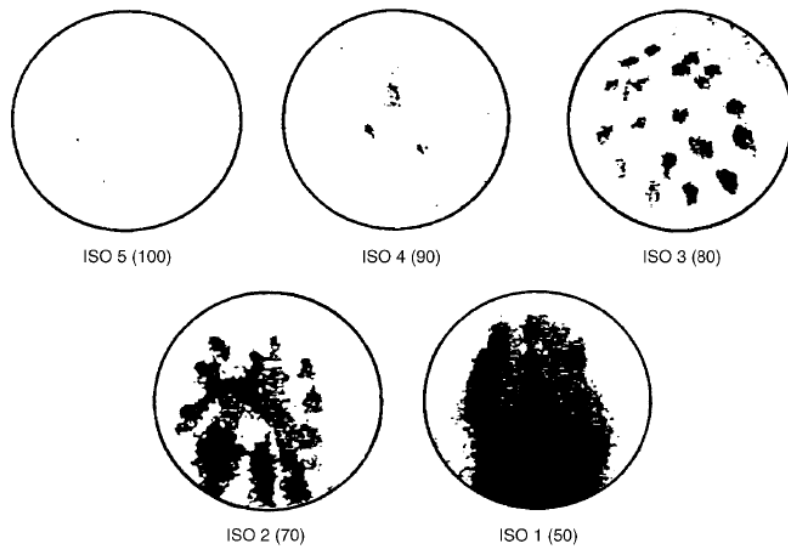


Figura 23. Escala ISO para el índice de rociado basada en la escala fotográfica de American Association of Textile Chemist and Colorists (AATCC).

La escala descriptiva empleada para determinar el índice queda definida por:

- Índice ISO 1: mojado de toda la superficie rociada.
- Índice ISO 2: mojado de la mitad de la superficie rociada, presentado por un conjunto de zonas mojadas separadas, pero con puntos de contacto entre ellas.
- Índice ISO 3: mojado de la superficie presentado como zonas separadas.
- Índice ISO 4: no se produce mojado, pero quedan pequeñas gotas adheridas a la superficie rociada.
- Índice ISO 5: no se produce mojado ni hay gotas adheridas en la superficie.

Además, se pesa la probeta antes y después del ensayo, con lo que se obtiene la cantidad de agua absorbida y el porcentaje de esta según las siguientes ecuaciones:

$$m_w = m_f - m_o \quad (2)$$

$$w = \frac{m_f - m_o}{m_o} \cdot 100 \quad (3)$$

Siendo:

- $m_o$ : peso de la probeta (g)
- $m_f$ : peso de la probeta tras el ensayo (g)
- $m_w$ : cantidad de agua absorbida (g)
- $w$ : porcentaje de agua absorbida

En el trabajo realizado, el ensayo de rociado es aquel que proporciona una mayor información sobre la hidrofobicidad adquirida por las muestras tras el tratamiento. Además, se emplea como variable dependiente en el estudio estadístico realizado para la optimización de los parámetros de trabajo, explicado en el siguiente apartado.

#### **4.4. Planteamiento de la optimización de parámetros.**

A la hora de buscar las condiciones óptimas de tratamiento con plasma entran en juego un elevado número de parámetros. Por ello, en lugar de realizar una experimentación tradicional, modificando uno de los parámetros y manteniendo fijo el resto, se trabaja con un diseño estadístico de experimentos a través de un análisis de la varianza multifactorial.

El análisis de varianza (ANOVA) es una técnica estadística que se utiliza para determinar si existen diferencias significativas entre los grupos o tratamientos en una variable de interés. Cuando se pretende comparar tres o más muestras, se recurre al análisis de la varianza multifactorial, procedimiento que describe el impacto de dos o más factores categóricos  $X_i$  sobre la variable dependiente de interés  $Y$  (Batanero & Díaz Batanero, 2008). En el caso del estudio realizado, los factores categóricos vienen dados por la presión, potencia y tiempo, siendo la variable dependiente el porcentaje de agua absorbida, ya que es el valor más representativo de la hidrofugacidad obtenida por el material.

*Tabla 3. Niveles de los factores del proceso por optimizar.*

<b>Factores por optimizar</b>	
Tiempo de exposición (min)	3 – 6 – 12
Potencia del generador (%)	10 – 30 – 50
Presión de trabajo (mbar)	0,1 – 0,2 – 0,3

Para realizar el análisis estadístico mencionado se ha utilizado el software STATGRAPHICS Centurion 18, concretamente el asistente de diseño de experimentos (DDE), cuya ventana principal se muestra en la Figura 24. Con este es posible analizar la influencia de varios factores, mostrados en la Tabla 3, y sus interacciones en los resultados de un diseño experimental a través de un ANOVA multifactorial, así como obtener la combinación de los parámetros que proporciona los mejores resultados.

La creación del diseño realizado consta de los siguientes pasos:

1. Definir respuestas. Se selecciona la variable dependiente o respuesta que se va a medir en el experimento, así como sus unidades y el objetivo, en este caso minimizar el porcentaje de agua absorbida por las muestras.
2. Definir factores experimentales. Se definen los factores y los niveles que se van a incluir en el diseño experimental. Los factores son las variables independientes que se están estudiando en el experimento (presión, potencia y tiempo de aplicación de plasma), y los niveles son los valores que se asignan a cada factor.

3. Seleccionar modelo. El modelo escogido depende del número de niveles del factor experimental. En este caso se escoge el diseño factorial completo, donde se consideran todos los posibles niveles de cada factor y todas las combinaciones posibles de niveles de los diferentes factores. En este trabajo se desea estudiar el efecto de tres factores con tres niveles cada uno, de modo que se tendrán 27 combinaciones posibles de niveles de los factores que darán lugar a 27 ensayos del experimento.
4. Generación del diseño experimental. Una vez especificados los factores y sus niveles, así como el modelo, el asistente utiliza algoritmos específicos para generar un diseño experimental, de modo que se minimice la variabilidad y se maximice la información obtenida con los experimentos que se han de realizar. Es decir, este diseño indica cómo se han de realizar los ensayos, especificando en este caso las 27 combinaciones de los factores que se van a estudiar y el orden en que se han de realizar los ensayos en el laboratorio.
5. Evaluación y ejecución del diseño. Se muestra una hoja de trabajo donde aparece el diseño experimental creado en el paso anterior. De este modo, se llevan a cabo los experimentos en el orden aleatorio proporcionado, midiendo en este caso el porcentaje de agua absorbida y añadiendo los resultados obtenidos al archivo de diseño generado previamente, de manera similar a un archivo Excel.
6. Análisis de los resultados. El programa inicia el análisis de los resultados experimentales obtenidos a través de un ANOVA multifactorial. Para ello, determina la contribución de cada factor al efecto observado sobre la respuesta medida, así como la interacción entre factores, que hace referencia al efecto que tienen juntos en la respuesta que no se puede atribuir solo a uno de ellos. Para realizar estos cálculos, al tratarse de un modelo con factores interrelacionados que pueden interactuar entre sí, se utiliza la Suma de Cuadrados tipo III (Statgraphics Technologies, 2006), que es una medida de la variabilidad que evalúa la contribución de un factor después de controlar el resto. Además, se realizan comparaciones de los resultados con un nivel de significación global predefinido de  $\alpha = 0,05$  (Leenen, 2012). Esto significa que el valor de probabilidad (P) debe ser inferior a 0,05 para que los factores y las combinaciones de factores estudiadas se consideren estadísticamente significativos en relación con la variable dependiente.

7. Optimización de la respuesta. Una vez el modelo estadístico ha sido evaluado, se utiliza la información obtenida en el análisis de resultados para optimizar la respuesta del proceso. Es decir, se obtiene la combinación de los factores que minimiza la respuesta a través de algoritmos de programación lineal, verificando el resultado obtenido para asegurarse de que es factible y que cumple con las restricciones impuestas.

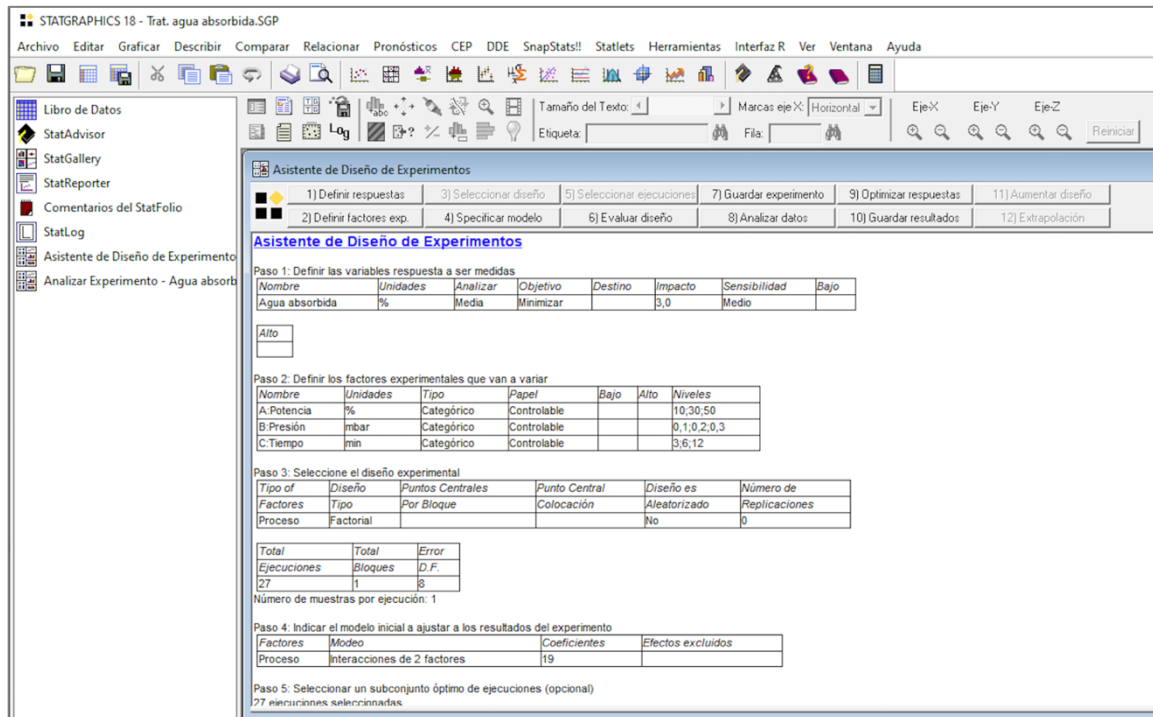


Figura 24. Ventana principal del Asistente DDE.

En definitiva, se trata de aplicar un modelo matemático y estadístico que permita planificar la secuencia de experimentación, minimizando así el número de ensayos a realizar y la influencia del error experimental. Con el uso del asistente de diseño de experimentos se analizan los resultados por el procedimiento ANOVA multifactorial, obteniendo conclusiones sobre los efectos simples de cada factor y las interacciones entre estos, garantizando la obtención de los parámetros óptimos del proceso de tratamiento de recubrimiento por plasma de baja presión.



## 5. Resultados y discusión.

Para estudiar los efectos del tratamiento por plasma se analiza la superficie de las probetas antes y después del recubrimiento obtenido con la combinación óptima de los parámetros analizados. A lo largo de esta sección se van a describir con precisión los resultados experimentales obtenidos durante la realización del trabajo, así como su interpretación y las conclusiones experimentales que pueden obtenerse.

### 5.1. Optimización de parámetros.

Tras realizar los tratamientos de recubrimiento con HMDSO por triplicado siguiendo el diseño experimental creado, las probetas se han sometido al ensayo de rociado para conocer el porcentaje de agua absorbida. En la Tabla 4 se presentan los resultados obtenidos tras el tratamiento por plasma de baja presión para cada una de las muestras, siendo el índice de rociado y el promedio de agua absorbida los valores experimentales obtenidos en los ensayos realizados.

*Tabla 4. Resultados del ensayo de rociado introducidos en el software STATGRAPHICS.*

Muestra	Potencia (%)	Presión (mbar)	Tiempo (min)	Índice rociado	Promedio agua absorbida (%)
BLANCO	-	-	-	2	23,30 ± 1,16
1	10	0,1	3	3	3,17 ± 0,26
2	10	0,1	6	4	2,77 ± 0,14
3	10	0,1	12	4	1,70 ± 0,19
4	10	0,2	3	3	5,34 ± 0,27
5	10	0,2	6	3	2,11 ± 0,11
6	10	0,2	12	3	2,76 ± 0,14
7	10	0,3	3	3	2,27 ± 0,11
8	10	0,3	6	4	2,46 ± 0,12
9	10	0,3	12	3	3,19 ± 0,16
10	30	0,1	3	4	1,98 ± 0,20
11	30	0,1	6	4	1,39 ± 0,17
12	30	0,1	12	5	0,95 ± 0,11

13	30	0,2	3	3	2,48 ± 0,19
14	30	0,2	6	4	3,46 ± 0,27
15	30	0,2	12	4	2,55 ± 0,15
16	30	0,3	3	4	2,49 ± 0,18
17	30	0,3	6	4	1,92 ± 0,20
18	30	0,3	12	4	0,76 ± 0,14
19	50	0,1	3	4	1,66 ± 0,18
20	50	0,1	6	5	0,94 ± 0,15
21	50	0,1	12	5	1,27 ± 0,16
22	50	0,2	3	5	1,07 ± 0,15
23	50	0,2	6	4	1,28 ± 0,26
24	50	0,2	12	5	0,66 ± 0,13
25	50	0,3	3	4	1,54 ± 0,20
26	50	0,3	6	5	1,99 ± 0,15
27	50	0,3	12	5	1,57 ± 0,18

Al introducir el agua absorbida para cada combinación de parámetros en el software STATGRAPHICS, este ha realizado el análisis ANOVA multifactorial con el objetivo de determinar qué factores y combinaciones de factores tienen un efecto significativo en la respuesta del proceso. Tras analizar el experimento los resultados obtenidos se despliegan gráficamente de varias maneras, incluyendo una tabla ANOVA multifactorial (Figura 25) y una gráfica ANOVA multifactorial (Figura 26), dos herramientas complementarias en el análisis estadístico. Además, se incluye un gráfico de códigos de nivel para cada factor estudiado (Figuras 27-29).

Análisis de Varianza para Agua absorbida - Suma de Cuadrados Tipo III					
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
<b>EFFECTOS PRINCIPALES</b>					
A:Potencia	10,6369	2	5,31847	7,03	0,0173
B:Presión	1,9521	2	0,976051	1,29	0,3267
C:Tiempo	2,42371	2	1,21185	1,60	0,2598
<b>INTERACCIONES</b>					
AB	3,35836	4	0,83959	1,11	0,4150
AC	1,61161	4	0,402903	0,53	0,7159
BC	0,630413	4	0,157603	0,21	0,9266
RESIDUOS	6,04871	8	0,756089		
TOTAL (CORREGIDO)	26,6618	26			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

Figura 25. Tabla ANOVA multifactorial obtenida.

En la tabla ANOVA mostrada en la Figura 25, el significado de cada uno de los términos mostrados es el siguiente:

- Suma de cuadrados: suma de las desviaciones al cuadrado de cada observación con respecto a la media global que mide la variación total en los datos.
- GL: grados de libertad asociados a cada suma de cuadrados. Indica el número de elementos independientes en la suma de cuadrados y se calcula como la diferencia entre los grados de libertad totales y los grados de libertad del factor.
- Cuadrado medio o media cuadrática: suma de cuadrados dividida entre su grado de libertad.
- Razón-F: se utiliza para evaluar la significancia de los efectos principales y las interacciones de los factores. Se calcula dividiendo la media cuadrática de cada efecto por la media cuadrática del residuo o error. Cuanto mayor sea el valor de la Razón-F, mayor será la significancia del factor en los resultados.
- Valor-P: indica la probabilidad de que los resultados observados en el experimento se deban al azar en lugar de a los efectos de los factores. El valor-P se obtiene a partir de una distribución F con los grados de libertad del numerador y del denominador. Si el Valor-P es menor que 0,05 se considera significativo y sugiere que los efectos observados no son resultado del azar.

La tabla ANOVA descompone la variabilidad del parámetro estudiado en función de las contribuciones de la potencia, presión y tiempo de aplicación del plasma. Esta se utiliza para determinar si existen diferencias estadísticamente significativas entre los niveles de los factores experimentales estudiados (Walpole, 2012). Observando los resultados proporcionados por el software en la Figura 25, el único factor con diferencias significativas en sus niveles es la potencia, puesto que para el resto de los factores y combinación de estos el Valor-P es superior a 0,05. Igualmente, ninguno de los factores muestra una interacción significativa, es decir, el efecto de un factor no depende del nivel de otro factor. Esto indica que la probabilidad de que la diferencia observada en los resultados para los diferentes niveles de potencia estudiados sea debida al azar es baja, mientras que el nivel del resto de parámetros no influye notablemente en el porcentaje de agua absorbida por las muestras.

Para visualizar los resultados de manera más clara y efectiva, también se muestra en la Figura 26 el gráfico ANOVA multifactorial. Este representa las desviaciones escaladas de los tratamientos respecto a la media general, junto con los residuos del modelo. Los residuos representan la diferencia entre los valores observados de la variable de respuesta

y los valores esperados o ajustados por el modelo. De este modo, la escala es de tal manera que, si un factor no tiene efecto alguno, la variación observada gráficamente para ese factor, representada a lo largo de las líneas horizontales, debe de ser comparable a la amplitud de la representación de los residuos (Statgraphics Technologies, 2014). Comparando la variabilidad entre los efectos del tratamiento y los residuales, es fácil ver que solamente la potencia muestra diferencias de una magnitud mayor que la que podría atribuirse solamente a error experimental.

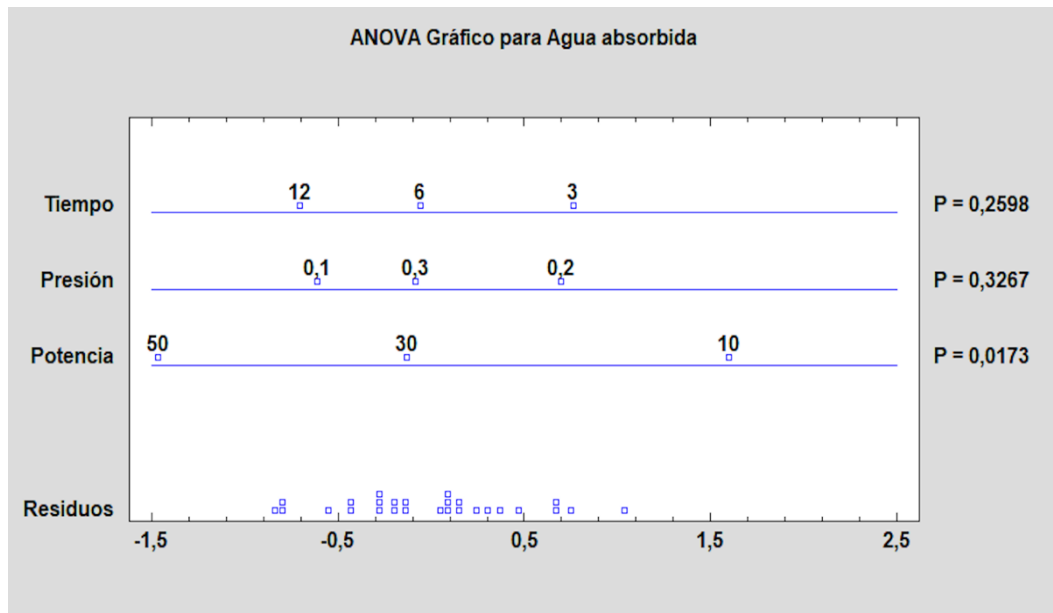


Figura 26. Gráfico ANOVA multifactorial.

Otro método para ilustrar los resultados del ANOVA se basa en el gráfico de dispersión por códigos de nivel. Este se emplea para analizar la relación entre la variable dependiente y cada uno de los factores considerados. En los gráficos de dispersión mostrados en las Figuras 27-29 se presenta cada uno de los factores considerando el efecto del resto sobre la variable dependiente, útil para detectar patrones o valores anómalos que en otras condiciones podrían pasar desapercibidos.

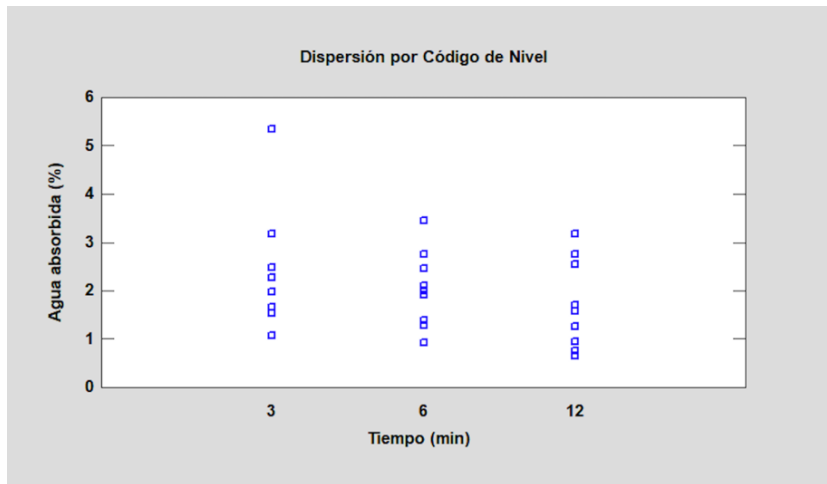


Figura 27. Gráfico de códigos de nivel para el factor tiempo.

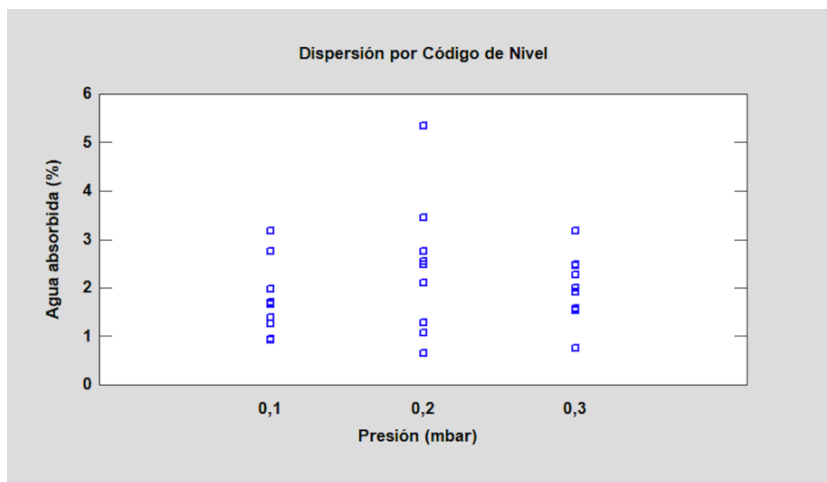


Figura 28. Gráfico de códigos de nivel para el factor presión.

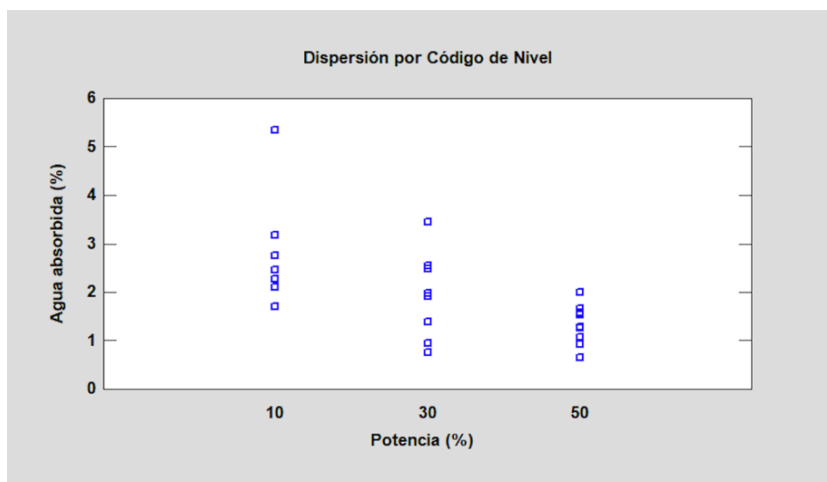


Figura 29. Gráfico de códigos de nivel para el factor potencia.

En el gráfico de dispersión para el factor del tiempo (Figura 27) es posible observar un dato irregular que se sale de la tendencia observada para un tiempo de tratamiento de tres minutos. Esto mismo sucede en el caso del gráfico para la presión (Figura 28) en el nivel de 0,2 mbar. Sin embargo, no se observa una diferencia notable en la variable dependiente para los tres niveles estudiados, la cual cosa sí sucede en el caso de la potencia, puesto que el porcentaje de agua absorbida presenta valores mayores en el caso de la potencia al 10% y menores para 30%, presentando una tendencia escalonada. En la Figura 29 es posible contemplar como el porcentaje de agua absorbida disminuye a medida que aumenta la potencia de tratamiento.

Finalmente, el paso de optimización de respuesta en el asistente de diseño de experimentos de STATGRAPHICS busca encontrar la mejor combinación de los factores experimentales que minimice la absorción de agua. Para ello, se utiliza un modelo estadístico generado a partir de los datos obtenidos en el diseño experimental previo. Como se muestra en la Figura 30, **la combinación de parámetros que genera un mejor resultado es la dada por un 30% de potencia, una presión de 0,1 mbar y un tiempo de aplicación de 12 minutos.** Aunque podría esperarse que una potencia mayor, como el 50%, brinde mejores resultados, el análisis de los resultados y los gráficos asociados revelan que la potencia del 30% muestra una diferencia significativa en comparación con otros niveles, mientras que el resto de los factores y combinaciones no muestran diferencias estadísticamente significativas. Al aumentar la potencia de aplicación del plasma las propiedades hidrofóbicas adquiridas por el cuero mejoran, sin embargo, a potencias mayores de la óptima, la efectividad del recubrimiento desarrollado sobre la superficie puede verse afectada debido a la fragmentación desmesurada de la molécula de HMDSO, llegando a eliminar los grupos funcionales hidrofóbicos que posee (Hegemann et al., 2002).

<u>Paso 9: Optimizar las respuestas</u>		
Valores de respuesta y Óptimo		
Respuesta	Optimizado	Predicción
Agua absorbida	si	0,761259

Factores establecidos y Óptimo	
Factor	Establecimiento
Potencia	30
Presión	0,1
Tiempo	12

Figura 30. Resultado de la optimización de parámetros.

Las muestras con los parámetros óptimos obtenidos han sido tratadas de nuevo con el objetivo de realizar una caracterización completa, detallada en los siguientes apartados. Del mismo modo, como se ha observado que el único factor que afecta considerablemente en los resultados obtenidos es la potencia, se han tratado probetas de cuero manteniendo la presión y el tiempo fijos (0,1 mbar y 12 min) variando la potencia (10%, 30% y 50%), de modo que sea posible estudiar el efecto de esta sobre los recubrimientos desarrollados y comprobar si realmente el valor obtenido es el óptimo. Además, las diferencias en los resultados para cada nivel de potencia no son grandes, lo que hace que en algunos casos se puedan obtener de forma individual valores comparables a los que se obtienen en promedio con la mejor de las condiciones operativas. En la Tabla 5 se muestra la nomenclatura que se va a emplear para cada muestra en los siguientes apartados y las condiciones del tratamiento realizado.

*Tabla 5. Nomenclatura empleada para las muestras de cuero tratadas.*

	Potencia (%)	Presión (mbar)	Tiempo (min)
M0	Sin tratar		
M1	10	0,1	12
M2	30	0,1	12
M3	50	0,1	12

## **5.2. Caracterización de las propiedades químicas.**

Se llevan a cabo diferentes análisis químicos para evaluar las propiedades superficiales de las muestras, más concretamente para determinar posibles modificaciones químicas en la composición del cuero después del tratamiento de recubrimiento. Estos resultados serán útiles para evaluar el recubrimiento y comprobar que se han obtenido las propiedades químicas superficiales deseadas.

Por un lado, en la Figura 31 se muestran los espectros infrarrojos obtenidos para las muestras de cuero tratadas con plasma y para el blanco sin tratar, así como las principales bandas y grupos funcionales del cuero y del recubrimiento de organosilicio desarrollado.

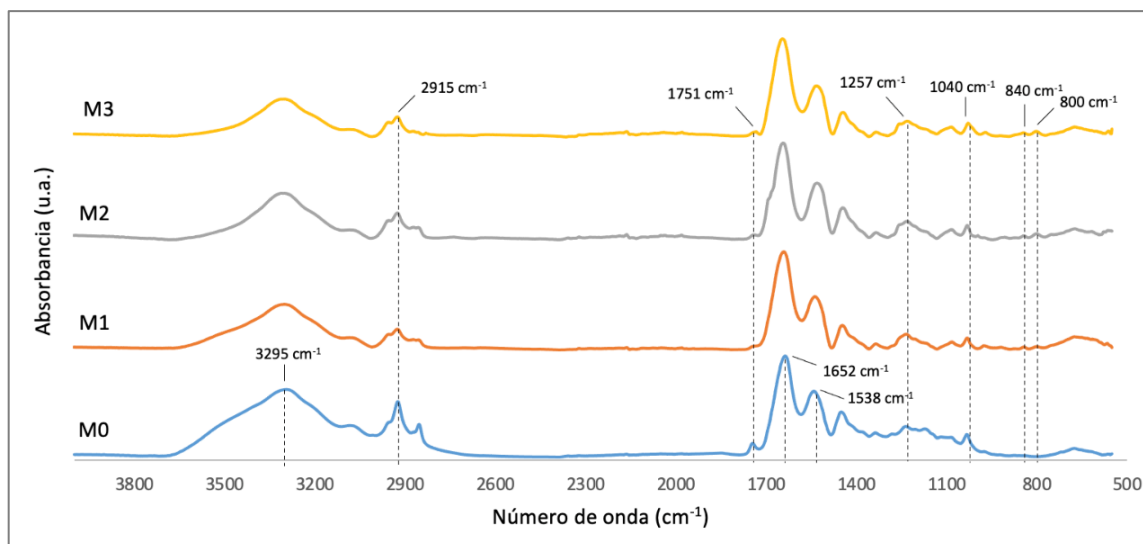


Figura 31. Espectros infrarrojos de las muestras tratadas y del blanco.

En cuanto a la muestra sin tratar M0, se observan picos de absorción agudos en diferentes regiones del espectro típicos de un cuero tipo serraje. En particular, se identifica un pico para un número de onda de  $1652\text{ cm}^{-1}$ , asociado al enlace C=O de la amida en la banda peptídica (Amida I), y picos en  $1538$  y  $1751\text{ cm}^{-1}$ , que se corresponden con el enlace N-H de la Amida II y el estiramiento C=O debido a los ésteres de ácidos grasos, respectivamente. Además, se encuentran bandas en torno a  $2915\text{ cm}^{-1}$  debidas a vibraciones de estiramiento  $-\text{CH}_x$ , bastante estables en la superficie del cuero. Por último, también se encuentra la banda correspondiente a la Amida A alrededor de  $3300\text{ cm}^{-1}$ , pico sensible a la fuerza de los enlaces de hidrógeno (You et al., 2016).

Por otro lado, en los espectros infrarrojos correspondientes a las muestras de cuero recubiertas con HMDSO a diferentes potencias, también es posible observar las bandas mencionadas características del cuero sin tratar, así como las bandas típicas del monómero de organosilicio depositado sobre la superficie (Launer & Arkles, 2013), detalladas a continuación con ayuda de la Figura 32. En esta se muestran los espectros obtenidos de manera superpuesta, de modo que se observe con más claridad la intensidad de las bandas obtenidas para cada muestra.



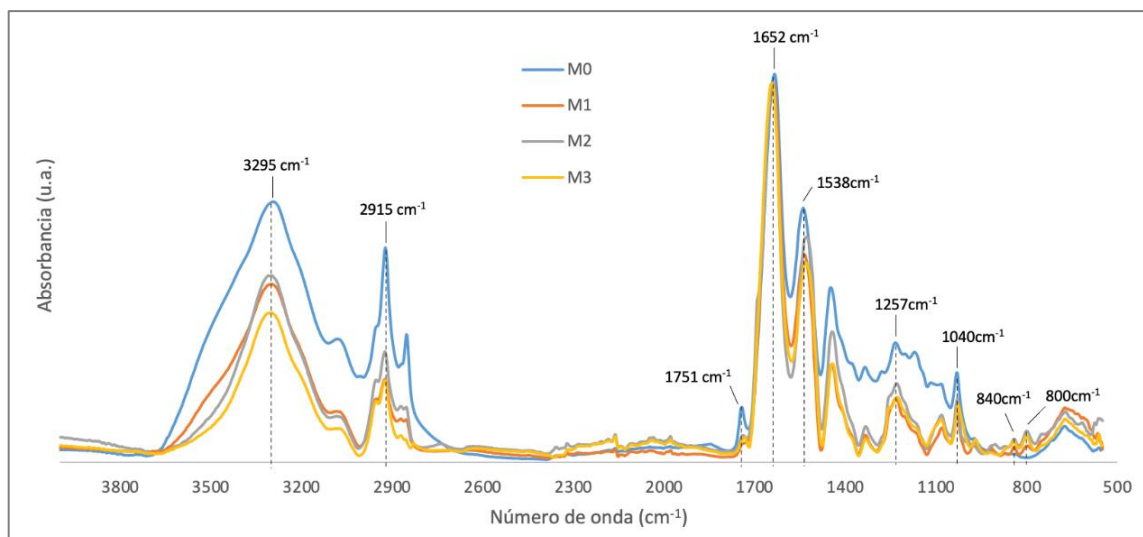


Figura 32. Espectros infrarrojos superpuestos de las muestras tratadas y del blanco.

Por ejemplo, las bandas a 800 y 840  $\text{cm}^{-1}$  se corresponden a la vibración de flexión fuera del plano de los enlaces Si-C y Si-(CH<sub>3</sub>), que empiezan a observarse en la muestra M1 y se distinguen los dos picos con claridad en la muestra M2. La banda a un número de onda de 1040  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces Si-O-Si, observando en la Figura 32 que el área del pico es menor tras aplicar la polimerización por plasma HMDSO. Esto se debe a que el HMDSO contiene grupos funcionales de silicona, que pueden reaccionar con los grupos funcionales presentes en la superficie del cuero, como los grupos hidroxilo, para dar lugar a la formación de enlaces Si-O-C. Además, el pico a 1257  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración simétrica de flexión Si-(CH<sub>3</sub>) ( $\delta_{\text{sy}}$ ) se observa con más intensidad en la muestra M2, correspondiente a la potencia de aplicación óptima, mientras que en las otras muestras es considerablemente más bajo (Kurosawa et al., 2006).

El análisis FTIR confirma que se ha formado la capa a base de polisiloxano en la superficie del cuero, obteniendo una disminución de la intensidad de la banda Si-O-Si en comparación con la muestra sin tratar. Además, se muestran las bandas correspondientes al enlace Si-C, que no están presentes en la muestra control M0. A pesar de esto, otros factores pueden influir en la interpretación del espectro, como la composición exacta de la muestra o las condiciones experimentales utilizadas para el análisis. A modo de resumen, en la Tabla 6 se indican los grupos funcionales identificados junto con su correspondiente número de onda.

Tabla 6. Resumen del número de onda de la banda de cada grupo funcional.

GRUPO FUNCIONAL	NÚMERO DE ONDA (cm <sup>-1</sup> )
Si-C	800
Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (γ)	840
Si-O-Si	1040
Si-(CH <sub>3</sub> ) (δ <sub>sy</sub> )	1257
N-H (Amida II)	1538
C=O (Amida I)	1652
C=O (Ésteres de ácidos grasos)	1751
-CH <sub>x</sub>	2915
Amida A	3295

De este modo, para confirmar la homogeneidad y presencia del recubrimiento sobre las muestras se recurre a otras técnicas complementarias como es el caso de la Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Los resultados obtenidos con la técnica XPS proporcionan la composición elemental de cada una de las muestras, mostrando en la Tabla 7 los porcentajes atómicos de cada elemento presente en la superficie de las muestras de cuero, entre ellos carbono (C), oxígeno (O), nitrógeno (N) y silicio (Si).

Tabla 7. Composición elemental de las muestras de cuero estudiadas.

Elemento (% at.)	Muestra de cuero			
	M0	M1	M2	M3
C	71,66	71,03	67,68	68,87
O	21,36	14,97	15,93	14,80
N	6,98	0,84	0,89	0,35
Si	0,00	13,17	15,51	15,98

Tras la deposición del monómero en las muestras de cuero es posible apreciar que se produce una disminución de todos los componentes en las muestras tratadas con HMDSO, excepto del silicio, que aumenta a medida que lo hace la potencia del tratamiento debido a la deposición del compuesto organosiliconado sobre la superficie del sustrato.

Cuando se produce la deposición del monómero sobre la superficie del cuero, se forma una capa delgada organosiliconada que cubre los grupos funcionales, reduciendo así la disponibilidad de estos para reaccionar con los gases del ambiente. Debido a esta capa protectora de silicona, la concentración de nitrógeno, oxígeno y carbono en la superficie del cuero disminuye, puesto que las especies químicas que contienen estos elementos tienen dificultades para penetrar a través de la capa de silicona y reaccionar con los grupos funcionales del cuero.

Esto se corrobora en las muestras M2 y M3, ya que el carbono sufre una ligera disminución de su concentración, pero se mantiene elevada debido a los enlaces orgánicos del monómero depositado, que confieren las propiedades de hidrofobicidad a la piel. Además, en la muestra M1 la potencia aplicada no es suficiente para inducir una fragmentación significativa de las moléculas de HMDSO (Hegemann et al., 2002). Como resultado, el porcentaje atómico de carbono sobre la superficie de la muestra permanece relativamente intacto.

Del mismo modo, para todas las muestras la cantidad de silicio en la superficie del cuero aumenta, ya que los grupos siloxano (-Si-O-Si-) se pueden unir a los grupos funcionales del cuero mediante enlaces covalentes (Kayaoglu et al., 2013). La formación de estos enlaces permite que la capa de silicona se adhiera firmemente a la superficie del cuero, lo que mejora la estabilidad y durabilidad del recubrimiento hidrofóbico.

En resumen, la capa hidrofóbica depositada sobre las muestras reduce la disponibilidad de los grupos funcionales de la superficie del cuero, reflejándose en una disminución de la concentración de nitrógeno, oxígeno y carbono. Al mismo tiempo, la presencia de los grupos siloxano (-Si-O-Si-) en la capa de silicona produce un aumento en la cantidad de silicio en la superficie del cuero. De este modo, se puede concluir que el tratamiento del cuero realizado con HMDSO sí crea una capa hidrofóbica sobre la superficie, corroborando los resultados FTIR descritos previamente.

### **5.3. Caracterización de las propiedades físicas.**

Además de las propiedades químicas de los recubrimientos desarrollados, también se han analizado las propiedades físicas. Es decir, se han analizado los cambios de color de las muestras tras el tratamiento, así como las posibles modificaciones superficiales y morfológicas.

Al tratar las muestras de cuero tipo serraje con el plasma se pueden producir modificaciones en el color que no se aprecien a simple vista. Para determinar si esto sucede, se miden las coordenadas CIELAB de color en la parte central de la muestra, mostrándose en la Tabla 8 los resultados obtenidos.

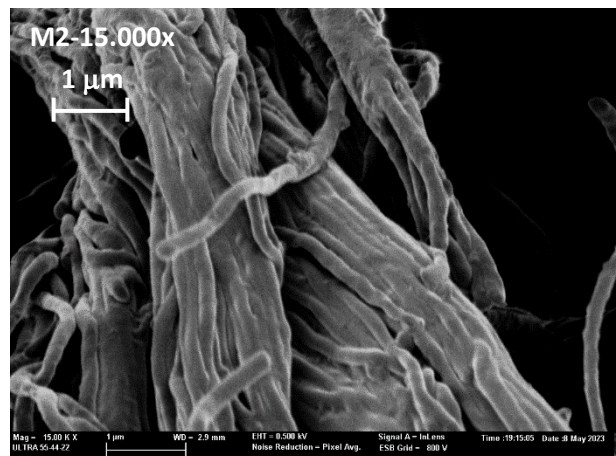
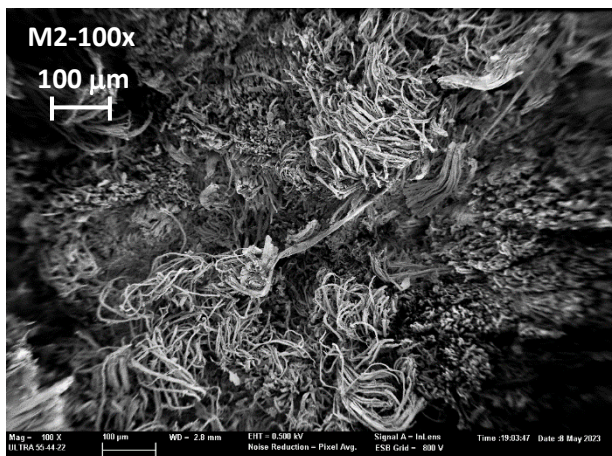
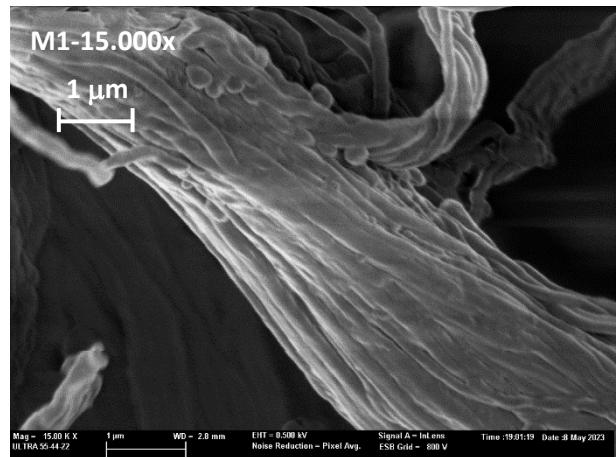
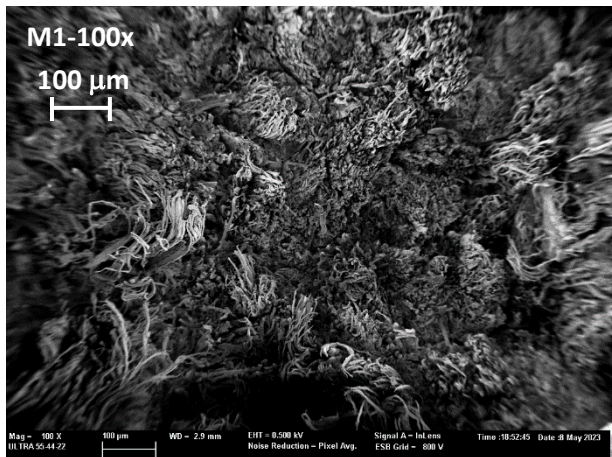
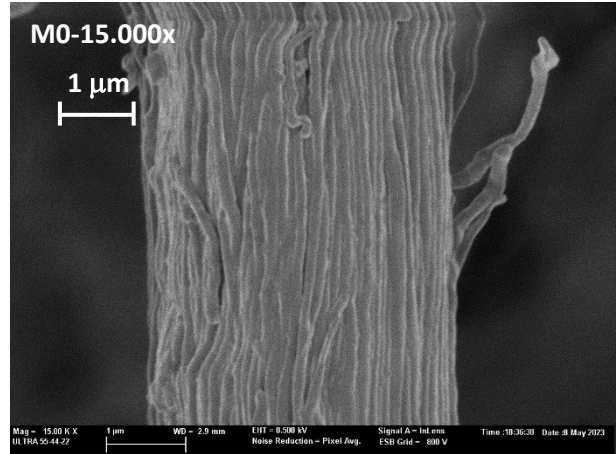
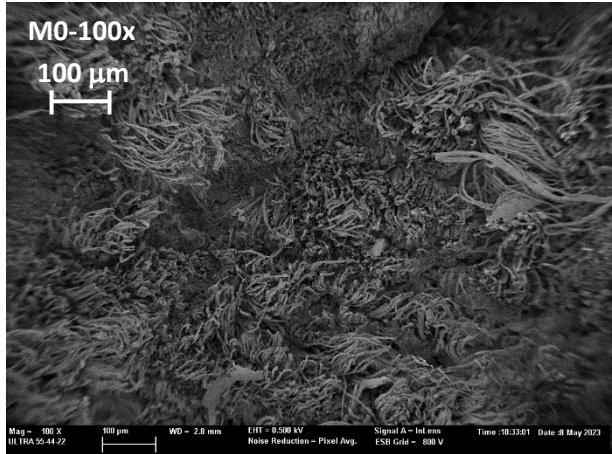
Tabla 8. Valor de los componentes CIELAB obtenidos y la diferencia de color total.

	M0	M1	M2	M3
L*	47,27	47,50	47,29	47,27
a*	14,67	13,62	13,35	13,83
b*	-6,33	-4,50	-3,41	-3,16
$\Delta E$	0,00	1,98	3,15	3,48

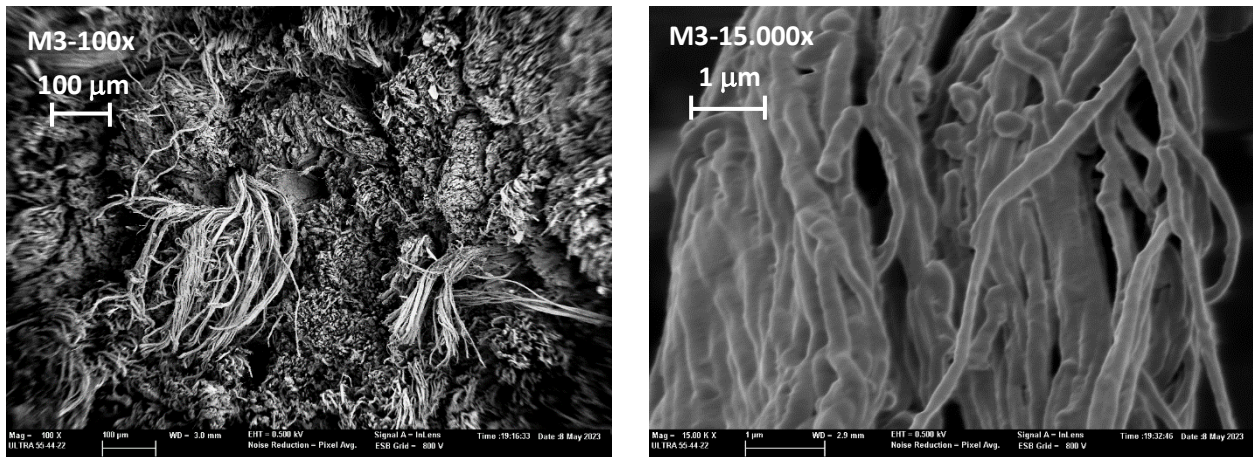
Los valores obtenidos para la diferencia total de color ( $\Delta E$ ) aumentan a medida que lo hace la potencia del tratamiento, pero no en gran medida. El nivel de diferencia total del color se evalúa con respecto a un nivel aceptable para  $\Delta E \leq 2,5$ , establecido por el laboratorio de materiales de empuje de INESCOP. De este modo, aunque visualmente el recubrimiento depositado no afecta ni al color ni al aspecto superficial del pigmento original, sí se produce un cambio de aspecto en el caso de las muestras M2 y M3. Se puede comprobar que, por el contrario, la muestra M1 se encuentra por debajo del límite establecido para considerar significativo el cambio de color. Esto se debe a que, al aumentar la potencia del tratamiento, se puede generar una mayor cantidad de radicales y especies químicas activas, provocando así la alteración de los compuestos presentes en la superficie de las muestras. Otro factor que considerar en el cambio producido en las muestras puede ser la presión de trabajo que, a pesar de no analizarse en profundidad en el presente trabajo, un aumento de esta también puede provocar el aumento del HMDSO depositado, modificando así el color (de Freitas et al., 2021).

Cabe destacar que, a pesar de que se modifica el color en los dos últimos casos, esto no siempre indica una alteración negativa en la calidad del cuero tratado, y puede ser una respuesta normal a la alteración química de la superficie de las muestras. En cualquier caso, para garantizar que no se ven afectadas las prestaciones del cuero, también se lleva a cabo un análisis de microscopía electrónica de barrido o análisis SEM, de modo que sea posible examinar las superficies de las muestras.

La Figura 33 recoge las imágenes SEM de las muestras de cuero recubiertas y sin recubrir con plasma de HMDSO, permitiendo el análisis de la morfología y estructura superficial del cuero. Las imágenes muestran una estructura de superficie altamente detallada a una magnificación de 100x de las muestras en general (imágenes de la izquierda). Además, se han capturado imágenes de mayor ampliación a 15.000x (imágenes de la derecha) para una observación detallada de la estructura presente en las muestras, revelando una mayor resolución y detalles a escala micrométrica.







*Figura 33. Imágenes SEM de las muestras de cuero tratadas con plasma de HMDSO en magnificación 100x (izquierda) y 15.000x (derecha).*

En la muestra control (M0), las fibras del cuero presentan una apariencia más compacta y se observa segmentación. Esto se debe a la estructura natural del cuero, donde las fibras de colágeno se distribuyen formando una red tridimensional (Dietrich et al., 2021). En contraste, en las muestras recubiertas con plasma de HMDSO se observa una pérdida de cohesión de las fibras, manifestándose en forma de deshilachamiento. Esto se debe al efecto del recubrimiento de plasma desarrollado sobre la superficie del cuero. Durante el proceso de recubrimiento, las especies reactivas del plasma interactúan con las fibras del cuero, depositando grupos hidrofóbicos metilo sobre la superficie del material y modificando su estructura (Hegemann et al., 2002). Así, el plasma penetra entre las fibras, llenando los espacios y porosidades, proporcionando una capa protectora (Ji et al., 2008). Como resultado, se reduce la permeabilidad del cuero al agua y otras disoluciones acuosas.

En la muestra M1, tratada con una potencia del 10%, la compacidad de las fibras comienza a ser menor que en la muestra control, a pesar de que el proceso de recubrimiento es menos intenso en comparación con las muestras de mayor potencia (Hegemann et al., 2002). Además, la segmentación de las fibras del cuero persiste, aunque atenuada por el recubrimiento. En la muestra M2, tratada con una potencia del 30%, se observa una menor compacidad de las fibras mostrando una apertura de la estructura, lo que produce una mayor deposición de HMDSO sobre las fibras del cuero (Prado et al., 2022). Finalmente, en la muestra M3, tratada con una potencia del 50%, se produce una interacción más intensa entre el plasma y el cuero, lo que se traduce en una mayor rotura de las fibras y, por tanto, menor compacidad.

En resumen, el recubrimiento de plasma de HMDSO desarrollado provoca modificaciones superficiales en el cuero, como una menor compacidad y segmentación de las fibras. Estas modificaciones se deben a la interacción entre el plasma y las fibras del cuero durante el proceso de recubrimiento. El plasma rellena los espacios entre las fibras, proporcionando una capa protectora que mejora las propiedades hidrofóbicas del cuero. De este modo, la potencia del plasma influye en la intensidad del proceso de recubrimiento, así como en la rotura de las fibras presentes en el cuero, obteniendo resultados más satisfactorios cuando se emplea la potencia óptima del 30%.

#### **5.4. Evaluación de la hidrofobicidad.**

Para evaluar la hidrofobicidad y la repelencia al agua del material se han realizado diferentes ensayos específicos de caracterización de estas propiedades, como son la medida del grado de repelencia a disoluciones acuosas, el ángulo de contacto dinámico y el porcentaje de agua absorbido. Los resultados experimentales obtenidos se describen a continuación.

En primer lugar, se mide el grado de repelencia a disoluciones acuosas de isopropilo. Al analizar los resultados, recogidos en la Tabla 9, es posible observar que todas las muestras tratadas presentan un grado de repelencia 5, mientras que el cuero sin tratar M0 repele el agua pura y se moja por completo con la disolución al 10% de isopropilo, presentando un grado de repelencia 3. Por otro lado, tanto en las muestras M1, M2 como en la M3, el mojado total de la superficie se produce con la disolución al 30% de isopropilo, mostrando este comportamiento en la Figura 34. Sin embargo, a pesar de presentar el mismo grado de repelencia, la muestra M1 tratada con la menor potencia presenta un mojado aparente desde la disolución al 20% de isopropilo.

De este modo, la potencia de aplicación de plasma no es proporcional al grado de repelencia, puesto que en las muestras tratadas con las diferentes potencias se obtiene el mismo grado de repelencia (5). Sin embargo, aunque todas las muestras lleguen a un grado de repelencia 5 con una humectación total de la superficie, en la muestra M1 ya se observa una absorción aparente y/o humectación total con la disolución acuosa 4, lo que sugiere que hay diferencia entre la potencia aplicada a esa muestra (10%) y al resto de muestras con mayor potencia (30 y 50%).

Tabla 9. Grados de repelencia a disoluciones acuosas de las muestras de cuero sin tratar y tras el tratamiento de polimerización por plasma de HMDSO.

MUESTRA	GRADO DE REPELENCIA					
	0	1	2	3	4	5
M0	A	B	B	D	-	-
M1	A	A	A	A	C	D
M2	A	A	A	A	A	D
M3	A	A	A	A	A	D



Figura 34. Realización del ensayo de repelencia al agua sobre la muestra M2

A continuación, se realiza la medida del ángulo de contacto dinámico, ensayo mostrado en la Figura 35. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 10. Además, en la Figura 36 se incluyen las imágenes tomadas de la forma de las gotas depositadas en cada una de las muestras.

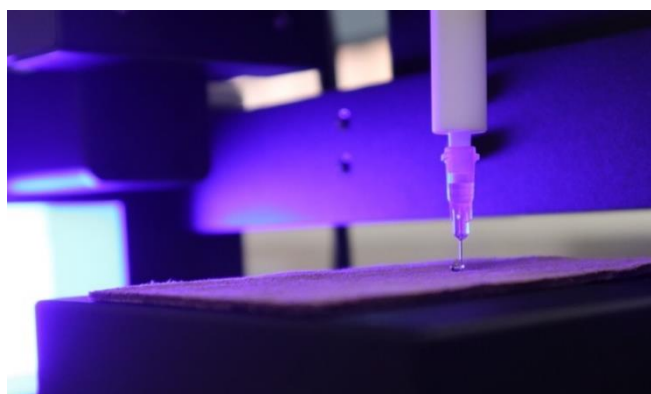


Figura 35. Ensayo de medida del ángulo de contacto dinámico sobre la muestra M2.



Tabla 10. Valores del ángulo de contacto de avance ( $\theta_A$ ), retroceso ( $\theta_R$ ) e histéresis ( $\theta_H$ ) de las muestras de cuero tratadas con plasma de baja presión.

MUESTRA	$\theta_A$ (°)	$\theta_R$ (°)	$\theta_H$ (°)
M0	115,51 ± 2,13	112,95 ± 2,12	2,62 ± 0,31
M1	148,12 ± 2,98	147,53 ± 3,49	1,01 ± 0,13
M2	140,57 ± 1,62	140,44 ± 2,42	0,12 ± 0,03
M3	146,29 ± 2,71	145,29 ± 1,51	0,63 ± 0,21

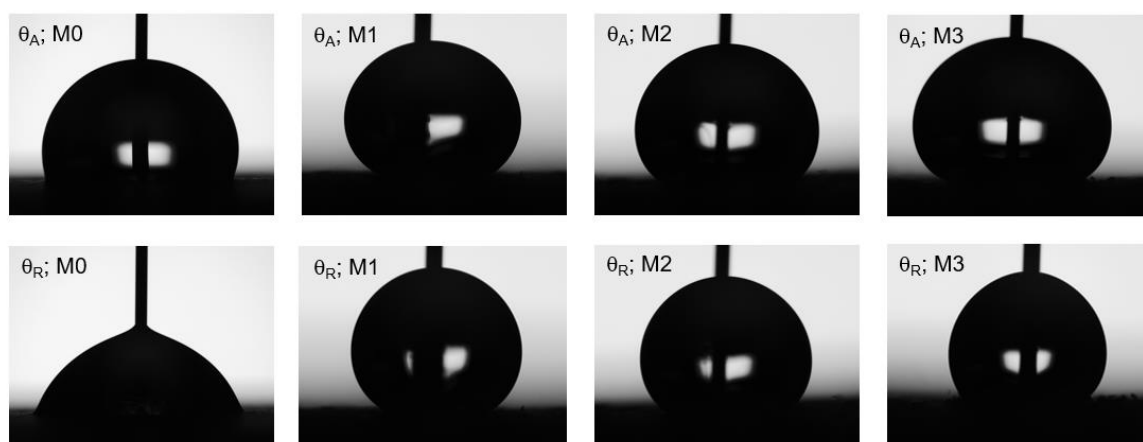


Figura 36. Gotas de avance ( $\theta_A$ ) y retroceso ( $\theta_R$ ) en las muestras de cuero tras la polimerización por plasma de baja presión.

En este caso, todos los ángulos de contacto, tanto de avance como de retroceso, son superiores a  $90^\circ$  (Tabla 10), presentando comportamiento hidrofóbico superficial. No obstante, es posible ver en la Figura 36 como el tamaño de la gota es inferior si no se aplica el tratamiento por plasma, puesto que el agua penetra con mayor facilidad en los poros y fibras de la superficie del sustrato (Kayaoglu et al., 2013). Para evaluar y comparar la hidrofobicidad de las pieles tratadas se analiza el ángulo de histéresis, que relaciona los ángulos de contacto dinámicos de avance y retroceso y presenta un menor valor para aquellas muestras que repelen más el agua.

El cuero sin tratar M0 tiene un ángulo de contacto superior a  $90^\circ$ , por lo que presenta cierta repelencia al agua a pesar de no contener los recubrimientos desarrollados. Esto se debe a la presencia de inclusiones hidrofóbicas en su superficie, procedentes de tratamientos empleados en el proceso de curtición y acabado de la piel (Serenko et al., 2014). Sin embargo, esta propiedad del cuero no es tan efectiva como la que se puede

lograr tras el tratamiento de plasma de baja presión, por lo que se observa que presenta la mayor diferencia entre los ángulos de contacto medidos.

Tras el proceso de recubrimiento mediante plasma el ángulo de histéresis disminuye en gran medida, indicando así que realmente este tratamiento confiere a las muestras propiedades de repelencia al agua. Cabe destacar que los resultados no muestran una correlación entre potencia de aplicación y ángulo de histéresis, si no que la muestra tratada con la mayor potencia (M3) muestra un resultado intermedio, mientras que la muestra tratada con un 10% de potencia (M1) presenta el mayor ángulo de contacto. Así mismo, el cuero tratado con las condiciones óptimas (M2) es el que presenta el menor ángulo de histéresis y, por tanto, la mayor hidrofobicidad. Estos resultados se pueden correlacionar con los obtenidos anteriormente en el ensayo de repelencia al agua, justificando así el efecto de la potencia sobre el proceso de polimerización y corroborando que una menor potencia no produce una adecuada disociación de la molécula organosiliconada (Hegemann et al., 2002). De este modo, la potencia del 30%, tal y como se ha visto en el diseño de experimentos realizado, puede ser la óptima para la correcta polimerización del monómero empleado, puesto que presenta una adecuada deposición e interacción entre este y el sustrato de cuero estudiado.

Finalmente, para comprobar que la muestra bajo las condiciones óptimas es la que presenta mayor repelencia al agua, se realiza el ensayo de rociado.

Tras rociar con agua destilada todas las probetas y calcular la cantidad de agua absorbida por las mismas, se muestran en la Tabla 11 los resultados obtenidos. De este modo, el porcentaje de agua absorbida calculado  $w$  (%) presenta el mayor valor en el caso de la muestra control, produciéndose el mojado total de la superficie con un índice de rociado igual a 1, tal y como se observa en la Figura 37. En el caso de las muestras polimerizadas químicamente, sucede lo mismo que en la medida del ángulo de contacto dinámico, y es que no existe una correlación entre la potencia de aplicación y los valores obtenidos. Así, la muestra M1 absorbe una mayor cantidad de agua, mientras que la diferencia entre las muestras M2 y M3 no es significativa. A pesar de esto, en el caso de las condiciones óptimas de aplicación del plasma se obtienen los mejores resultados, con un porcentaje de absorción de agua del 0,56% y un índice de rociado de 5 para la muestra M2, mostrándose el aspecto durante la realización del ensayo en la Figura 37.

Tabla 11. Resultado obtenido en el ensayo de rociado.

MUESTRA	Índice de rociado (IR)	Promedio w (%)
M0	1	61,51 ± 6,22
M1	4	1,01 ± 0,13
M2	5	0,56 ± 0,03
M3	5	0,65 ± 0,05



Figura 37. Ensayo de rociado sobre la muestra control sin tratamiento (izquierda) y la muestra tratada con una potencia de aplicación de plasma de baja presión del 30% (derecha).

Respecto a los resultados obtenidos, muestran una notable mejoría en la hidrofobicidad de las muestras tratadas con plasma de baja presión con HMDSO, debido a la capa basada en silanos y metilos que se forma sobre la superficie de los sustratos. Cabe destacar que la muestra M1 presenta un ángulo de histéresis mayor a la muestra M3, por lo que absorbe una mayor cantidad de agua. Esto se debe a que al aumentar la potencia de aplicación se produce una mayor ruptura de las moléculas depositadas y se aumenta la cantidad de monómero sobre la superficie, generando así más hidrofobicidad en el recubrimiento generado. De este modo, la absorción de agua se ve impedida debido a la barrera producida por el recubrimiento sobre el cuero (Kayaoglu et al., 2013). Es por esto por lo que la aplicación de plasma al 50%, a pesar de producir una reducción de los grupos funcionales hidrofóbicos metilo (Hegemann et al., 2002), resulta en una repelencia al agua mayor que en el caso del 10%, siendo el óptimo la aplicación al 30%, potencia que mantiene el equilibrio entre la fragmentación de la molécula de HMDSO y los grupos metilo depositados, tal como se había obtenido con el software de análisis estadístico.

## **6. Conclusiones.**

El estudio planteado en este trabajo de fin de grado ha propuesto el uso de la tecnología plasma de baja presión a escala industrial para alterar y/o modificar las propiedades superficiales del material de cuero estudiado con el objetivo de hacerlo hidrofóbico, aumentando así su posible utilización para diferentes aplicaciones, en este caso, en el sector del calzado.

Para ello, tal y como se ha descrito, se ha investigado y optimizado el proceso de recubrimiento por plasma en un solo paso con un precursor químico organosiliconado (HMDSO), usando un sistema de plasma de baja presión y analizando los parámetros de trabajo empleados. Tras el análisis de los resultados obtenidos, se ha podido observar que la potencia de trabajo en el tratamiento de recubrimiento juega un papel clave y fundamental para la adecuada formación, unión y deposición del recubrimiento polimérico ultrafino de siloxano formado en la superficie del cuero. El correcto desarrollo del proceso de hidrofobización por plasma optimizado e investigado sobre el material de cuero se apoya en varias evidencias destacadas a nivel fisicoquímico, obtenidas a partir de los resultados de este estudio:

- Se ha producido una introducción y deposición de diferentes grupos funcionales en base organosilano y metilo en la estructura química de la superficie del cuero tratado debido a la ionización del monómero de HMDSO, los cuales han sido mayoritariamente responsables de las propiedades de repelencia al agua aportadas.
- La caracterización física llevada a cabo por los diferentes ensayos normalizados ha revelado que los aspectos físicos de las muestras de cuero, como son el color y la morfología estructural han sido ligeramente modificados. Aunque el análisis microscópico reveló que las fibras del cuero presentan una menor compacidad después de la aplicación del plasma, la alteración del color en las muestras tratadas puede ser una respuesta normal a la alteración química de la superficie. Sería importante realizar una evaluación exhaustiva de la calidad del producto final, considerando diferentes aspectos y estándares específicos del sector del calzado.
- Se han logrado identificar los parámetros óptimos de aplicación del plasma, que se corresponden con un 30% de potencia, un tiempo de aplicación de 12 minutos y una presión de 0,1 mbar. Estos parámetros permiten maximizar los beneficios de la técnica mientras se minimizan los posibles efectos adversos sobre el cuero,

obteniendo así un equilibrio entre la mejora de la hidrofobicidad y la preservación de las características químicas y estructurales del material de cuero.

- La potencia del proceso de recubrimiento por plasma es el único parámetro que muestra efectos significativos, estadísticamente, sobre el porcentaje de agua absorbida por las muestras, influyendo en mayor medida en el rendimiento final de los recubrimientos obtenidos. Pues, para obtener unas películas ultrafinas hidrofóbicas químicamente estables y resistentes, que puedan recubrir de forma adecuada la superficie de la piel, se hace necesario el uso de potencias entre 30 y 50%, ya que proporcionan resultados más favorables que potencias más bajas, como en el caso del 10%.
- Con respecto al precursor químico empleado para formar el recubrimiento polimérico e impartir propiedades hidrofóbicas al cuero estudiado mediante plasma de baja presión, las propiedades fisicoquímicas del HMDSO hacen que sea una molécula adecuada para dicho fin que ha proporcionado buenos resultados.
- La tecnología plasma de baja presión puede ser un gran sustituto innovador y sostenible, como opción y solución tecnológica para su implementación en la industria del calzado, incluso también extrapolable a otras industrias como la del cuero y textil.

De este modo, la técnica de plasma de baja presión se muestra como una herramienta altamente efectiva para modificar las propiedades superficiales del cuero utilizado en la fabricación de calzado, proporcionando mayor durabilidad y protección frente a agentes externos como el agua. Los resultados mencionados resaltan su potencial, ya que, con una insignificante alteración de las propiedades químicas del material, se logra una notable mejora en las propiedades hidrofóbicas. Además, cabe destacar que la técnica de plasma de baja presión ofrece ventajas significativas en términos de eficiencia y sostenibilidad, ya que se realiza a baja temperatura y no requiere el uso de productos químicos peligrosos. Esto la convierte en una opción atractiva para la industria del calzado, que busca métodos de producción más respetuosos con el medio ambiente.

## **7. Proyección futura.**

La técnica de plasma de baja presión ofrece un amplio potencial para el futuro de la industria del calzado y otras industrias relacionadas con el cuero. De modo que se produzca un avance en la investigación realizada en este trabajo, se plantea optimizar el proceso de plasma estudiado considerando parámetros tales como la distancia del electrodo y la mezcla de diferentes monómeros como precursores. Con esto se espera alcanzar mejoras significativas en la hidrofobicidad del cuero y desarrollar recubrimientos multifuncionales que brinden propiedades adicionales como la hidrofobicidad, resistencia al desgaste, protección UV, capacidad antimicrobiana y oleofobicidad (Levchenko et al., 2021). Además, se requiere investigar la implementación a gran escala de la técnica de plasma de baja presión en la producción de calzado. Esta perspectiva prometedora busca fabricar calzado más resistente y duradero, reduciendo así el impacto ambiental asociado con la corta vida útil de los productos de cuero convencionales.

En términos de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de las Naciones Unidas, la aplicación de esta técnica se alinea con varios de ellos. En primer lugar, el ODS 3, Salud y Bienestar, se ve beneficiado al proporcionar un material de calzado más duradero y resistente que protege contra agentes externos y prolonga la vida útil del calzado, promoviendo así la salud y el bienestar. El ODS 8, Trabajo decente y crecimiento económico, también se ve favorecido ya que la implementación de la técnica de plasma de baja presión puede generar empleo en áreas de investigación, desarrollo y aplicación de esta tecnología. Además, al reducir la exposición a productos químicos peligrosos en el lugar de trabajo, se garantizan condiciones laborales seguras y saludables. El ODS 9, Industria, innovación e infraestructura, se impulsa mediante la adopción de esta tecnología en la fabricación de calzado, ya que implica la incorporación de tecnología innovadora y la mejora de la infraestructura relacionada con el proceso de tratamiento del cuero. Asimismo, el ODS 12, Producción y consumo responsables, se promueve al aumentar la durabilidad y prolongar la vida útil del cuero mediante la modificación de sus propiedades superficiales con plasma de baja presión. Esto contribuye a reducir la generación de residuos y fomenta un consumo más sostenible. En cuanto al ODS 13, Acción por el clima, la técnica de plasma de baja presión destaca por su menor impacto ambiental en comparación con otros métodos químicos agresivos. Al realizarse a baja temperatura y no requerir productos químicos peligrosos, contribuye a la mitigación del cambio climático y la reducción de emisiones. Por último, el ODS 17, Alianzas para lograr los objetivos, es fundamental para promover la implementación de la técnica de plasma de baja presión en la industria del calzado. La colaboración entre investigadores, fabricantes, proveedores de tecnología y

organizaciones gubernamentales es esencial para fomentar prácticas sostenibles y alcanzar los objetivos de desarrollo sostenible (Clúster Calzado Innovación (CCI), 2020).

En resumen, la proyección futura del tratamiento por plasma de baja presión sobre muestras de cuero en el sector del calzado parece ser muy prometedora en términos de mejora de la sostenibilidad y la economía circular. Esto es debido a su capacidad de reducir la cantidad de productos químicos y agua necesarios para el proceso de acabado del cuero, mejorando la durabilidad y la calidad del calzado, aumentando así su vida útil y reduciendo su huella ambiental. Además, la implementación de esta tecnología puede ser económicamente viable y puede tener beneficios para la salud humana, con un potencial significativo para contribuir a múltiples ODS, mostrados en la Figura 38, promoviendo la sostenibilidad, la eficiencia y un enfoque más responsable en la producción y consumo de productos de cuero.



Figura 38. ODS a los que contribuye la aplicación de la tecnología plasma.

## **8. Referencias bibliográficas.**

- Análisis elemental. Servicios Técnicos de Investigación. (s. f.). Recuperado 10 de abril de 2023, de <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/analisis-elemental.html>
- Ausili, A., Sánchez, M., & Gómez-Fernández, J. C. (2015). Attenuated total reflectance infrared spectroscopy: A powerful method for the simultaneous study of structure and spatial orientation of lipids and membrane proteins. *Biomedical Spectroscopy and Imaging*, 4(2), 159-170. <https://doi.org/10.3233/BSI-150104>
- Asociación Española de Normalización y Certificación [AENOR]. (2021). UNE-EN ISO 19403-6:2021. Pinturas y barnices. Mojabilidad. Parte 6: Medición del ángulo de contacto dinámico.
- Asociación Española de Normalización y Certificación [AENOR]. (2017). UNE-EN ISO 17231:2017. Cuero. Ensayos físicos y mecánicos. Determinación de la repelencia al agua del cuero para prendas de vestir.
- Asociación Española de Normalización y Certificación [AENOR]. (2020). UNE-EN ISO 22700:2020. Cuero. Medición del color y de la diferencia de color del cuero acabado.
- Asociación Española de Normalización y Certificación [AENOR]. (2009). ISO 23232:2009. Repelencia a los líquidos. Ensayo de resistencia a la solución de agua/alcohol.
- Barbeș, L., Rădulescu, C., & Stihî, C. (2014). Atr-ftir spectrometry characterisation of polymeric materials, *Romanian Reports in Physics*, 66, 765-777.
- Batanero, C., & Díaz Batanero, M. C. (2008). Análisis de datos con Statgraphics. Departamento de Didáctica de la Matemática, Universidad de Granada.
- Bellisola, G., & Sorio, C. (2012). Infrared spectroscopy and microscopy in cancer research and diagnosis. *American Journal of Cancer Research*, 2(1), 1-21.
- COM/2019/640 Final. Communication from the Commission to the European Parliament, the European Council, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions the European Green Deal; EUR-Lex: Luxembourg, 2019. (n.d.).



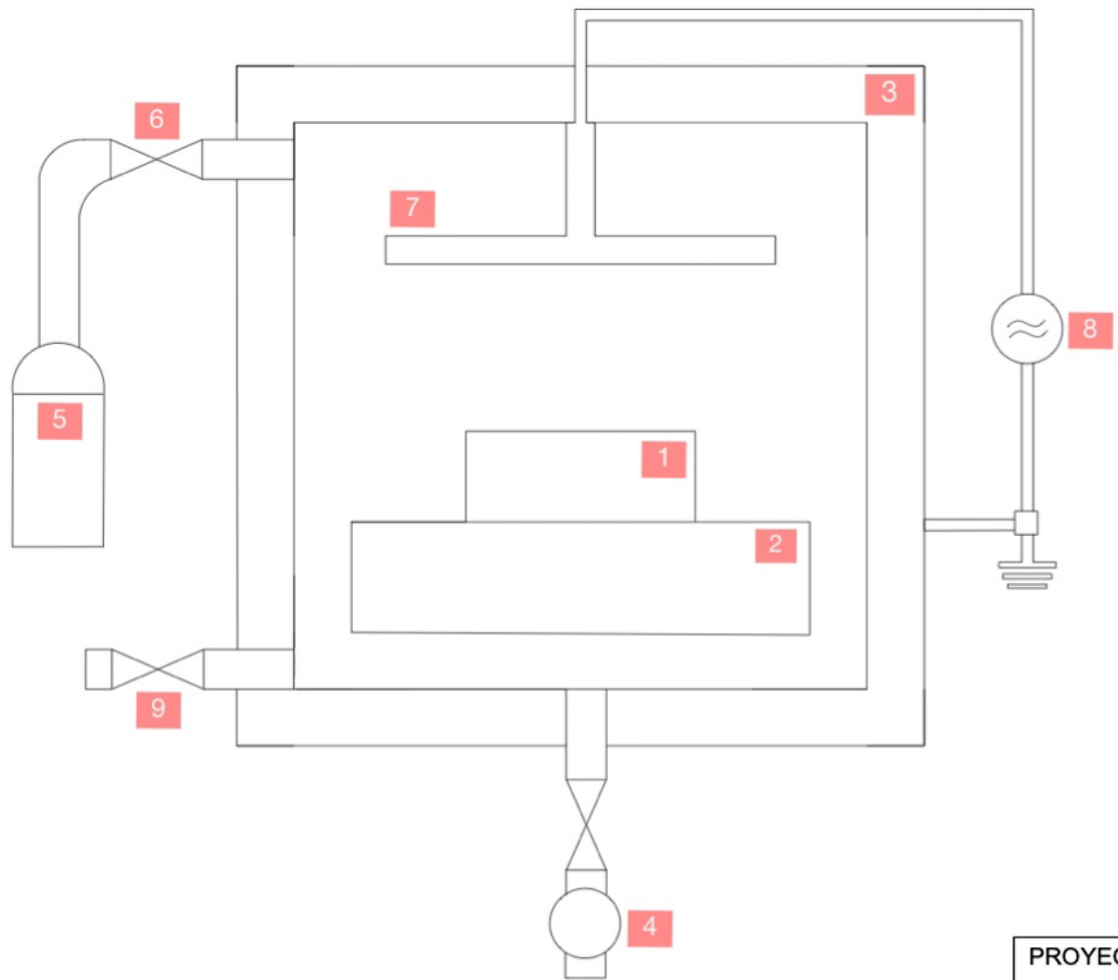
- Clúster Calzado Innovación (CCI). (2020). ODS. Retos y oportunidades para el sector del calzado. [https://www.inescop.es/images/Documentos/Gu%C3%ADa\\_ODS\\_Calzado\\_web.pdf](https://www.inescop.es/images/Documentos/Gu%C3%ADa_ODS_Calzado_web.pdf)
- de Freitas, A. S. M., Maciel, C. C., Rodrigues, J. S., Ribeiro, R. P., Delgado-Silva, A. O., & Rangel, E. C. (2021). Organosilicon films deposited in low-pressure plasma from hexamethyldisiloxane - A review. *Vacuum*, *194*, 110556. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110556>
- Dietrich, S., Lykhachova, O., Cheng, X., Godehardt, M., Kronenberger, M., Meyer, M., Neusius, D., Orlik, J., Schladitz, K., Schulz, H., Steiner, K., & Voigt, D. (2021). Simulation of Leather Visco-Elastic Behavior Based on Collagen Fiber-Bundle Properties and a Meso-Structure Network Model. *Materials*, *14*(8), 1894. <https://doi.org/10.3390/ma14081894>
- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Servicios Técnicos de Investigación. (s. f.). Recuperado 21 de abril de 2023, de <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/espectroscopia-fotoelectronica-de-rayos-x.html>
- Espectroscopía infrarroja. Servicios Técnicos de Investigación. (s. f.). Recuperado 10 de abril de 2023, de <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x-de-monocristal-y-espectroscopias-vibracional-y-optica/espectroscopia-infrarroja.html>
- Goldstein, J., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2018). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis (Fourth edition). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>
- Hegemann, D., Brunner, H., & Oehr, C. (2002). Plasma treatment of polymers to generate stable, hydrophobic surfaces. *Plasma processes and Polymers*, *6*(4), 221-235. <https://doi.org/10.1023/A:1014461932094>
- Hegemann, D., Hossain, M. M., Körner, E., & Balazs, D. J. (2007). Macroscopic Description of Plasma Polymerization. *Plasma Processes and Polymers*, *4*(3), 229-238. <https://doi.org/10.1002/ppap.200600169>
- INESCOP Centro Tecnológico del Calzado. (2019). Manual del plasma [Documento de uso interno]. Departamento de Adhesivos, Centro Tecnológico del Calzado.
- International Organization for Standardization. (2017). ISO 19403-6. Paints and Varnishes- Wettability-Part 6: Measurement of Dynamic Contact Angle. Geneva, Switzerland.

- Ji, Y.-Y., Hong, Y.-C., Lee, S.-H., Kim, S.-D., & Kim, S.-S. (2008). Formation of superhydrophobic and water-repellency surface with hexamethyldisiloxane (HMDSO) coating on polyethyleneterephthalate fiber by atmospheric pressure plasma polymerization. *Surface and Coatings Technology*, 202(22-23), 5663-5667. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.06.151>
- Kayaoglu, B. K., Ozturk, E., Guner, F. S., & Uyar, T. (2013). Improving hydrophobicity on polyurethane-based synthetic leather through plasma polymerization for easy care effect. *Journal of Coatings Technology and Research*, 10(4), 549-558. <https://doi.org/10.1007/s11998-013-9470-x>
- Kurosawa, S., Choi, B.-G., Park, J.-W., Aizawa, H., Shim, K.-B., & Yamamoto, K. (2006). Synthesis and characterization of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane films. *Thin Solid Films*, 506-507, 176-179. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.210>
- Launer, P., & Arkles, B. (2013). Infrared Analysis of Organosilicon Compounds. In B. Arkles and G.L. Larson (Eds), *Silicon Compounds: Silanes & Silicones* (3rd ed., pp. 175-178). Gelest Inc.
- Lauren, S. (2022, junio 21). Cómo utilizar los ángulos de contacto en la caracterización de superficies: Ángulos de contacto estáticos. Ángulos de contacto. <https://www.biolinscientific.com/blog/how-to-utilize-contact-angles-in-surface-characterization-static-contact-angles>
- Leenen, I. (2012). La prueba de la hipótesis nula y sus alternativas: Revisión de algunas críticas y su relevancia para las ciencias médicas. *Investigación en Educación Médica*, 1(4), 225-234.
- Legein, F., & Loulidi, S. (2022). Plasma Nanocoating of Nonwovens: Industrial applications of low pressure plasma technology to boost functional performance of nonwovens. *Vakuum in Forschung Und Praxis*, 34(4), 36-39. <https://doi.org/10.1002/vipr.202200784>
- Levchenko, I., Xu, S., Baranov, O., Bazaka, O., Ivanova, E., & Bazaka, K. (2021). Plasma and Polymers: Recent Progress and Trends. *Molecules*, 26(13), 4091. <https://doi.org/10.3390/molecules26134091>
- Martínez García, A. (1999). Tratamiento de copolímeros EVA mediante descarga corona: Influencia de la naturaleza y contenido de diferentes cargas. [Tesis doctoral, Universidad de Alicante]. Repositorio Institucional de la Universidad de Alicante. <http://hdl.handle.net/10045/3708>

- Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) : Electron Microscopy Service : UPV. (s. f.). Recuperado 17 de mayo de 2023, de <http://www.upv.es/entidades/SME/info/854395normali.html> Organización Internacional de Normalización [ISO]. (2009). Repelencia a los líquidos. Ensayo de resistencia a la solución de agua/alcohol (ISO 23232:2009).
- Ortiz, L. A., Escudero, R., & Rao, F. (2022). El ángulo de contacto y su relación con las propiedades superficiales en un sistema orgánico-líquido-gas. *Afinidad. Journal of Chemical Engineering Theoretical and Applied Chemistry*, 79, 224-230. <https://raco.cat/index.php/afinidad/article/view/397432>
- Prado, M., Marski, S. R. D. S., Pacheco, L. P., Barros, A. W. D. C., Gerardo, C. F., Carvalho Prado, M., Marques, F. D., Lunz, J. D. N., De Carvalho Silva, G. C., Archanjo, B. S., Lione, V. D. O. F., Achete, C. A., & Simão, R. A. (2022). Hexamethyldisiloxane coating by plasma to create a superhydrophobic surface for fabric masks. *Journal of Materials Research and Technology*, 17, 913-924. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.01.003>
- Read, M. L., Morgan, P. B., Kelly, J. M., & Maldonado-Codina, C. (2011). Dynamic Contact Angle Analysis of Silicone Hydrogel Contact Lenses. *Journal of Biomaterials Applications*, 26(1), 85-99. <https://doi.org/10.1177/0885328210363505>
- Rodríguez Huertas, R., Infante Naranjo, A., Valdivieso Mariscal, J., Fernández Rodríguez, M. Prácticas de estadística con StatGraphics. Universidad de Cádiz, Servicio de Publicaciones.
- Serenko, O., Nizamova, Z., Kalinin, M., Ostrovsky, Y., Polukhina, L., & Muzafarov, A. (2014). Effect of the Morphology of Leather Surface on the Hydrophobic-Hydrophilic Properties. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 04(02), 13-19. <https://doi.org/10.4236/ampc.2014.42003>
- Statgraphics Technologies. (2006). Statgraphics centurion XVII documento de uso interno. ANOVA Multifactorial. StatPoint Technologies.
- Statgraphics Technologies. (2014). Statgraphics centurion XVII manual de usuario.
- Tsai, G., Montero, J., Calle, W., Quinde, M., & Sarmiento, P. (2010). Plasma: Una tecnología de gran potencial para la industria y la ciencia. *Ingenius*, 4, 66-72. <https://doi.org/10.17163/ings.n4.2010.07>

- Whittaker, M. H., & Heine, L. (2018). Toxicological and environmental issues associated with waterproofing and water repellent formulations. In J. Williams (Ed.), *The Textile Institute Book Series, Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing* (pp. 89-120). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101212-3.00004-6>
- Wulf, G., Mayer, B., & Lommatzsch, U. (2022). Plasma Co-Polymerization of HMDSO and Limonene with an Atmospheric Pressure Plasma Jet. *Plasma*, *5*(1), 44-59. <https://doi.org/10.3390/plasma5010004>
- You, X., Gou, L., & Tong, X. (2016). Improvement in surface hydrophilicity and resistance to deformation of natural leather through O<sub>2</sub> /H<sub>2</sub>O low-temperature plasma treatment. *Applied Surface Science*, *360*, 398-402. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.030>

# ANEXOS



- 1 Sustrato
- 2 Bandeja portamuestras
- 3 Cámara de plasma
- 4 Bomba de vacío
- 5 Botella monómero
- 6 Controlador de flujo másico
- 7 Electrodo
- 8 Generador de alta frecuencia
- 9 Válvula de ventilación

PROYECTO: Trabajo Fin de Grado	ESCALA: s/e	Nº PLANO: <b>1</b>
PLANO: Diagrama cámara de plasma	UNIDADES:	
AUTOR: Carlota Hernández Fernández	FECHA: Junio 2023	

## Estudio económico.

En el presente anexo se calcula el coste de realización del tratamiento durante un periodo de tiempo de un año, suponiendo que se trabajan 260 días al año y la duración del tratamiento de tres muestras de las dimensiones estudiadas es de dos horas. Cabe destacar que, debido a que la experimentación se ha llevado a cabo a escala de laboratorio y al gran número de variables que intervienen en el tratamiento, se realiza el estudio de forma aproximada, en base a los precios de mercado.

### 1. Coste de materias primas.

Por un lado, si se realiza el tratamiento con las tres presiones cada día, se emplean 0,075 m<sup>2</sup> de material para preparar nueve muestras. A partir del precio de venta del cuero empleado:

$$0,075 \frac{m^2}{día} \cdot 260 \frac{día}{año} \cdot 153,36 \frac{€}{m^2} = 2990,52 \frac{€}{año}$$

Por otro lado, según el microdosificador de gas incorporado en el equipo de plasma de baja presión, por cada tratamiento con una duración de generación de plasma de 12 minutos se emplean 15 cm<sup>3</sup> de HMDSO, de modo que el coste de monómero anual:

$$3 \frac{tratamientos}{día} \cdot 260 \frac{días}{año} \cdot 15 \frac{mL}{tratamiento} \cdot 124,20 \frac{€}{500 mL} = 2906,28 \text{ €/año}$$

Por tanto, el precio total de las materias primas empleadas para realizar el tratamiento de recubrimiento es de 5896,80 €/año.

### 2. Coste del equipo.

La estructura principal del equipo de tratamiento está formada por la cámara de plasma de baja presión junto a una bomba de vacío. El precio total de ambos equipos es de 60000 €. Este se trata de un pago único de adquisición del equipo, y no se tendrá en cuenta el coste de las reparaciones o revisiones durante el periodo de tiempo escogido. Puesto que el equipo empleado para realizar el tratamiento tiene una vida útil de 10 años, este tendrá una amortización de 6000 €/año.

### 3. Coste de energía.

La potencia máxima del equipo de plasma empleado es de 300 W, de modo que realizando el tratamiento al 50% de la capacidad máxima, se calcula el consumo energético. El equipo estará en marcha 6 horas al día durante los 260 días al año que se realiza el tratamiento, de modo que, tomando el precio medio de la electricidad:

$$0,15 \text{ kW} \cdot 6 \frac{\text{h}}{\text{día}} \cdot 260 \frac{\text{días}}{\text{año}} \cdot 0,16 \frac{\text{€}}{\text{kWh}} = 37,44 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

### 4. Coste de la mano de obra.

Al tratarse de un proceso casi automatizado, se establece la necesidad de un turno de trabajo al día, siendo este de 8 horas y llevado a cabo por un único operario. El Convenio Colectivo para la Industria del Calzado de la provincia de Alicante establece un coste de 9,35 €/hora de trabajo, de modo que:

$$260 \frac{\text{día}}{\text{año}} \cdot \frac{8 \text{ h}}{1 \text{ día}} \cdot 9,35 \frac{\text{€}}{\text{h}} = 19448 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

### 5. Coste total.

En la Tabla 1 se recogen todos los precios calculados en los apartados anteriores para las partidas necesarias para realizar el tratamiento, además de mostrarse el porcentaje de contribución al coste total.

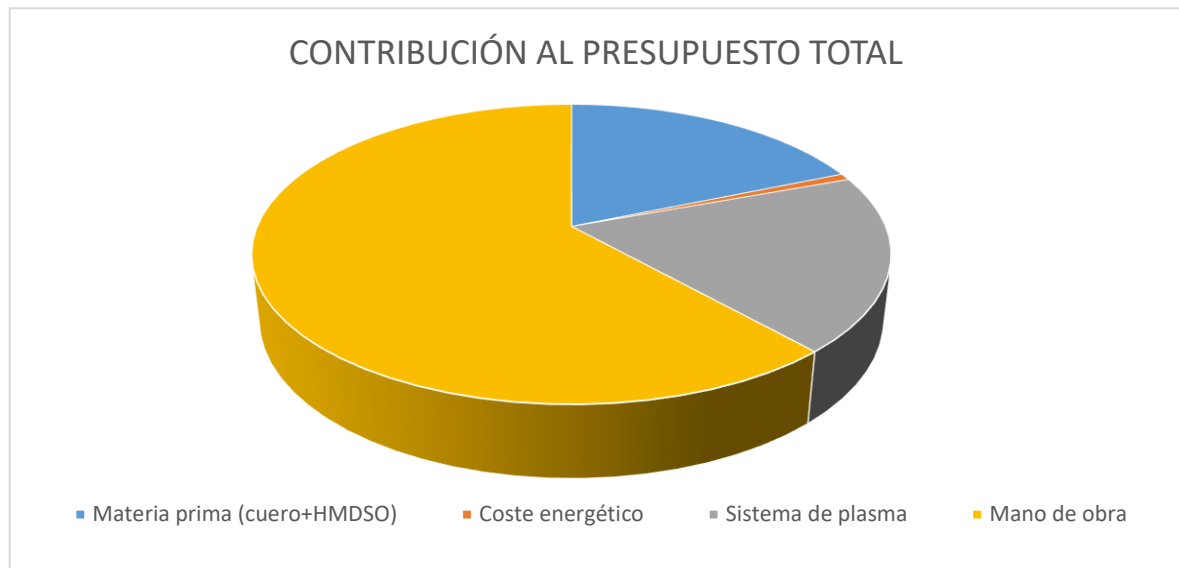
*Tabla 1. Coste total del tratamiento por plasma.*

<b>PARTIDAS</b>	<b>PRECIO (€)</b>	<b>%</b>
Materia prima (cuero + HMDSO)	5896,80	18,79
Coste energético	224,64	0,12
Sistema de plasma	6000	19,12
Mano de obra	19448	61,97
<b>COSTE TOTAL</b>	<b>31382,24</b>	<b>100</b>

El presupuesto final del tratamiento de recubrimiento hidrofóbico por plasma de baja presión en material de cuero para el calzado empleando HMDSO como precursor asciende



a TREINTA UN MIL TRESCIENTOS OCHENTA Y DOS CON VEINTICUATRO CÉNTIMOS (31382,24 €/año). Cabe destacar, como se observa en la Figura 1, que la mayor inversión se basa en el precio asociado a la mano de obra, mientras que el material empleado y el coste energético suponen la menor parte del coste total, así como también la amortización del equipo para el tratamiento.



*Figura 1. Distribución del coste total del tratamiento por plasma de baja presión realizado durante un año.*

## **Pliego de condiciones.**

El presente pliego de condiciones tiene por objetivo la exposición general de las condiciones facultativas y económicas que han de regir en el contrato destinado a la ejecución de los trabajos descritos en el presente escrito. Se tendrán en cuenta las consideraciones de diseño y de instalación de los elementos que, en su conjunto, son requeridos para llevar a cabo el tratamiento descrito, así como las disposiciones legales que pueden ser aplicables.

### **1. Especificaciones técnicas.**

El ingeniero encargado de realizar las actividades descritas se encargará de satisfacer tanto la producción como las condiciones especificadas, comprobando y dando conformidad al tratamiento realizado. En todo momento se deberán revisar las instalaciones y medios auxiliares, así como el plan de Salud y Seguridad establecido.

Las piezas que forman parte del equipo de plasma descrito se comprarán bajo las condiciones que se fijen entre el comprador y el vendedor, siempre de acuerdo con el modelo seleccionado. Si no se pudiera disponer de alguno de los elementos especificados, queda a cargo del ingeniero determinar uno equivalente.

### **2. Características técnicas del equipo.**

El reactor de plasma empleado está fabricado con acero inoxidable y opera a una frecuencia del campo eléctrico generado de 13,56 MHz con una potencia máxima de 300W.

Por un lado, la capacidad máxima del equipo es de 24 L y sus dimensiones son de 2x0,5x1 metros y tiene un peso de aproximadamente 300 kilogramos, sin tener en consideración la bomba de vacío. Cuenta con dos conexiones de gas por válvula de aguja y tres conexiones por controlador de flujo másico. Además, el equipo dispone de una bandeja y un electrodo, pero puede ser equipado con hasta seis bandejas y/o electrodos.

Por otro lado, el sistema de hardware del equipo cuenta con control por pantalla táctil en Windows CE que permite modificar diferentes parámetros del proceso, entre otros:

presión, potencia y tiempo del proceso, caudal másico de los gases de alimentación, tiempo de estabilización, tiempo de ventilación, etc.

### 3. Precios.

Todas las unidades se abonarán conforme a los precios fijados en el estudio económico. En él se incluyen todos los gastos que la empresa debe realizar para el normal cumplimiento de las prestaciones requeridas por el tratamiento, tales como gastos generales, materiales necesarios y cualesquiera que puedan establecerse o modificarse durante la vigencia del ensayo.

### 4. Condiciones generales.

#### 4.1. Prueba de funcionamiento.

Una vez el equipo está montado, antes de empezar con el tratamiento se realizará una prueba de funcionamiento para comprobar que es posible operar en las condiciones especificadas en el presente trabajo. El procedimiento y las condiciones están especificadas por el ingeniero encargado de realizar los recubrimientos, basándose estas pruebas en la introducción de monómero en la cámara sin la muestra a tratar.

#### 4.2. Mantenimiento del equipo.

El mantenimiento del equipo de plasma de baja presión sigue unas pautas generales, basadas en una limpieza regular del sistema para mantener el rendimiento y evitar la acumulación de residuos en la cámara y el electrodo. Para ello, se emplea un disolvente en fase gas según las recomendaciones del fabricante. Del mismo modo, se han de verificar los parámetros del proceso, monitorizándose regularmente para asegurar que están dentro de los rangos óptimos. Respecto a las piezas del equipo, se han de reemplazar los filtros sucios o dañados y se han de lubricar las piezas móviles para evitar el desgaste.

Es recomendable realizar un mantenimiento preventivo periódico en el equipo, lo que incluye todos los aspectos mencionados anteriormente además de la verificación de las fuentes de alimentación y ajustes de los componentes eléctricos.

### 4.3. Inspecciones.

El material de cuero tratado no requiere de ninguna inspección. Respecto al equipo de plasma de baja presión empleado, las principales inspecciones que se deben realizar son las siguientes:

- Inspección del electrodo. Los electrodos se desgastan y dañan con el uso, lo que afecta al rendimiento del equipo. En caso de problemas, deben ser reemplazados.
- Inspección visual del equipo. Es la inspección más básica, se observa el equipo en busca de posibles daños, grietas, corrosión u otras anomalías.
- Inspección de la fuente de alimentación. Se encarga de suministrar la energía necesaria para generar el plasma, por lo que se debe reparar de inmediato en el caso de que no funcione correctamente.
- Inspección del sistema de refrigeración. El equipo de plasma genera una gran cantidad de calor durante su uso, por lo que si se produce sobrecalentamiento del sistema este deja de funcionar con normalidad y se debe revisar el sistema de refrigeración para repararlo.
- Inspección de la bomba de vacío. Se debe verificar su estado y su correcto funcionamiento, en caso de no ser así, ha de ser sustituida o reparada para poder continuar con el tratamiento.

## 5. Disposiciones generales.

### 5.1. Seguridad.

La seguridad es un aspecto crítico en cualquier equipo de plasma, ya que este es una fuente de energía muy potente que puede ser peligrosa si no se maneja adecuadamente. Es importante que cualquier persona que opere o mantenga el equipo de plasma esté debidamente capacitada y tenga conocimientos de seguridad adecuados. Esto puede incluir capacitación sobre los riesgos potenciales del plasma, cómo manejar el equipo de manera segura y qué hacer en caso de una emergencia. Además, todo el personal que trabaje cerca del equipo debe usar el equipo de protección personal adecuado, que puede incluir gafas de seguridad, guantes aislantes, ropa protectora y calzado antideslizante. Se debe asegurar que el Equipo de Protección Personal (EPP) se ajuste y se use correctamente en todo momento.

Se deben colocar señales de seguridad claramente visibles en el área del equipo de plasma para indicar los riesgos y peligros potenciales. Esto puede incluir señales de advertencia, instrucciones de seguridad y zonas de peligro. Además, el equipo de plasma debe estar equipado con un cierre de emergencia que pueda detener inmediatamente el suministro de energía y gas en caso de una emergencia. El botón de cierre de emergencia debe estar claramente visible y accesible en todo momento.

Para garantizar la total seguridad en el manejo del equipo, este debe cumplir con todas las normativas de seguridad y regulaciones pertinentes. Esto puede incluir la certificación de seguridad de los componentes del equipo, la adecuación de las instalaciones eléctricas y la verificación de los protocolos de seguridad por parte de un inspector autorizado. Respecto al material de cuero tratado, no es necesario implementar ninguna medida de seguridad, puesto que no supone ningún riesgo para la seguridad y salud del cliente.

## 5.2. Plazo de garantía.

El fabricante establece un plazo de garantía de 4 años a contar desde la fecha de recepción del equipo. Durante el primer año la gestión será a cargo de la empresa compradora, que dispondrá de un máximo de 10 días para iniciar los trabajos correspondientes. Durante el periodo de garantía, el comprador estará obligado a conservar a su cargo el equipo en perfecto funcionamiento, reparando cualquier desperfecto que se produzca, debido tanto a defectos en los materiales o de instalación.

Además, el producto acabado cuenta con una garantía de seis meses, pudiendo el cliente reclamar la realización del tratamiento sobre un nuevo material si este presenta desperfectos o no cumple con la funcionalización desarrollada.

