

**EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA DE LOS POLÍMEROS  
CONDUCTORES DE ANILINA Y PIRROL DOPADOS CON CENIZAS  
VOLANTES Y CLINKER**



**JULY ANDREA HERNÁNDEZ MUÑOZ  
MÓNICA LILIANA HERNÁNDEZ PEDRAZA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA ESTRUCTURAL (GIQUE)  
BUCARAMANGA  
2009**

**EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA DE LOS POLÍMEROS  
CONDUCTORES DE ANILINA Y PIRROL DOPADOS CON CENIZAS  
VOLÁTILES Y CLINKER**

**JULY ANDREA HERNÁNDEZ MUÑOZ  
MÓNICA LILIANA HERNÁNDEZ PEDRAZA**

**Trabajo de grado presentado como requisito  
para optar el título de Química**

**Directores**

**ÁNGELA MARCELA MONTAÑO ANGARITA Ph.D.  
JOSÉ ANTONIO HENAO MARTINEZ Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA ESTRUCTURAL (GIQUE)  
BUCARAMANGA  
2009**

## **DEDICATORIA**

*A Dios por iluminar mi vida.*

*A mis padres Leonidas y Luz Amparo por su amor, su confianza,  
paciencia y guía.*

*A mis hermanos Claudia, Diana y Cristhian, por sus consejos y  
apoyo incondicional.*

*A mi familia y amigos por su compañía.*

**Mónica Liliana**

## *DEDICATORIA*

*A Dios por ser la luz que iluminó todo este largo caminar.  
A mis padres Gladys y Gonzalo porque simplemente sin su apoyo no  
lo hubiese logrado.*

*A mis hermanas Martha y Sara por ser un gran ejemplo, Martha  
gracias por su compañía y colaboración y Sara mil gracias por sus  
oraciones.*

*A mis angelitos, mis sobrinos Sara Jimena y Santiago.  
A mis hermanos Cristian y Junior de quien espero poder ser un  
ejemplo.*

*Al profe Hernando Moncaleano, por ser un gran apoyo durante  
toda esta carrera.*

*July*

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios porque fue la luz que iluminó este largo camino recorrido.

A La Dra. Ángela Marcela Montaña y al Dr. José Antonio Henao, directores de este proyecto, por todos los conocimientos y enseñanzas aportadas para la realización de esta investigación.

Al los profesores Claude Ewert y Jorge Saúl Ramírez por sus aportes y recomendaciones durante la evaluación de este trabajo.

Al Dr. Himanshu Narayan por su incondicional apoyo y colaboración.

A Merck S.A. por suministrar todos los reactivos necesarios para la realización de este proyecto.

Al Doctor Reinaldo Atencio Presidente del Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas INZIT por su colaboración la toma de datos de difracción de los polímeros sintetizados.

Al Grupo de superficies, electroquímica y corrosión GSEC de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC bajo la coordinación del profesor César Ortiz Otálora, por permitirnos usar sus instalaciones para realizar apartes de este trabajo.

Al Profesor Vladimir Kouznetsov por su aporte y colaboración en algunos apartes de este trabajo.

A todos los miembros del Laboratorio de Difracción de Rayos-X, por su incondicional apoyo en el tiempo de realización de este proyecto, especialmente a Jesús Andelfo Pinilla.

A los compañeros del Laboratorio de Química Industrial por permitirnos su espacio para desarrollar muchas de las actividades de nuestro trabajo, especialmente al Profesor José Carlos Gutiérrez, por su confianza y por todos los consejos durante la realización del proyecto.

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma colaboraron desinteresadamente en la realización de este proyecto.

## CONTENIDO

	Pág
LISTA DE FIGURAS	XIII
LISTA DE TABLAS	XV
LISTA DE ABREVIATURAS	XVI
LISTA DE ANEXOS	XVII
PUBLICACIONES	XVIII
INTRODUCCION	1
1. MARCO DE REFERENCIA	2
1.1 ESTADO DEL ATRE	2
1.2 MARCO TEORICO	3
1.2.1 Polímeros Conductores	3
1.2.1.1 Polianilina y Polipirrol	4
1.2.1.2 Reacciones de Polimerización	7
1.2.1.3 Cambios de Color en Polímeros Conductores	7
1.2.2 Dopado	8
1.2.2.1 Cenizas	9
1.2.2.2 Clinker	11
1.2.3 Características Estructurales	12
1.2.4 Características Eléctricas	13
1.2.5 Análisis Estructural	15
1.2.5.1 Difracción de Rayos X (DRX)	15
1.2.5.2 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR)	20
1.2.5.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	20
1.2.6 Análisis Eléctrico	21
1.2.6.1 Espectroscopía de Impedancias	21

2. PARTE EXPERIMENTAL	23
2.1 CARACTERIZACIÓN MINERALOGICA DE LOS AGENTES DOPANTES	23
2.2 SINTEIS DE LOS POLIMEROS	25
2.2.1 Caracterización estructural de los polímeros	27
2.2.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)	27
2.2.1.2 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR)	28
2.2.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	28
2.2.1.4 Espectroscopía de Impedancia	29
3. ANALISIS DE RESULTADOS	30
3.1 CARACTERIZACIÓN MINERALOGICA DE LOS AGENTES DOPANTES	30
3.1.1 Análisis cualitativo	30
3.1.2 Análisis cuantitativo por el método de Rietveld	32
3.2 CARACTERIZACIÓN ELECTRICA DE LOS AGENTES DOPANTES	36
3.3 SINTESIS DE LOS POLÍMEROS	37
3.4 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS POLÍMEROS	41
3.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)	41
3.4.2 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR)	49
3.4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	50
3.5 CARACTERIZACIÓN ELECTRICA DE LOS POLÍMEROS	57
3.5.1 Influencia de la cantidad de dopante en la conductividad de la PANI	57
3.5.2 Influencia de la cantidad de dopante en la conductividad del PPY	59
3.5.3 Influencia del tiempo de reacción en la conductividad eléctrica de los polímeros	61
3.5.4 Influencia del agente dopante en la conductividad de los polímeros	62
4. CONCLUSIONES	63
5. RECOMENDACIONES	65
6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	66
ANEXOS	

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Hiperconjugación de las cadenas poliméricas y orbitales $\pi$ solapados.	3
<b>Figura 2.</b> Estructuras de la Polianilina y el Polipirrol.	4
<b>Figura 3.</b> Orbitales $\pi$ de anilina y pirrol.	4
<b>Figura 4.</b> Diferentes formas estructurales de la PANI según su estado de oxidación.	6
<b>Figura 5.</b> Mecanismo de polimerización por radicales libres.	7
<b>Figura 6.</b> Esquema de evolución de bandas en un proceso de dopado n.	8
<b>Figura 7.</b> Cenizas volantes.	11
<b>Figura 8.</b> Clinker.	12
<b>Figura 9.</b> Esquema de bandas para diferentes materiales.	14
<b>Figura 10.</b> Ley de Bragg.	16
<b>Figura 11.</b> Difractómetro de rayos X de polvo.	18
<b>Figura 12.</b> Montaje de llenado lateral.	23
<b>Figura 13.</b> Síntesis de los Polímeros.	27
<b>Figura 14.</b> Microscópio Electrónico de Barrido SEM.	28
<b>Figura 15.</b> Diagrama del montaje experimental usado en la toma de datos de impedancia.	29
<b>Figura 16.</b> Patrones de DRX de los agentes dopantes.	31
<b>Figura 17.</b> Difractograma refinado para las cenizas.	34
<b>Figura 18.</b> Difractograma refinado para el clinker.	36
<b>Figura 19.</b> Posible mecanismo de polimerización para la PANI.	38

<b>Figura 20.</b>	Posible mecanismo de polimerización para el PPY.	40
<b>Figura 21.</b>	Patrones de DRX PANI-Cenizas sintetizadas durante 8h.	42
<b>Figura 22.</b>	Patrones de DRX PANI-Cenizas sintetizadas durante 14h.	42
<b>Figura 23.</b>	Patrones de DRX PANI-Clinker sintetizadas durante 8h.	44
<b>Figura 24.</b>	Patrones de DRX PANI-Clinker sintetizadas durante 14h.	44
<b>Figura 25.</b>	Patrones de DRX PPY-Cenizas sintetizadas durante 8h.	46
<b>Figura 26.</b>	Patrones de DRX PPY-Cenizas sintetizadas durante 14h.	47
<b>Figura 27.</b>	Patrones de DRX PPY-Clinker sintetizadas durante 8h.	47
<b>Figura 28.</b>	Patrones de DRX PPY-Clinker sintetizadas durante 14h.	48
<b>Figura 29.</b>	Imágenes de SEM para la PANI dopada.	51
<b>Figura 30.</b>	Imágenes de SEM para el PPY dopado.	55
<b>Figura 31.</b>	Conductividad de la PANI dopada.	59
<b>Figura 32.</b>	Conductividad del PPY dopado.	60

## LISTA DE TABLAS

		Pág.
<b>Tabla 1.</b>	Cambios de color asociados al dopaje en algunos polímeros conductores.	8
<b>Tabla 2.</b>	Composición de Cenizas provenientes de diferentes fuentes a nivel mundial.	10
<b>Tabla 3.</b>	Comparación entre conductividad de Metales y Polímeros Conductores.	14
<b>Tabla 4.</b>	Condiciones de medida de DRX.	24
<b>Tabla 5.</b>	Fases minerales encontradas para las cenizas.	30
<b>Tabla 6.</b>	Fases minerales encontradas para el clinker.	31
<b>Tabla 7.</b>	Resultados del refinamiento de las cenizas.	33
<b>Tabla 8.</b>	Resultados del refinamiento de las clinker.	35
<b>Tabla 9.</b>	Valores de conductividad para los dopantes.	36
<b>Tabla 10.</b>	Análisis cuantitativo para la PANI-Cenizas 60% 14 h.	48
<b>Tabla 11.</b>	Análisis cuantitativo para el PPY-Clinker 20% 14 h.	49
<b>Tabla 12.</b>	Valores de conductividad obtenidos para la PANI	58
<b>Tabla 13.</b>	Valores de conductividad obtenidos para el PPY	59

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>C</b>	Cenizas
<b>CK</b>	Clinker
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X
<b>ICDD</b>	International Center for Diffraction Data
<b>ICSD</b>	Inorganic Crystal Structure Database
<b>IR</b>	Infrarrojo
<b>IS</b>	Espectroscopía de impedancia
<b>INZIT</b>	Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas
<b>PANI</b>	Polianilina
<b>PC</b>	Polímeros Conductores
<b>PDF</b>	Powder Diffraction File
<b>PPY</b>	Polipirrol
<b>SEM</b>	Microscopía Electrónica de Barrido

## LISTA DE ANEXOS

- Anexo A.** Análisis Cualitativo de las Cenizas
- Anexo B.** Análisis Cualitativo de las Cenizas
- Anexo C.** Espectro infrarrojo de las cenizas.
- Anexo D.** Espectro infrarrojo de las clinker.
- Anexo E.** Espectro infrarrojo del PPY.
- Anexo F.** Espectro infrarrojo de la PANI.
- Anexo G.** Espectro infrarrojo de la PANI dopada con cenizas al 20, 40 y 60%.
- Anexo H.** Espectro infrarrojo de la PANI dopada con clinker al 20, 40 y 60%.
- Anexo I.** Espectro infrarrojo del PPY dopado con clinker al 20, 40 y 60%.
- Anexo J.** Espectro de Impedancia de la PANI-Cenizas dopada durante 8 h.
- Anexo K.** Espectro de Impedancia de la PANI-Cenizas dopada durante 14 h.
- Anexo L.** Espectro de Impedancia de la PANI-Clinker dopada durante 8 h.
- Anexo M.** Espectro de Impedancia de la PANI-Clinker dopada durante 14 h.
- Anexo N.** Espectro de Impedancia de la PPY-Cenizas dopada durante 8 h.
- Anexo O.** Espectro de Impedancia de la PPY-Cenizas dopada durante 14 h.
- Anexo P.** Espectro de Impedancia de la PPY-Clinker dopada durante 8 h.
- Anexo Q.** Espectro de Impedancia de la PPY-Clinker dopada durante 14 h.
- Anexo R.** Certificado de participación en evento.

## PUBLICACIONES

Algunos apartes de este trabajo de tesis fueron aceptados en Nova Science Publishers y serán publicados en Julio de 2009. La referencia se cita a continuación:

Himanshu Narayan<sup>1</sup>, Hailemichael Alemu<sup>2</sup>, Vernon S. Somerset<sup>3</sup>, Emmanuel I. Iwuoha<sup>3</sup>, Monica L. Hernández<sup>4</sup>, July A. Hernández<sup>4</sup>, Angela M. Montaña<sup>4</sup> and José A. Henao<sup>4</sup>. Fly Ash Composites with Polyaniline: Synthesis, Characterization and Conductivity Measurements.

<sup>1</sup>Department of Physics and Electronics, National University of Lesotho, Roma 180, Kingdom of Lesotho, Southern Africa

<sup>2</sup>Department of Chemistry and Chemical Technology, National University of Lesotho, Roma 180, Kingdom of Lesotho, Southern Africa

<sup>3</sup>Department of Chemistry, University of the Western Cape, Private Bag X17, Bellville 7535, South Africa

<sup>4</sup>Grupo de Investigación en Química Estructural, Universidad Industrial de Santander, Carrera 27 Calle 9, Ciudad Universitaria, Bucaramanga, Colombia

También se presentaron algunos apartes del trabajo en el “XI Latin American Seminar of Analysis by X-Ray Techniques (SARX 2008)” el trabajo titulado “POLYANILINE AND POLIPYRROLE DOPED WITH FLY-ASH AND CLINKER: STRUCTURAL AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION”. el cual fue presentado en la modalidad de póster. Dicho evento se llevó a cabo del 16 al 20 de noviembre del año 2008 en la ciudad Cabo Frío, Rio de Janeiro, Brasil.

(Las certificaciones de participación en el evento se muestran en el Anexo R)

## RESUMEN

**TITULO:** EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA DE LOS POLÍMEROS CONDUCTORES DE ANILINA Y PIRROL DOPADOS CON CENIZAS VOLANTES Y CLINKER\*

**AUTORES:** HERNÁNDEZ MUÑOZ, July Andrea\*\*  
HERNÁNDEZ PEDRAZA Mónica Liliana\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Polímeros conductores, Cenizas, Clinker, Rayos X, Conductividad

Este estudio muestra la síntesis de polímeros conductores, utilizando los monómeros de anilina y pirrol como materiales de partida. Utilizando como agentes dopantes cenizas volantes y clinker. Las cenizas volantes se originan por la combustión de carbón en una termoeléctrica colombiana y el clinker es procedente de la combustión de carbono en el complejo minero de la carbonífera Cerrejón en la Guajira, Colombia. La síntesis química se realiza mediante una polimerización oxidativa en medio ácido utilizando persulfato de amonio como iniciador de la reacción, la temperatura de síntesis es de 5 °C. La mezcla es agitada durante 8 o 14 horas manteniendo agitación constante. El dopado se lleva a cabo in situ.

Los productos de síntesis fueron caracterizados utilizando difracción de rayos X (DRX), que permite estimar el grado de dopado por la comparación de los perfiles de difracción de las muestras con y sin dopaje. La Microscopía electrónica de barrido (SEM), Espectroscopía infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR), termogravimetría (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se utilizan como técnicas complementarias en la caracterización estructural. Para la cuantificación de las fases encontradas en los materiales de partida y en los productos, se utilizó difracción de rayos X empleando el método de Rietveld.

Los cambios en la conductividad de estos materiales se analizaron por espectroscopía de impedancia (IS) teniendo en cuenta la variación de agentes dopantes y el tiempo de reacción.

Los resultados de este estudio indicaron que agentes dopantes como las cenizas volantes y el clinker natural aumentan la conductividad de los PC gradualmente hasta conseguir un valor máximo de dopaje, a partir del cual el efecto resultante en la conductividad de los materiales es contrario.

---

\* Proyecto de Grado

\*\* Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Directores: Ángela Marcela Montaña, José Antonio Henao

## ABSTRACT

**TITLE:** STRUCTURAL AND ELECTRICAL EVALUATION OF ANILINE AND PYRROLE CONDUCTING POLYMERS DOPED WITH FLY ASH AND CLINKER

**AUTHORS:** HERNÁNDEZ MUÑOZ, July Andrea\*\*  
HERNÁNDEZ PEDRAZA Mónica Liliana\*\*

**KEY WORDS:** Conducting Polymers, Fly-ash, Clinker, X-Ray; Conductivity

This study shows the synthesis of conducting polymers using monomers aniline and pyrrole as starting materials. Using doping agents such as fly ash and clinker. The fly ash originated from the combustion of coal in a Colombian thermoelectric and clinker from the combustion of coal in the Complex Coal Mining CERREJON in the Guajira department. The chemical synthesis is performed by an oxidative polymerization in acidic media using ammonium persulfate as the initiator of the polymerization reaction; the synthesis temperature is 5 °C. The mixture was agitated for 8 or 14 hours with constant stirring. The Doping is made in situ.

The synthesis products were characterized using X-ray diffraction (XRD), which allows control the degree of doping by comparing the diffraction profiles of samples with and without doping. Scanning Electron Microscopy (SEM), Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FT-IR), Thermogravimetry (TGA) is used as complementary techniques in structural characterization. For the quantification of the phases found in the starting materials and products, we used X-ray diffraction using the Rietveld method.

Changes in the conductivity of these materials are analyzed by Impedance Spectroscopy (IS), taking into account the variation of doping agents and reaction time.

The results of this study indicated that agents dopants such as fly ash and clinker natural increase the conductivity of the PC gradually until achieve a maximum value of doping, from which the resultant effect on the conductivity of the materials is contrary.

---

\* College thesis

\*\* Faculty of Science, School of Chemistry, Directed by: Ángela Marcela Montaña, José Antonio Henao

## INTRODUCCIÓN

Los Polímeros Conductores (PC) son materiales orgánicos, y a diferencia de los polímeros convencionales, poseen una estructura que les permite el libre movimiento de electrones y que puede ser alterada mediante la incorporación de los agentes dopantes. Dichos dopantes facilitan el flujo electrónico hasta lograr que el polímero posea propiedades conductoras.

Por otra parte los subproductos de la combustión del carbón que se generan como desechos en una termoeléctrica (cenizas) y/o los que son generados por combustión natural del mismo en los complejos mineros (clinker), están compuestos generalmente por materiales de tipo aluminosilicatos, lo que les permite ser utilizados en diferentes campos de la industria. Entre los cuales se encuentra su uso como agentes dopantes en la síntesis de materiales compuestos y/o ingeniería de materiales.

Esta investigación se centró en la síntesis y caracterización de PC, de anilina y pirrol utilizando como agentes dopantes las cenizas (C) y el clinker (CK).

El estudio de estos materiales se llevó a cabo en dos etapas, la primera comprende la caracterización de los agentes dopantes, la síntesis de los polímeros, variando algunos parámetros durante el proceso de polimerización, para concluir esta etapa se realizó la caracterización estructural de los polímeros obtenidos (Sección 3.4). Finalmente en la segunda etapa se determinó la conductividad de los materiales sintetizados.

Con este estudio se pretende contribuir a la ciencia de materiales mediante el desarrollo de nuevos PC con propiedades eléctricas modificadas por dopantes económicos de alta disponibilidad y actualmente sin usos favorables para el medio ambiente.

## 1. MARCO DE REFERENCIA

### 1.1 ESTADO DEL ARTE

Antiguamente se pensaba en polímeros, como materiales aislantes incapaces de llegar a conducir la electricidad y solo se estudiaban sus propiedades físicas y mecánicas. En 1975, un afortunado error estudiantil en el grupo de H. Shirakawa y colaboradores, que consistió en la adición de sustancias no convencionales al medio de reacción, permitió establecer un notable aumento en las propiedades eléctricas de los polímeros, además de proporcionar una nueva ruta de síntesis por vía química para la obtención de estos materiales.[14]

Posteriormente se caracterizaron los primeros Polímeros Conductores (PC) obtenidos a partir del pirrol y tiofeno entre otros, y se describió la conductividad eléctrica de la polianilina, utilizando métodos electroquímicos.

Desde entonces las expectativas son enormes, tanto así que el estudio acerca de los polímeros conductores se ha incrementado debido a sus novedosas e importantes aplicaciones, que han sido el eje central de varios trabajos científicos durante los últimos años, en diferentes campos de la industria como:

- ◆ En medicina, como “actuadores”, materiales utilizados como músculos artificiales permitiendo mejorar la calidad de vida de pacientes que han sufrido accidentes generalmente de tipo ortopédico. El funcionamiento de estos dispositivos tiene como principio el cambio de volumen que sufren los polímeros conductores durante una reacción redox [26, 36]
- ◆ Fabricación de baterías y supercapacitores, como almacenadores de carga reemplazando materiales que contribuyen a la contaminación ambiental. [13, 20,25]

- ◆ Convertidores de energía solar en eléctrica, gracias a que presentan electrocromismo, una característica que no presentan los polímeros habituales.[12]
- ◆ Como aditivo en fabricación de componentes electrónicos con aplicación antiestática, evitando descargas de alto voltaje que pueden destruirlos.
- ◆ Como protectores ante la corrosión, especialmente utilizados como aditivos en pinturas y recubrimientos de superficie.[6, 8, 28]

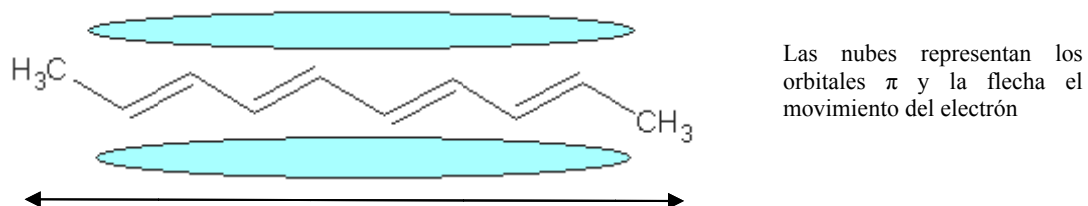
## 1.2 MARCO TEÓRICO

### 1.2.1 POLÍMEROS CONDUCTORES

Los PC son materiales sintéticos capaces de conducir la corriente eléctrica, están formados por moléculas que repiten su estructura de forma periódica, dando como resultado cadenas largas. Los principales átomos que componen dichas moléculas son carbono e hidrógeno, además de otros elementos como el nitrógeno, el azufre y oxígeno, ninguno de los cuales se destaca como buen conductor de la electricidad.

Estos polímeros están conformados generalmente por unidades aromáticas con alta deslocalización electrónica ocasionada por la presencia de electrones  $\pi$  ubicados en orbitales  $p$  solapados, dispuestos en enlaces sencillos y dobles carbono-carbono alternados que presentan hiperconjugación.

Figura 1. Hiperconjugación de las cadenas poliméricas y orbital  $\pi$  solapados



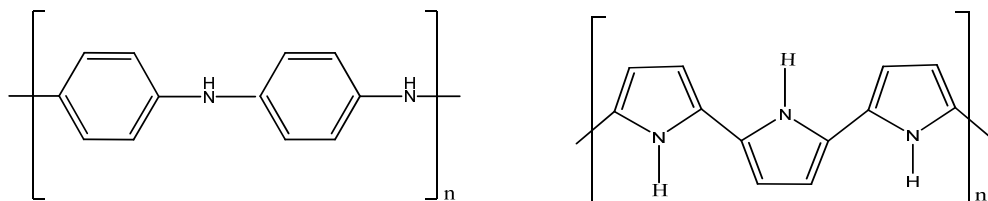
Los PC presentan algunas semejanzas estructurales, aún cuando sus propiedades pueden ser muy diferentes, ya que varían con el tipo de monómero y el método de síntesis. Los compuestos que más atención han recibido, debido a sus características especiales, son poliacetileno, politiofeno, polipirrol (PPY), y polianilina (PANI), entre otros.

Para que un polímero sea eléctricamente conductor, debe imitar a un metal, es decir, sus electrones tienen que tener libertad de movimiento y no estar enlazados a los átomos, por este motivo se hace necesario que el polímero posea enlaces conjugados como se ha mencionado anteriormente.

Existen dos clases de PC, los polímeros intrínsecamente conductores y los polímeros extrínsecamente conductores. Los intrínsecamente conductores son aquellos en los que la conductividad eléctrica se origina por la conjugación extendida de los electrones  $\pi$  a lo largo de la cadena, por ejemplo, la polianilina y el polipirrol. Los polímeros extrínsecamente conductores deben su conductividad a la inclusión de materiales conductores como metales, grafito, etc.

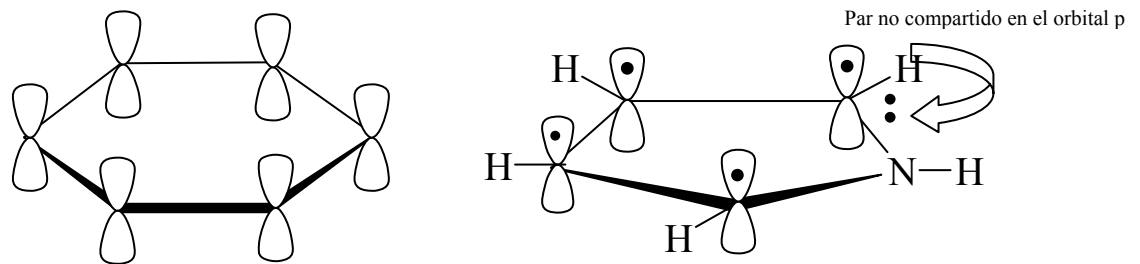
**1.2.1.1 Polianilina y Polipirrol** La PANI y el PPY son PC de gran importancia por presentar una amplia gama de aplicaciones, consecuencia de la estabilidad química y propiedades eléctricas que poseen, las cuáles pueden ser alteradas modificando su estado de oxidación y/o mediante reacciones de protonación y desprotonación.

Figura 2. Estructuras de la Polianilina y el Polipirrol.



Estos polímeros poseen electrones  $\pi$  en sistemas cíclicos conjugados en los que se encuentran traslapados orbitales p. Cada uno de los cuatro átomos de carbono que posee el pirrol y cada uno de los seis de la anilina contribuyen con un electrón  $\pi$ . El átomo de nitrógeno presente en el pirrol tiene hibridación  $sp^2$  y contribuye con dos electrones (su par no compartido). Los electrones  $\pi$  ocupan orbitales p, con lóbulos arriba y abajo del anillo (Figura 3). La conductividad eléctrica de estos polímeros se atribuye a la movilidad de los transportadores de carga (electrones, polarones y/o bipolarones), que puede producirse a lo largo de las cadenas es decir *intracadenaria*, o *intercadenaria* cuando ocurre entre las cadenas.

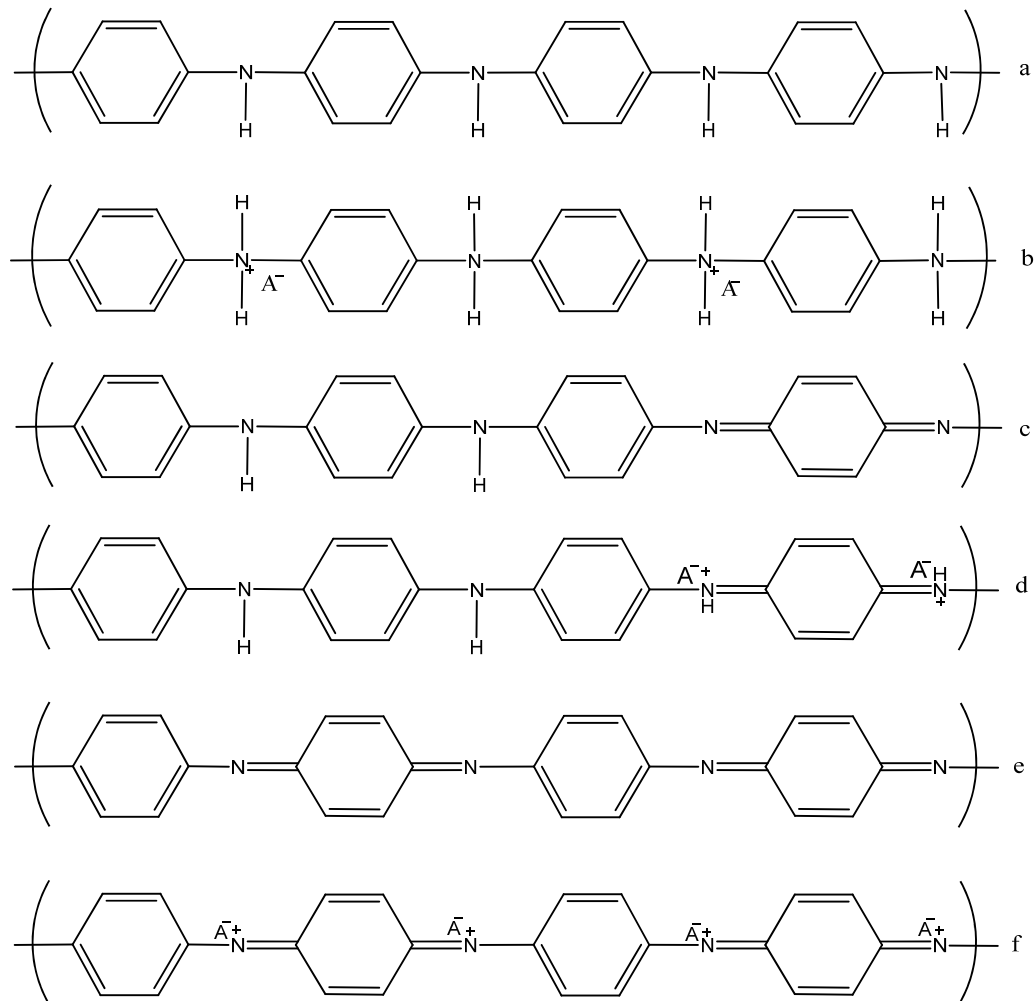
Figura 3. Orbitales  $\pi$  de la anilina y el pirrol.



La PANI y PPY pueden prepararse de diversas formas, los métodos más usados son: la síntesis química y electroquímica. La síntesis química se realiza mediante polimerización oxidativa de anilina o pirrol en medio acuoso, utilizando ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico (HCl) y ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) y agentes oxidantes como persulfato de amonio ( $(NH_4)_2(SO_4)_2$ ), peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ), triclóruo férrico ( $FeCl_3$ ) y dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ), entre otros. La vía electroquímica es análoga a la polimerización oxidativa, pero mediante un proceso heterogéneo, teniendo lugar sobre la superficie de un electrodo. Existen métodos menos usados como polimerización fotoiniciada, polimerizaciones por condensación, síntesis por emulsión inversa, oxidación en plasma y síntesis directa catalizada, entre otros.

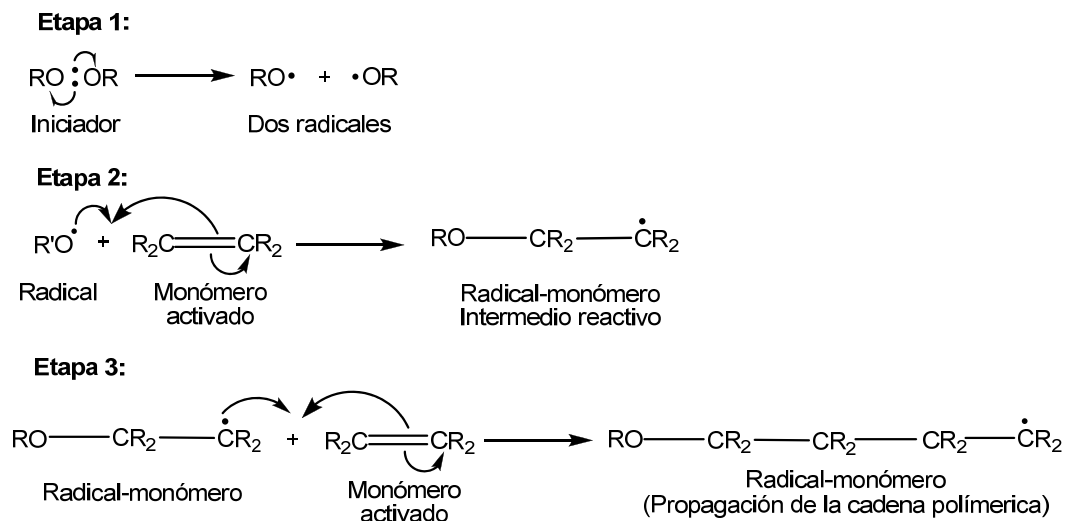
La PANI en particular, puede hallarse en cinco estados de oxidación dependiendo de la forma de síntesis, obteniéndose desde su estado más reducido Leucoemeraldina, hasta su estado más oxidado Pernigranilina, pasando por un estado neutral llamado Emeraldina base.

Figura 4. Diferentes formas estructurales de la PANI según su estado de oxidación  
a. Leucoemeraldina base, b. Leucoemeraldina sal, c. Emeraldina base, d. Emeraldina sal, e. Pernigranilina base, f. Pernigranilina sal



**1.2.1.2 Reacciones de polimerización** En el mecanismo de polimerización por radicales libres, la disociación radicalaria del iniciador da comienzo al proceso (Etapa 1). El radical resultante se adiciona al monómero activado, formando un intermediario reactivo, (Etapa 2). Este intermediario reacciona a su vez con otro monómero activado (Etapa 3) y el proceso de formación de enlaces en esta última etapa puede repetirse miles de veces para dar una cadena polimérica muy larga. [7] (Figura 5).

Figura 5. Mecanismo de polimerización por radicales libres.



**1.2.1.3 Cambios de color en los PC** Las variaciones realizadas a los PC, además de afectar las propiedades eléctricas, influyen directamente en las propiedades ópticas; por ejemplo, la PANI en su estado reducido es no conductora y transparente, en estado neutro es conductora y de color verde, y en estado oxidado es no conductora y azul oscura. Este cambio de color asociado al estado de oxidación se denomina electrocromismo y le confiere diferentes aplicaciones. El electrocromismo obedece a un cambio reversible de las propiedades ópticas del polímero cuando se le aplica un campo eléctrico, por este motivo, en las

reacciones de óxido-reducción en cada estado de oxidación el polímero presenta un color diferente.

Tabla 1. Cambios de color asociados al dopaje en algunos polímeros conductores.

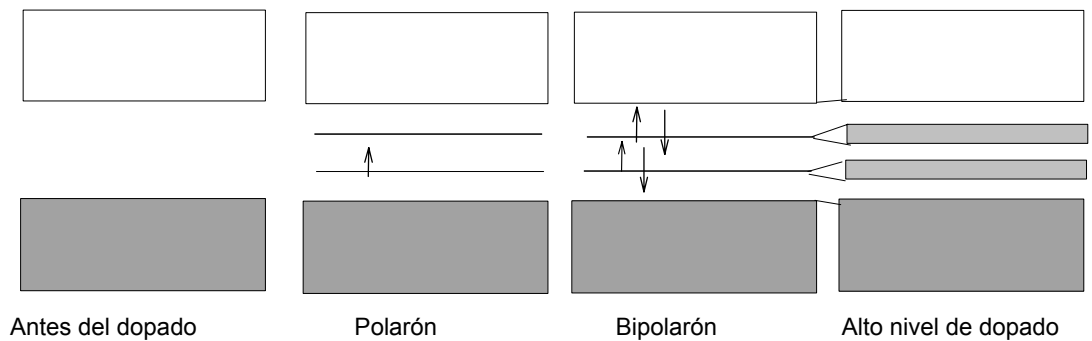
<b>POLÍMERO</b>	<b>COLOR/ FORMA NO DOPADA</b>	<b>COLOR /FORMA DOPADA</b>
Politiofeno	Rojo	Azul
Polipirrol	Amarillo- Verdoso	Azul oscuro
Polianilina	Amarillo	Verde o Azul
Poliisotianafteno	Azul	Amarillo Brillante

### 1.2.2 DOPADO

Como se mencionó anteriormente la presencia de enlaces conjugados, es importante para que exista cierto grado de conductividad, sin embargo, no es suficiente. Para que el polímero sea un buen conductor eléctrico debe ser alterado, ya sea extrayendo electrones (oxidación) o bien añadiéndolos (reducción). Este procedimiento, se conoce con el nombre de dopado.

Existen dos tipos de agentes dopantes tipo p y tipo n; los tipo p remueven electrones de la banda de valencia dejando la molécula con carga positiva y los tipo n agregan electrones a la banda de conducción para que la molécula quede cargada negativamente. Las cargas que se agregan o se quitan producen cambios en la posición de los átomos que ocasionan la aparición de islas de cargas de diferente tipo llamadas solitones, polarones (radical catiónico) o bipolarones (un par de polarones con spin opuesto).

Figura 6. Esquema de evolución de bandas en un proceso de dopado n.



Los PC que tienen anillos aromáticos no forman solitones, pero si forman polarones o bipolarones. Un grado de dopado alto en las cadenas poliméricas ocasiona un traslape en las islas dejando las bandas a semillenas, de modo que los electrones pueden fluir libremente y el polímero conduce. Dopado p se llama a la oxidación de polímero neutro y a su reducción dopado n.

Por ejemplo cuando un PC es dopado con un ácido fuerte o un metal es posible obtener valores altos de conductividad mientras que cuando se emplean materiales arcillosos como agentes dopantes los valores de conductividad eléctrica medidos son bajos. Al comparar mediciones para un mismo agente dopante se encuentra que éste influye significativamente en las propiedades finales del material.

**1.2.2.1 Cenizas** Las cenizas volantes se producen a partir de la quema del carbón, proceso que se realiza principalmente en las centrales eléctricas, en donde este mineral constituye la materia prima. Cada año se producen cientos de millones de toneladas de cenizas volantes residuales a nivel mundial, generando un problema por su masiva acumulación, debido a que cada vez surgen más aplicaciones para estas cenizas han dejado de ser un desecho, constituyéndose por el contrario en un material cuyo uso es ambiental y económicamente viable.

Actualmente solo alrededor de la cuarta parte del total de cenizas producido es utilizado por la industria de la construcción, incluso si todas las aplicaciones existentes se incluyen la fracción utilizada de manera significativa no suma más del 50% de cenizas producidas al año.

En los últimos años se han intensificado los esfuerzos en todo el mundo a fin de identificar nuevas aplicaciones de las cenizas, y algunos resultados son bastante prometedores, notándose que un mayor desarrollo en este sentido depende en gran medida de una mejor comprensión de las diversas propiedades químicas y físicas del material.

Se observan grandes diferencias en la composición química de las cenizas dependiendo del lugar de donde provengan debido al tratamiento realizado en cada termoeléctrica. En la Tabla 2 se muestra la composición química de las cenizas obtenidas en diferentes países.

Tabla 2. Composición química de las cenizas obtenidas en diferentes países.

Fase %	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
<b>S. África</b> <sup>a</sup>	41.50	37.20	2.45	9.95	2.27	0.53	0.83	0.50	1.35	2.65
<b>Australia</b> <sup>b</sup>	50.78	31.28	4.87	0.73	2.58	0.17	0.49		0.07	2.47
<b>China</b> <sup>b</sup>	43.52	20.53	10.47	8.26	2.52	1.19	1.25			0.91
<b>Colombia</b> <sup>a</sup>	53.90	28.00	6.53	4.73	1.47	0.66	1.77	0.40	0.76	1.92
<b>Grecia</b> <sup>c</sup>	26.00	10.60	6.59	42.10	1.48	0.17	0.80	5.57		
<b>India</b> <sup>d</sup>	58.12	29.20	6.40	1.69	0.86	0.14	1.23	trazas		
<b>Indonesia</b> <sup>b</sup>	34.21	15.19	5.91	13.52	5.61	6.88	1.14			0.71
<b>Japón</b> <sup>c</sup>	57.50	26.10	4.00	5.10	1.30	1.50	1.35	0.40		
<b>Netherlands</b> <sup>c</sup>	50.46	25.74	6.53	4.32	2.24	2.04	4.43			
<b>Filipinas</b> <sup>b</sup>	46.16	31.91	8.67	6.85	1.52	1.47	0.85			1.62
<b>Polonia</b> <sup>c</sup>	50.80	23.90	8.60	3.60	2.80	0.80	2.90	0.80		
<b>Arabia S.</b> <sup>c</sup>	52.30	25.20	4.60	10.00	2.20	0.60				
<b>España</b> <sup>a,c</sup>	49.80	17.30	8.70	24.90	1.90	0.30	1.70	4.30		
<b>Taiwan</b> <sup>c</sup>	48.75	23.21	4.15	3.93	1.00	0.24	1.10			
<b>Tailandia</b> <sup>b</sup>	51.17	25.15	8.57	5.82	1.89	0.36	2.73			
<b>Turquía</b> <sup>c</sup>	27.40	12.80	5.50	47.00	2.50	0.20	0.20	6.20		
<b>Ucrania</b> <sup>c</sup>	50.09	28.10	11.70	1.62	1.54	0.28	0.62			
<b>USA</b> <sup>a,c</sup>	52.24	19.01	15.71	4.48	0.89	0.82	2.05	1.34		
<b>Yugoslavia</b> <sup>c</sup>	52.56	26.33	6.81	5.96	2.21	0.24	1.14	1.02		

<sup>a</sup>Ref. [5, 38]; <sup>b</sup>Ref. [37]; <sup>c</sup>Ref. [15]; <sup>d</sup>Ref. [24]

Las cenizas utilizadas para este trabajo provienen de la termoeléctrica TERMOZIPA, ubicada en el municipio de Tocancipá departamento de Cundinamarca (Colombia).

Figura 7. Cenizas volantes



Dentro de las aplicaciones en desarrollo de las cenizas se encuentran, la obtención de nuevos materiales, aplicaciones ambientales, y reparaciones del suelo, entre otras.

**1.2.2.2 Clinker** La formación del clinker ocurre por la combustión espontánea o autocombustión, del carbón. El proceso es oxidativo y surge como consecuencia de exponer el carbón a diferentes condiciones atmosféricas, erosión, prácticas mineras a cielo abierto y por el contacto con oxígeno introducido a profundidad, bien sea a través de las discontinuidades tectónicas o por la presencia de agua en el sistema. La oxidación natural “in situ” del carbón se acelera rápidamente, bajo condiciones adecuadas, proceso que da inicio al autocalentamiento y posterior autocombustión. El proceso de oxidación se da cuando el carbón entra en contacto con el oxígeno.

La temperatura del carbón aumenta proporcionalmente, con el avance de la reacción de oxidación; para detener este proceso se debe disipar el calor de

oxidación. A medida que el rango de oxidación incrementa de manera exponencial con la temperatura, el calentamiento del carbón se dará más velozmente, y el autocalentamiento inicial superará al punto de ignición logrando la combustión espontánea. Cuando el carbón está en medio húmedo muestra un proceso exotérmico en el cual también hay calentamiento espontáneo del carbón. El tamaño, rango, factores geológicos, prácticas mineras, flujo de aire, y aumento de la temperatura [22] son otros factores que inciden en el calentamiento. El clinker utilizado en este trabajo proviene del Complejo Carbonífero Minero del Cerrejon ubicado en el departamento de la Guajira (Colombia).

Figura 8. Clinker proveniente del Cerrejón.



El clinker puede ser estudiado no sólo con relación a su origen sino también a su uso potencial como indicador de los recursos del carbón. Además, las características especiales del clinker lo hacen una fuente eficaz para la síntesis de nuevos materiales.

### **1.2.3 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES**

El polímero es naturalmente amorfo pero la inserción de un agente dopante organiza sus cadenas otorgándole una estructura semicristalina, con vacíos en varios puntos de la red y moléculas de agente dopante en otros. La cristalinidad depende de las condiciones de obtención del material polimérico, es decir está

sujeta a la ruta de síntesis escogida. La variación de las condiciones de síntesis química permite controlar las propiedades estructurales y eléctricas de los materiales que se desean obtener. Dicho control se rige por el cambio en los valores de las variables de proceso como son: solvente y compactamiento del polímero obtenido, tipo y cantidad del agente dopante. Este último incide en un aumento o disminución de la conductividad y demás propiedades eléctricas incrementando las interacciones de electrones tipo  $\pi$  deslocalizados en el polímero.

Un aumento en la presión remueve los huecos o vacancias presentes entre las cadenas del polímero logrando una estructura planar, en donde los electrones pueden fluir libremente y con mayor facilidad, aumentando la conductividad del material. El aumento de conductividad por modificación de la presión se da tanto a nivel intercatenario como intracatenario, lo cual favorece sobremanera, ya que es posible tener una idea previa de las propiedades estructurales y eléctricas finales del polímero a obtener. El solvente utilizado durante el proceso juega un papel importante debido a que un sustituyente de mayor tamaño en las cadenas poliméricas aumenta la conductividad intracatenaria, al tiempo que otorga mayor rigidez a la red, permitiendo un mejor compactamiento entre las cadenas en la estructura semicristalina. Es posible concluir que la conductividad y la estructura de un polímero semiconductor dependen de factores intrínsecos como el peso molecular, la morfología y la cristalinidad y de factores extrínsecos como el dopado.

#### **1.2.4 CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS**

Aunque la conductividad en PC puede alcanzar valores metálicos ( $\sigma > 10^4 \text{ Scm}^{-1}$ ), es diferente de la conductividad metálica (Tabla 3). En un conductor el flujo eléctrico proviene del movimiento de electrones, los cuales pueden moverse a

través de estados discretos de energía, conocidos como bandas, dichas bandas pueden estar llenas de electrones o vacías.

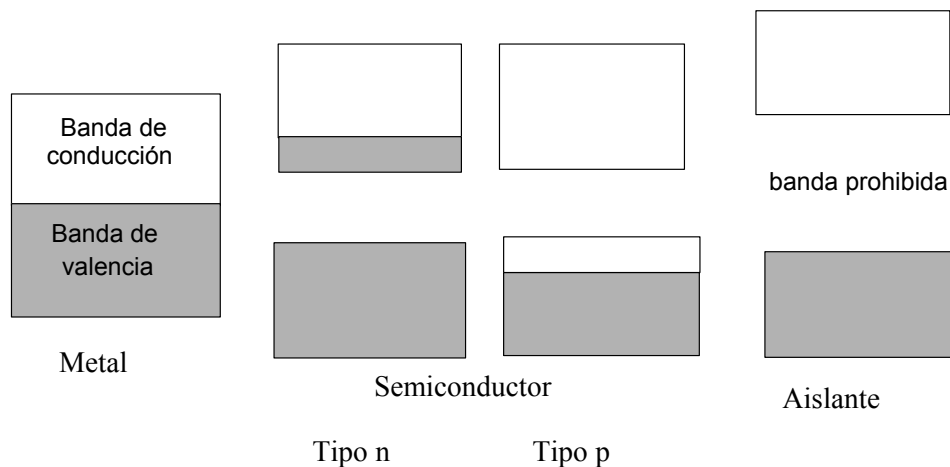
Tabla 3. Comparación entre conductividad de Metales y Polímeros Conductores.

Material	Conductividad Eléctrica Scm <sup>-1</sup>
Plata	63,01×10 <sup>4</sup>
Cobre	59,6×10 <sup>4</sup>
Oro	45,5×10 <sup>4</sup>
Aluminio	37,8×10 <sup>4</sup>
Polipirrol (I, Br, Li o Na)*	500-7500**
Polipirrol (PVA)*	1,5×10 <sup>-9**</sup>
Politiofeno (FeCl, tiosilato, BF, ClO)*	1000**
Polianilina (FA)*	1×10 <sup>-4**</sup>

\* Agente dopante utilizado. \*\* Conductividad Aproximada.

Sin embargo la conducción de la electricidad no se da en bandas completamente llenas o en bandas totalmente vacías, como es el caso de los aislantes y semiconductores; para que un material sea conductor eléctrico, las bandas deben estar parcialmente llenas como en los metales.

Figura 9. Esquema de bandas para diferentes materiales



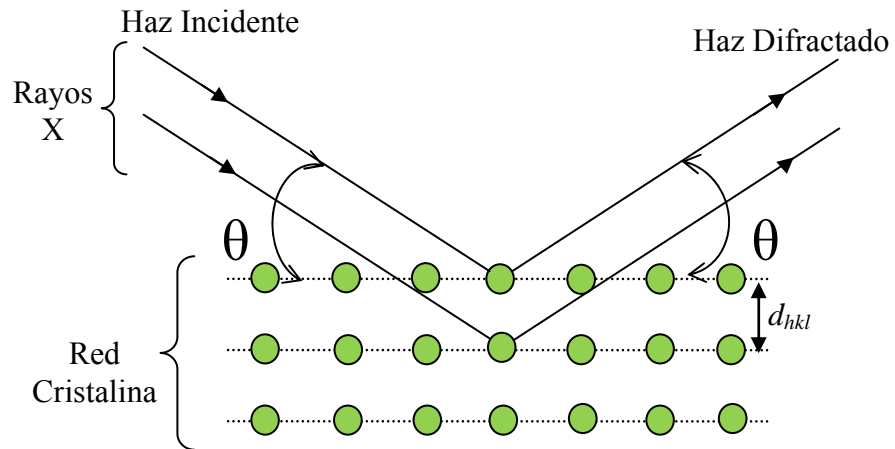
El agente dopante juega un papel importante en los cambios de conductividad de los polímeros, ya que dependiendo de su naturaleza y cantidad incrementará o disminuirá esta variable. Los cambios de temperatura también afectan la conductividad, para los PC existe una dependencia inversa entre estas variables, es decir un aumento de temperatura genera una disminución en la conductividad eléctrica del material; mientras que para polímeros semiconductores y aislantes la dependencia es directa, es decir, que a mayor temperatura hay mayor conductividad eléctrica. [17,18]

## **1.2.5 ANÁLISIS ESTRUCTURAL**

**1.2.5.1 Difracción De Rayos X (DRX):** [31] La cristalografía química estudia compuestos de interés químico y biológico, proporcionando medidas precisas de dimensiones moleculares fundamentales en el análisis de polímeros conductores. Se utiliza esta técnica porque con ella es posible caracterizar estructuralmente el material e identificar sus fases cristalinas y confirmar si las condiciones termodinámicas y cinéticas establecidas en cada caso fueron favorables para la obtención del producto semicristalino. Es además una técnica no destructiva, lo que la hace muy ventajosa. También es posible hacer análisis cualitativo y cuantitativo, de textura y de tensión, además de un exhaustivo control de la calidad.

La DRX es un fenómeno físico que se produce cuando interacciona un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación.

Figura 10. Ley de Bragg



Considerando la reflexión de un haz de rayos X sobre un sólido cristalino (Figura 10) los planos cristalinos actúan como espejos reflejando el haz de rayos X incidente.

Cuando un haz de rayos X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo  $\theta$  una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos y se dispersa parcialmente, la que queda pasa a la tercera capa, etc. El efecto acumulativo de esta dispersión por los átomos ordenados en la red cristalina es la difracción del haz.

Para que exista difracción de rayos x es necesario que:

- El espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente del mismo orden que la longitud de onda de la radiación.
- Los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de forma regular.
- El haz incidente de rayos X sea monocromático es decir, debe contener fotones de una sola longitud de onda.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la **Ley de Bragg**, que predice la dirección en la que se da la interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal, matemáticamente se expresa de la siguiente forma:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Esta ecuación establece la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados, la longitud de onda  $\lambda$  de la radiación de rayos X incidente y las distancias interplanares de los planos cristalinos.

**Técnica de Polvo** Al colocar un cristal frente a un haz de rayos X, uno de los planos se colocará exactamente en el valor correcto de  $\theta$  para reflejar; entonces, si rotamos el cristal alrededor de la dirección del haz incidente de rayos X de tal forma que dicho plano que causa la reflexión esté aún colocado en el ángulo  $\theta$  en relación al haz de rayos X, el haz reflejado describirá un cono con el cristal en el ápice del cono. Sin embargo, cuando se tienen cientos de cristales cada uno de ellos colocado de tal forma que uno de sus planos está exactamente en el ángulo de reflexión correcto, con respecto al haz incidente, se tienen cientos de haces incidentes dando cada uno un punto observable.

Si la muestra en polvo se coloca dentro del haz de rayos X, habrá muchos cristales en ese polvo que estarán en posición de reflejar el haz incidente y habrá un número suficiente de ellos para conseguir el efecto no de reflexión puntual, sino de una serie continua de reflexiones puntuales las cuales caerán a lo largo del arco del cono. Esta es la base del método de polvo que es la técnica más comúnmente utilizada en cristalografía de rayos X.

Figura 11. Difractómetro de Rayos X de polvo.



El difractómetro de polvo es un instrumento que registra la información en un detector electrónico de radiaciones y es operado con la ayuda de una computadora; este detector está dotado de un sistema de movimiento continuo y uniforme que le permite deslizarse a lo largo del intervalo angular donde se producen las reflexiones de Bragg. El perfil de difracción sencillamente aparece formado por una serie de máximos de intensidad distribuidos en función de los valores angulares,  $2\theta$ , de las reflexiones que representan. Las alturas de estos máximos, o más, exactamente, sus áreas, constituyen magnitudes representativas de las intensidades de las reflexiones correspondientes, las cuales pueden ser medidas con gran exactitud y reproducibilidad.

**Análisis Cualitativo.** La DRX es la técnica ideal para la identificación de fases en muestras policristalinas, ya que cada sustancia produce siempre un diagrama de difracción característico, independientemente de que se encuentre en estado puro o formando parte de una mezcla de sustancias. La identificación de las fases cristalinas se realiza mediante el método de Hanawalt utilizando la base de datos cristalográfica PDF-2 de la ICDD. [31] La exactitud del análisis cualitativo por el método de Hanawalt se debe a la utilización de un pequeño rango de  $\pm 0.01$  para el intervalo de los valores de  $d$ , reduciéndose así las posibilidades de error en el análisis. Este método utiliza las tres líneas más intensas para el análisis cualitativo

permutándolas entre sí para minimizar el problema de las orientaciones preferidas que se puedan presentar en el análisis de la muestra. Este método también permite identificar las posibles fases secundarias que se puedan formar en una síntesis. [16, 31]

Actualmente existen programas informáticos que permiten realizar este proceso de manera automática; mediante comparación directa del perfil de difracción observado con los perfiles de los patrones de difracción obtenidos de la base de datos (PDF-2), uno de ellos es el *Crystallographica Search Match (Oxford Cryosystems)*. Además se cuenta con las bases de datos JCPDS-ICDD, que facilita enormemente la identificación de fases cristalinas por el método de polvo.

**Análisis Cuantitativo.** La DRX de polvo es el procedimiento más útil para obtener información cuantitativa de muestras policristalinas ya que las intensidades de las líneas de difracción de cada fase son proporcionales a la fracción en volumen de la fase presente en la muestra, todo esto con ayuda de un sistema computacional basado en el método de Rietveld, que consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de DRX utilizando el sistema de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc.), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas (slits), tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos-X en la muestra, etc.).

El método está basado en la siguiente ecuación:

$$W_p = S_p(ZMV)_p / \sum_{i=1}^n S_t(ZMV)_t$$

Donde  $W$  es la fracción de peso relativa de la fase  $p$  en un mezcla de  $n$  fases, y  $S$ ,  $Z$ ,  $M$ , y  $V$  son, respectivamente, el factor de escala de Rietveld, el número de fórmulas por celda unidad, la masa de la fórmula unitaria (en unidades de masa atómica) y el volumen de la celda unidad (en  $\text{Å}^3$ ).

Entre las ventajas que ofrece este método se destacan:

- El ajuste del espectro de difracción completo minimiza el problema del solapamiento entre picos de difracción.
- Todas las reflexiones correspondientes a las diferentes fases se incluyen explícitamente en el refinamiento, reduciendo así la incertidumbre en los valores de las fracciones en peso.
- El proceso de ajuste permite observar la existencia de efectos de orientación preferencial.

Los programas que desarrollan este método son Fullprof, DBWS, GSAS, Rietan y RIQAS. [29]

**1.2.5.2 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR):** Esta técnica tiene amplias aplicaciones en análisis cualitativo y cuantitativo. Su principal utilización ha sido la identificación de compuestos orgánicos, ya que los espectros correspondientes suelen ser complejos y contienen numerosos máximos y mínimos que pueden servir para realizar comparaciones. En efecto, el espectro de infrarrojo de un compuesto orgánico representa una de sus propiedades físicas características. [38]

**1.2.5.3 Microscopia Electrónica De Barrido (SEM):** Consiste en aplicar un voltaje entre la muestra y un filamento conductor, dando por resultado la emisión del electrón del filamento a la muestra, en un ambiente de vacío, ( $10^{-1}$  a  $10^{-10}$ Torr). Los electrones son dirigidos a la muestra por una serie de lentes electromagnéticas y las interacciones con la muestra que dan lugar a la emisión de electrones o de fotones ocurren mientras que los electrones penetran la

superficie. Las partículas emitidas se pueden recoger con el detector apropiado para mostrar la información sobre el material.

La imagen de SEM formada es el resultado de la intensidad de la emisión del electrón secundario para cada punto (x,y) durante el barrido del haz electrónico a través de la superficie. [34]

## 1.2.6 ANÁLISIS ELÉCTRICO

**1.2.6.1 Espectroscopia de Impedancia (IS):** La espectroscopia de impedancia es una de las técnicas usadas frecuentemente durante la caracterización de materiales amorfos, monocristalinos y policristalinos. Es empleada para evaluar las propiedades eléctricas de la mayoría de los sistemas en estado sólido, tales como electrolitos sólidos, algunas clases de cerámicos y materiales magnéticos.

La IS está basada en la posibilidad de separar las diferentes contribuciones a la respuesta de impedancia de un material, mediante la medición de dicha respuesta en un intervalo amplio de frecuencias.

Los espectros de impedancia pueden ser analizados mediante circuitos eléctricos equivalentes, compuestos por elementos tales como resistencias (R), capacitancias (C), e inductancias (L), etc., combinados de tal manera que reproduzcan los espectros medidos. La impedancia (Z) es un término que describe la resistencia eléctrica (R), cuando se utiliza corriente alterna (AC), la unidad de medida es el ohm ( $\Omega$ ). Por tanto la fórmula empleada para conocer la conductividad eléctrica a partir de Z.

$$\sigma = \frac{L}{A * R}$$

Donde  $L$  es la distancia entre los electrodos medida en  $\text{cm}$ ,  $A$  es el área de la superficie de contacto medida en  $\text{cm}^2$  y  $R$  la resistencia del material que equivale a la impedancia del mismo, medida en  $\Omega$ .

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS AGENTES DOPANTES

- **Análisis Cualitativo**

**Preparación de las muestras y toma de datos** Las muestras de cenizas y clinker fueron pulverizadas, utilizando un mortero de ágata hasta obtener un tamaño de partícula de  $38\mu\text{m}$ , se realizó el montaje de las muestras en el portamuestra de llenado lateral. (Figura. 12)

Figura 12. Montaje llenado lateral



La toma de datos de las muestras se realizó en un difractómetro marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB ubicado en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander. Las condiciones de trabajo para cada muestra se describen en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de medida de DRX

PARÁMETRO		DATOS
Radiación		CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )
Voltaje		40 kV
Amperaje		20 mA
Rango de medición		2 – 70° ( $2\theta$ )
Tiempo de muestro / paso		2 s
Intervalo de muestreo		0.02° ( $2\theta$ )
Rendijas	DS	1°
	RS	0.3°
	SS	1 mm

La caracterización de los dopantes se realizó con el software Search-Match, en el cual se observaron los picos obtenidos en los difractogramas, y mediante una comparación del perfil observado, con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Center for Diffraction Data (ICDD), se identificaron las fases cristalinas presentes.

- **Análisis Cuantitativo por el Método de Rietveld.**

Una vez realizado el análisis cualitativo de las muestras; se realizó el análisis cuantitativo por el Método de Rietveld de la siguiente manera:

**Preparación de las muestras:** Se prepararon mezclas de cada una de las muestras y el estándar de referencia (*corindón*  $Al_2O_3$ ) en relación de porcentaje en peso 80:20. La mezcla fue transferida a pequeños viales de vidrio debidamente marcados y tapados herméticamente. Posteriormente, cada vial fue golpeado contra una superficie sólida durante de 10 minutos, mientras se rotaba lentamente. Este procedimiento hace que los dos componentes se mezclen sin aglomeración y se favorezca la homogenización. El tipo de montaje utilizado para cada una de las mezclas fue llenado lateral o de método de McMurdie.

**Refinamiento de Rietveld** Los refinamientos para el análisis cuantitativo de fases fueron efectuados con el programa *Riqas* versión 5.0.7. (MDI, *Rietveld Quantitative Analysis and Whole Pattern Fitting*, 1999). El refinamiento fue llevado

a cabo en la secuencia general para cada una de las fases presentes en las muestras hasta alcanzar la convergencia, refinando los siguientes parámetros: factores de escala, parámetros del background, constantes de celda, parámetros del ancho máximo a la altura media del pico FWHM (U, V, W) para todas las fases, intensidad de la fase amorfa y posiciones atómicas.

Las fases que no se lograron refinar con éxito son aquellas que poseían reflexiones de muy baja intensidad y por lo tanto fueron eliminadas de dicho refinamiento. El progreso del refinamiento a su vez fue monitoreado, mediante la inspección del aporte de cada fase al patrón del gráfico de diferencias. Igualmente la calidad del ajuste entre los perfiles de difracción calculados y los observados fue evaluado utilizando los criterios de ajuste: factor  $R_P$  (*R-patrón*),  $R_{wp}$  (*R-patrón pesado*),  $R_B$  (R-Bragg) y el índice de bondad de ajuste (goodness of fit GOF)  $\chi^2$ .

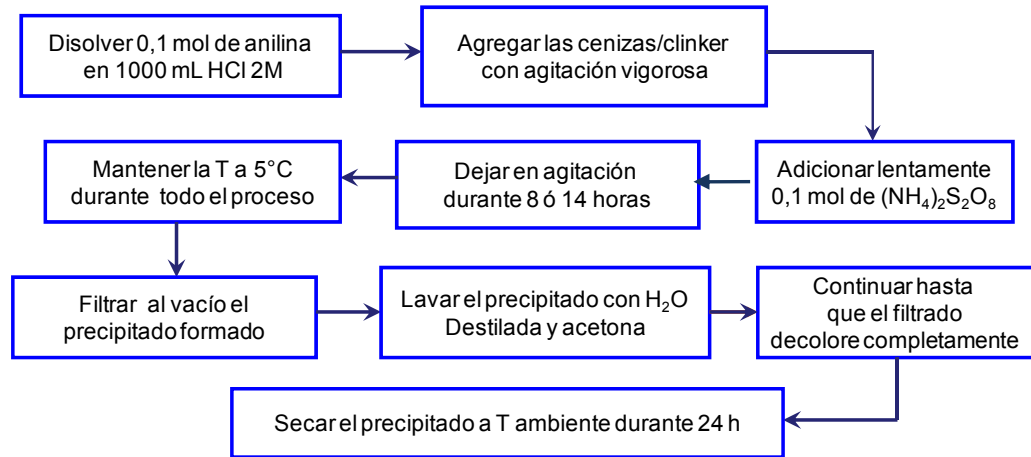
Al finalizar el refinamiento del material, es posible determinar la composición para cada una de las fases presentes en él. Estos valores son sus respectivos porcentajes en peso, además la cantidad de material amorfo es también cuantificada. [43]

## 2.2 SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS

Una vez conocida la composición mineralógica de los agentes dopantes se procedió a realizar los experimentos de síntesis de los polímeros. De acuerdo con lo reportado en la literatura, [24] el procedimiento de síntesis se llevó a cabo por medio de una polimerización oxidativa en medio ácido, utilizando como agente oxidante (iniciador de la polimerización) el persulfato de amonio  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ . Adicionalmente, se realizaron variaciones en la concentración del agente dopante entre 20%, 40% y 60% y el tiempo de reacción 8 y 14 h, durante el proceso de polimerización (Figura 13).

A continuación se muestran detalladamente los procedimientos utilizados para la síntesis de los polímeros.

- Polianilina



- Polipirrol

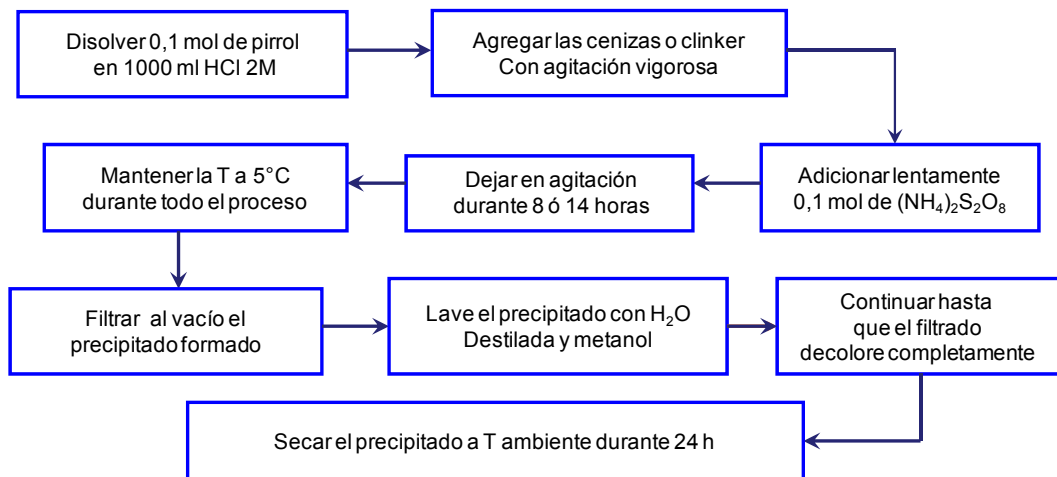
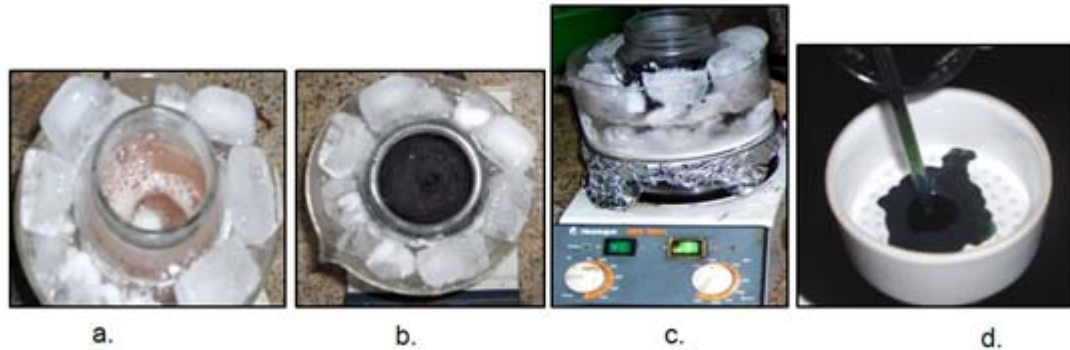


Figura 13. Síntesis de los polímeros a) dopado con clinker, b) dopado con cenizas c) polimerización d) filtrado del producto



## 2.2.1 Caracterización Estructural de los Polímeros

### 2.2.1.1 Difracción de Rayos X

- **Análisis Cualitativo**

**Preparación de las muestras y toma de datos:** Las muestras de PANI y de PPY fueron pulverizadas, utilizando un mortero de ágata hasta obtener un tamaño de partícula de  $38\mu\text{m}$ , se realizó el montaje de las muestras en el portamuestra de llenado frontal.

La toma de datos se realizó en un difractómetro marca BRUKER D8 FOCUS (Tabla 5), ubicado en el Laboratorio de Difracción de Rayos X adscrito al Programa de Caracterización y Estructura de Materiales (PCEM) del Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas INZIT, ubicado en la ciudad de Maracaibo, estado de Zulia, Venezuela.

El tratamiento de los datos se realizó de los polímeros se realizó como se describió anteriormente para los agentes dopantes (sección 2.1)

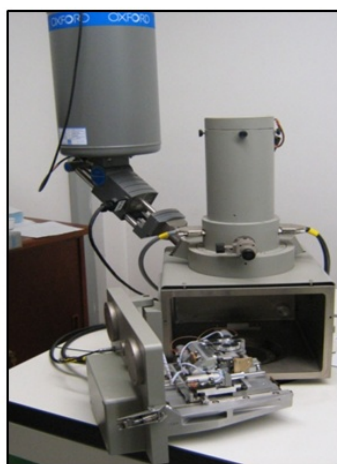
- **Análisis Cuantitativo**

Una vez realizado el análisis cualitativo de las todas las muestras; se escogieron dos polímeros al azar (PPY-CK20% 14 h) (PANI-C60% 14 h) y se llevó a cabo el análisis cuantitativo por el Método de Rietveld de la misma manera que se hizo para los dopantes.

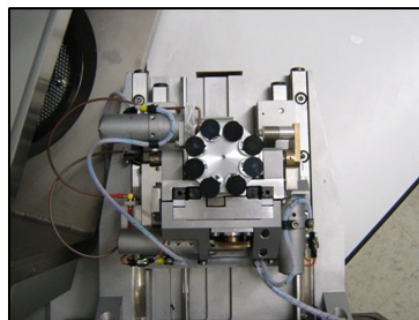
**2.2.1.2 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR)** El estudio mediante esta técnica se llevó a cabo en un espectrómetro infrarrojo transformada de Fourier marca Bruker modelo Tensor 27 sobre pastillas de KBr, el cual se encuentra en la Escuela de Química de La Universidad Industrial de Santander.

**2.2.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)** La morfología de los productos fue examinada por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio electrónico marca LEO 430 de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, bajo las siguientes condiciones analíticas: EHT=18,00kV, Zoom=1000X, corriente=2,1nA, presión= $9,69 \times 10^{-0,05}$  Torr. (Figura 14)

Figura 14 a. Microscopio Electrónico de Barrido b. Montaje de la muestra



a.

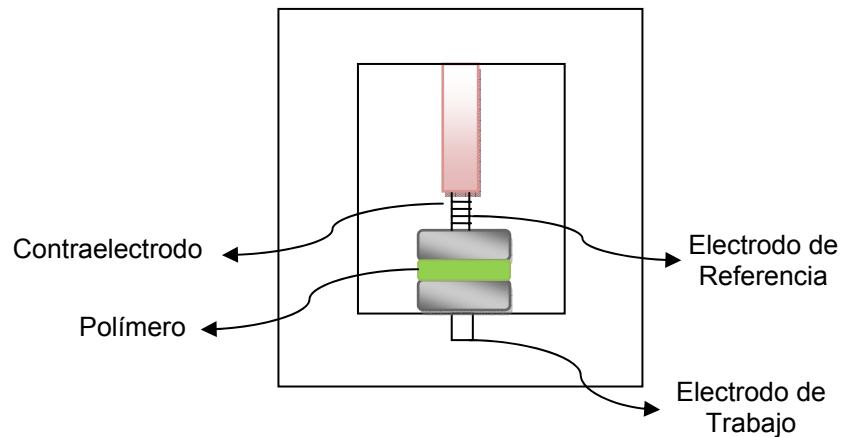


b.

**2.2.1.4 Espectroscopía de Impedancia** La caracterización eléctrica de los materiales obtenidos se realizó en un espectroscopio de impedancias marca FrameWork EIS modelo PC4 utilizando el software GAMRY INSTRUMENTS, ubicado en el Grupo de Investigación en Superficies Electroquímica y Corrosión GSEC de la UPTC (Figura 15).

El rango de frecuencias usado fue 0,1 Hz hasta  $1 \times 10^6$  Hz, se utilizaron electrodos de acero inoxidable y las mediciones se realizaron a temperatura ambiente usando AC.

Figura 15. Diagrama del montaje experimental usado en la toma de datos de impedancia.



### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS AGENTES DOPANTES

Los agentes dopantes (cenizas y clinker) se caracterizaron mediante la técnica de difracción de rayos X.

**3.1.1 Análisis Cualitativo** En la Figura 16 se muestran los patrones de DRX obtenidos para las cenizas y el clinker, estos patrones muestran las diferentes fases cristalinas encontradas para cada uno de los dopantes.

- **Cenizas**

En la Tabla 5 se encuentran las fases minerales de las cenizas y la posición de las reflexiones más intensas de cada fase.

Tabla 5. Fases minerales encontradas para las Cenizas.

Fase	Fórmula	2θ (grados)	Intensidad
<b>Cuarzo</b>	SiO <sub>2</sub>	20,75; 26,53; 50,05 y 59,85	Alta
<b>Mullita</b>	Al (Al <sub>0,83</sub> Si <sub>1,08</sub> O <sub>4,85</sub> )	26,20; 16,34; 40,78	Alta
<b>Berlinita</b>	AlPO <sub>4</sub>	26,41	Baja
<b>Magnetita</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	35,52	Baja
<b>Hematita</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,14	Media
<b>Rutilo</b>	TiO <sub>2</sub>	27,08	Baja
<b>Anatasa</b>	TiO <sub>2</sub>	25,71	Baja

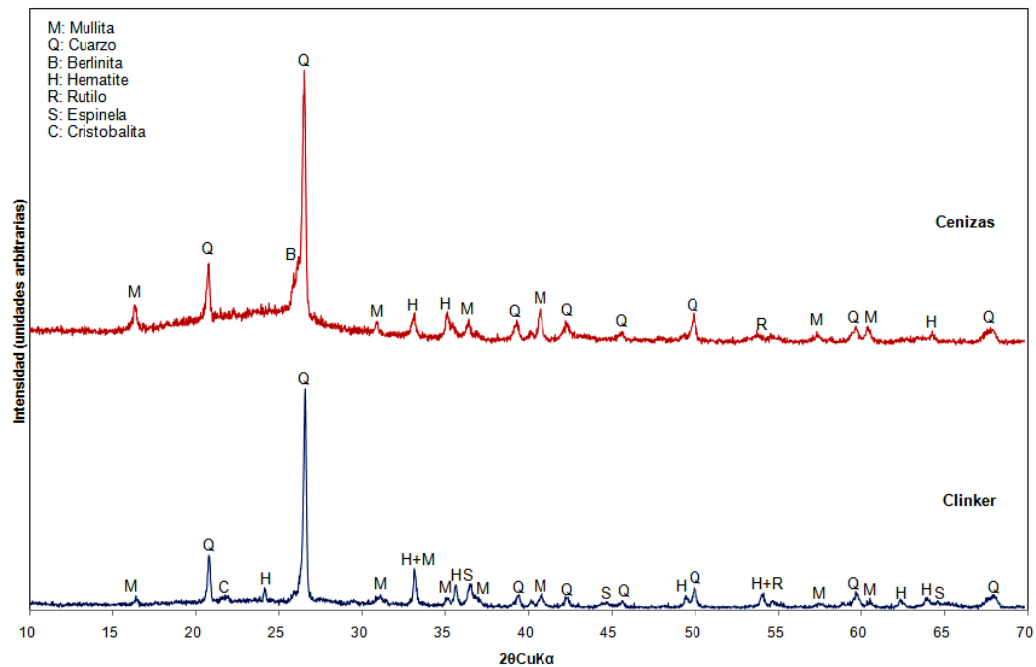
- **Clinker**

En la Tabla 6 se encuentran las fases minerales de las cenizas y la posición de las reflexiones más intensas de cada fase.

Tabla 6. Fases minerales encontradas para el Clinker.

Fase	Fórmula	2θ (grados)	Intensidad
<b>Cuarzo</b>	SiO <sub>2</sub>	20,84; 26,60; 50,06 y 59,88	Alta
<b>Mullita</b>	Al(Al <sub>1,27</sub> Si <sub>0,73</sub> O <sub>4,9</sub> )	16,37, 35,08, 36,89	Alta
<b>Cristobalita</b>	SiO <sub>2</sub>	21,65	Baja
<b>Espinela</b>	(Mg <sub>0,75</sub> Al <sub>0,25</sub> )(Al <sub>0,875</sub> Mg <sub>0,125</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	36,63	Media
<b>Hematita</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,22	Media
<b>Rutilo</b>	TiO <sub>2</sub>	27,48	Baja
<b>Calcita</b>	Ca(CO <sub>3</sub> )	29,42	Baja
<b>Cordierita</b>	(Mg <sub>2</sub> (Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> ))	10,40	Baja

Figura 16 Patrones DRX de los agentes dopantes



**3.1.2 Análisis Cuantitativo por el método de Rietveld** El análisis cuantitativo se llevó a cabo con el fin de determinar la cantidad y/o proporción numérica de cada una de las fases y expresar simultáneamente características particulares de algunas de las fases tales como: sistema cristalino, grupo espacial y constantes de celda, para esto se hizo uso de la PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), utilizando como criterios las constantes de celda, el grupo espacial y las posiciones atómicas. [43]

- **Cenizas**

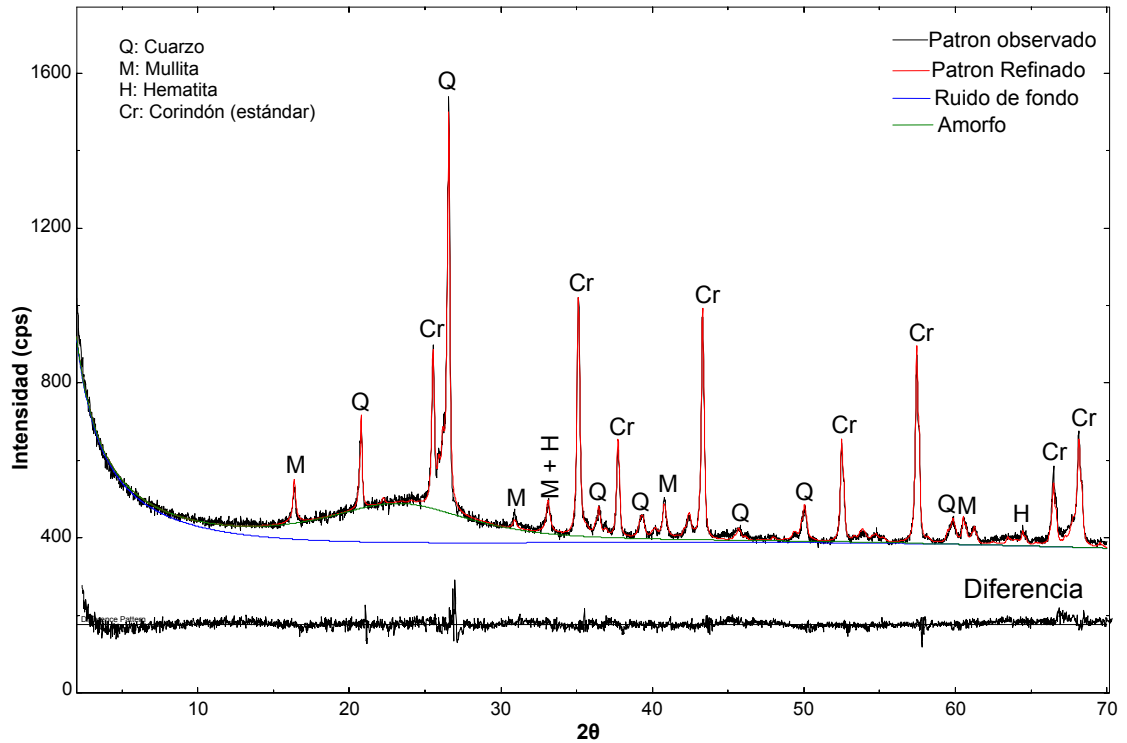
En la Tabla 7 y Figura 17 se muestran los resultados obtenidos durante el refinamiento de las cenizas, por el método de Rietveld, se variaron un total de 33 parámetros como: factores de escala, constantes de celda ( $a, b, c$ ), parámetros del ruido de fondo y parámetros de resolución del ancho medio ( $U, V, W$ ). Los valores residuales obtenidos en el refinamiento de las fases cristalográficas fueron:  $R_{WP} = 16,57$  y  $R_P = 11,4$  los cuales reflejan que la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón son buenos,  $R_B$  (entre 6,03 y 17,78) señala que los modelos escogidos son acertados en cuanto a grupo espacial, parámetros de red y posición de los átomos. Por otra parte, la *bondad del ajuste* que se obtiene después del refinamiento es de 1,39, indicando una buena confiabilidad del ajuste (según trabajos relacionados los valores aceptados se encuentran entre (1-7,07)). [27]

Tabla 7 Resultados del refinamiento de las cenizas

CENIZAS					
Fases		Mullita	Cuarzo	Berlinita	Hematita
ICSD*		43298	89279	30500	82904
Variables Refinadas		33			
a (Å)		7,5719(1)	4,9187(2)	4,9477(4)	5,0255(2)
b (Å)		7,7000(1)	4,9187(2)	4,9477(4)	5,0255(2)
c (Å)		2,8869(1)	5,4091(7)	10,829(3)	13,792(1)
$\alpha$ (°)		90	90	90	90
$\beta$ (°)		90	90	90	90
$\gamma$ (°)		90	120	120	120
V (Å <sup>3</sup> )		168,315	113,334	299,593	301,666
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )		3,104	2,641	2,646	5,274
FWHM	U	-0,2337	0	0	0
	V	0,1517	0,0941	0	0
	W	0,0233	-0,0075	0,0382	0,1254
R <sub>B</sub> (%)		9,86	6,03	7,71	17,78
R <sub>P</sub> (%)		11,4			
R <sub>WP</sub> (%)		16,57			
Bondad del Ajuste		1,39			
% DRX (cuantitativo)		13,9	6,3	3,2	0,5
% Amorfo		76			

\* ICSD: Inorganic Crystal Structure Database

Figura 17. Difractograma refinado para las cenizas



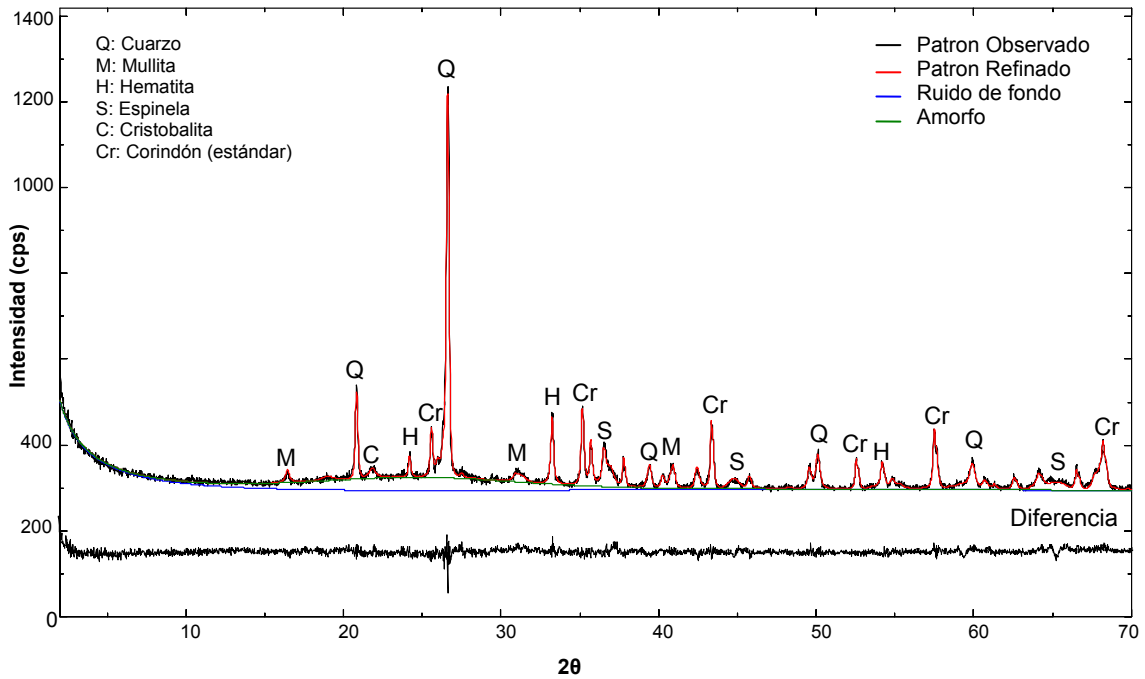
- **Clinker**

En la Tabla 8 y Figura 18 se muestran los resultados obtenidos durante el refinamiento del clinker por el método de Rietveld, se variaron un total de 54 parámetros: factores de escala, constantes de celda ( $a, b, c$ ), parámetros del ruido de fondo y parámetros de resolución del ancho medio ( $U, V, W$ ). Los valores residuales obtenidos en el refinamiento de las fases cristalográficas fueron:  $R_{WP} = 22,02\%$  y  $R_P = 12,16\%$  los cuales reflejan que la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón son buenos,  $R_B$  (entre 4,50 y 12,14) el cual señala que los modelos escogidos son acertados en cuanto a grupo espacial, parámetros de red y posición de los átomos. Por otra parte, la bondad del ajuste que se obtiene después del refinamiento con los valores anteriormente descritos es de 1,34, lo cual indica una buena confiabilidad del ajuste.

Tabla 8 Resultados del refinamiento del clinker

CLINKER								
Fases	Cuarzo	Mullita	Espinela	Hematita	Cristobalita	Cordierita	Rutilo	
ICSD	90145	66447	80779	64599	34928	75635	200391	
Variables Refinadas	54							
a (Å)	4,9143 (3)	7,544 (3)	8,1026 (2)	5,0282 (2)	5,016 (4)	17,0629 (5)	4,5546 (1)	
b (Å)	4,9143 (3)	7,697 (3)	8,1026 (2)	5,0282 (2)	5,016 (4)	9,7754 (4)	4,5546 (1)	
c (Å)	5,4066 (7)	2,8937 (9)	8,1026 (2)	13,725 (1)	7,04 (2)	9,2878 (2)	3,0470 (4)	
$\alpha$ (°)	90	90	90	90	90	90	90	
$\beta$ (°)	90	90	90	90	90	90	90	
$\gamma$ (°)	120	90	90	120	90	90	90	
V (Å <sup>3</sup> )	113,08 (2)	168,4 (1)	531,97 (3)	300,53 (4)	177,3 (6)	1549,21 (5)	63,20 (1)	
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,647 (1)	3,145 (4)	3,553 (1)	5,294 (1)	2,251 (1)	2,507(1)	4,200 (1)	
FWM	U	0,7991 (1)	0,8728 (1)	0	0,049 (7)	0	0	0
	V	-0,3206 (1)	-0,6943 (1)	0	0,002 (5)	0	0	0
	W	0,0945 (1)	0,2040 (1)	0,1325 (1)	0,007 (1)	0,2203 (1)	0,0208 (1)	0,0333 (1)
R <sub>B</sub> (%)	4,50	7,98	9,75	5,84	6,88	12,14	9,65	
R <sub>P</sub> (%)	12,16							
R <sub>WP</sub> (%)	22,02							
Bondad del Ajuste	1,34							
% DRX (cuantitativo)	34,0	16,1	9,6	9,5	1,8	0,8	0,7	
% Amorfo	22,0							

Figura 18 Difractograma refinado para el clinker



### 3.2 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LOS AGENTES DOPANTES

Los valores de conductividad, eléctrica para las cenizas y el clinker se muestran en la Tabla 9. Aún cuando poseen algunas fases cristalinas en común, la ceniza y el clinker tienen valores de conductividad eléctrica bastante diferentes; como se muestra en la tabla, la ceniza es notablemente más conductora que el clinker, debido a las diferencias en las proporciones de cada mineral en el dopante, y a las fases que no son comunes a los dos.

Tabla 9. Valores de conductividad para los dopantes.

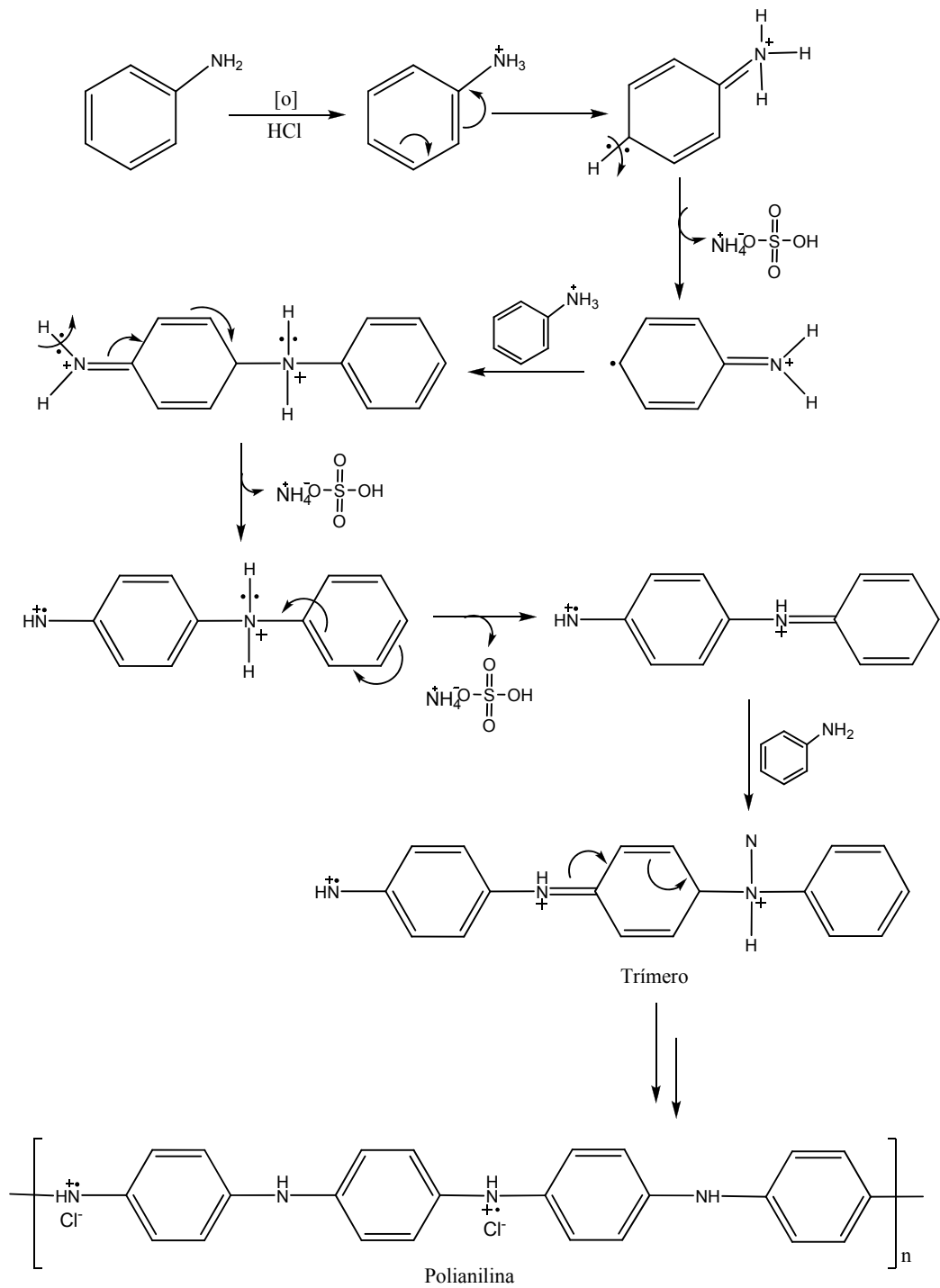
DOPANTE	CONDUCTIVIDAD $\sigma$ (S/cm)
Ceniza	2,71E-06
Clinker	3,37E-08

### 3.3 SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS

La síntesis de la PANI y el PPY se llevó a cabo satisfactoriamente como se describió en la parte experimental.

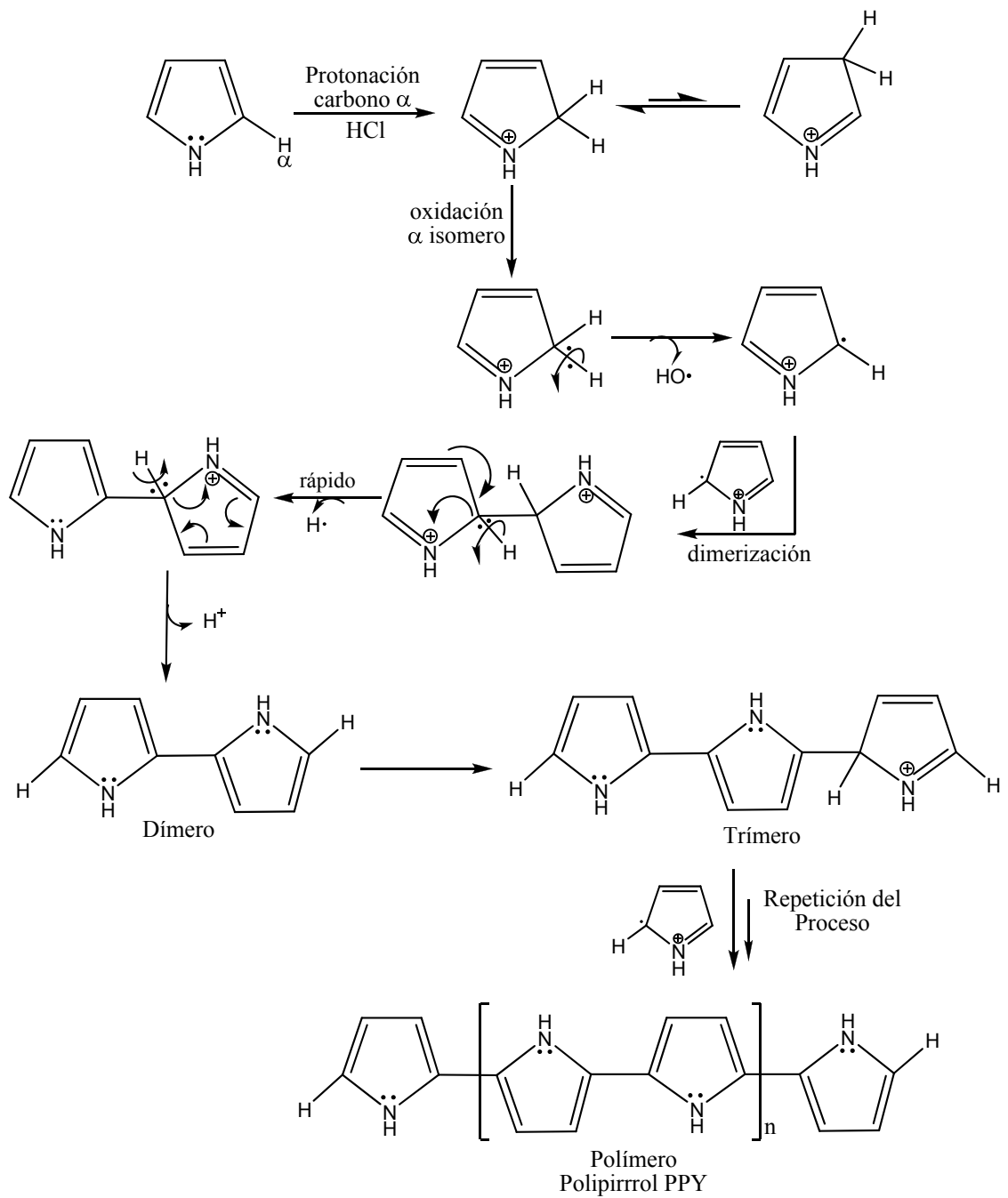
En la Figura 19 se observa el mecanismo propuesto para la obtención de la PANI, en primer lugar ocurre la protonación del átomo de nitrógeno de la anilina por efecto del medio ácido, seguidamente la estructura se estabiliza por reacomodamiento de la carga. El  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$  abstrae un átomo de H ubicado en la posición *para* del anillo con respecto al grupo amino, de esta manera se forma un radical en esta posición. Una molécula de anilina protonada reacciona con el radical para dar inicio a la dimerización, luego por reacomodamiento de carga se forma otro radical y el procedimiento anterior se repite sucesivamente hasta formarse el polímero.

Figura 19 Posible mecanismo de polimerización para la PANI



La Figura 20 se muestra el posible mecanismo de obtención del PPY. El  $C\alpha$  del pirrol es protonado por el HCl, también es posible que haya protonación en el  $C\beta$  pero este producto estaría en baja proporción. Posteriormente el pirrol se oxida por acción del  $(NH_4)_2S_2O_8$  de esta forma se obtiene un radical en el  $C\alpha$  que se dimeriza, después en etapas rápidas son eliminados dos protones y de esta forma es obtenido el primer dímero, estos pasos son repetitivos hasta formar las largas cadenas del polímero.

Figura 20. Posible mecanismo de polimerización del PPY



### 3.4. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS POLÍMEROS

#### 3.4.1 Difracción de Rayos X

##### *Análisis Cualitativo*

- **PANI**

En las Figuras 21 a 24 se muestran los patrones de DRX obtenidos para los materiales sintetizados, en cada una de ellas se encuentran los difractogramas del agente dopante utilizado, el polímero sin dopar y los polímeros dopados con cada una de las concentraciones mencionadas anteriormente.

En las Figuras 21 y 22 se muestran los difractogramas obtenidos para la PANI sin dopante y dopada al 20%, 40% y 60% p/p de cenizas para los polímeros dopados durante 8 y 14 h. La PANI sintetizada sin dopante muestra un perfil de difracción con un gran contenido de material amorfo, presentado una banda característica de la misma en  $2\theta = 25,21^\circ$  [24, 42] y otras menos intensas en  $2\theta = 8,73^\circ$ ,  $14,80^\circ$  y  $20,85^\circ$ . Al realizar el dopaje con las cenizas utilizando las diferentes concentraciones se observa que la banda más intensa en la PANI se desplaza hasta  $2\theta = 25,36^\circ$ . También se encuentran este tipo de corrimientos en la posición de los picos, del agente dopante, por ejemplo para el *cuarzo* ubicado en  $2\theta = 26,53^\circ$  se evidencia un desplazamiento hasta  $2\theta = 26,64^\circ$ . Para la *mullita* que es otro de los minerales que presenta fases intensas en el dopante (Tabla 6), muestra su reflexión característica en  $2\theta = 16,34^\circ$ , para esta misma reflexión se observa igualmente un corrimiento hasta  $2\theta = 16,44^\circ$ , este fenómeno ocurre prácticamente en todas las fases del dopante, halladas en el análisis cualitativo (Sección 2.1).

Figura 21. Patrones de DRX PANI-Cenizas sintetizadas durante 8h

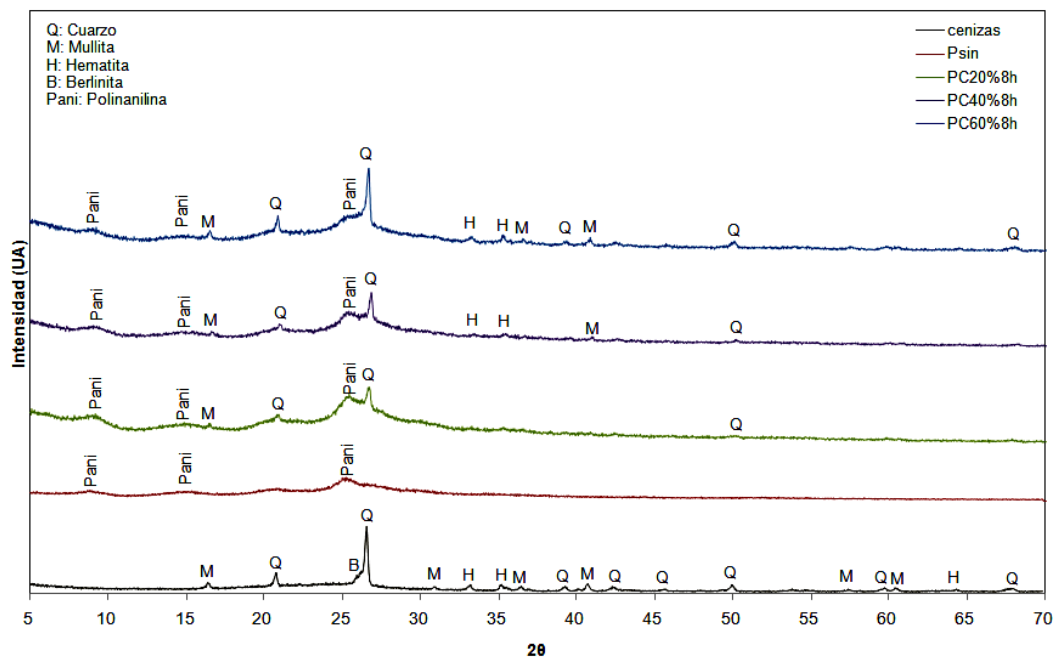
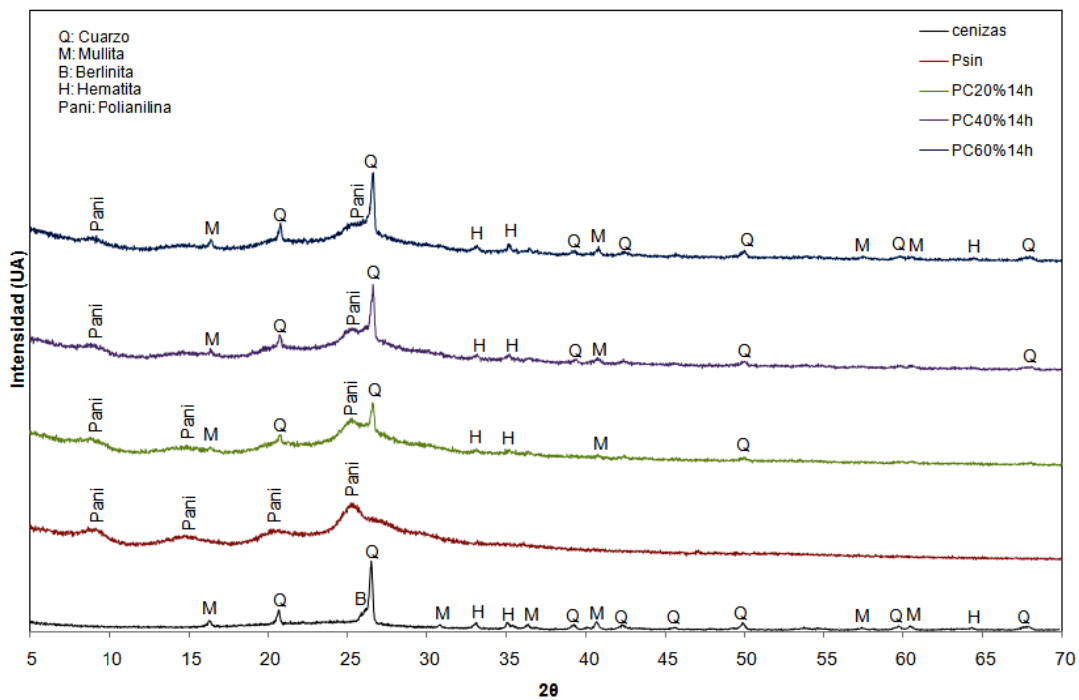


Figura 22. Patrones de DRX PANI-Cenizas sintetizadas durante 14h



En las Figuras 23 y 24 se muestran los difractogramas obtenidos para la PANI sin dopante y dopada al 20%, 40% y 60% p/p de clinker para los polímeros dopados durante 8 y 14 h, la PANI sin dopante es igual a la descrita anteriormente. Al realizar el dopaje con el clinker utilizando las diferentes concentraciones nuevamente se observan corrimientos en las posiciones de los picos del agente dopante. La fase del *cuarzo* en el clinker muestra su reflexión más intensa en  $2\theta = 26,60^\circ$ ; esta reflexión en los polímeros sufre un desplazamiento hasta  $2\theta = 26,66^\circ$  en el polímero con un 20% de dopante; a diferencia de los polímeros con 40% y 60% de dopante, en cuyo caso el corrimiento para la reflexión del cuarzo es menor encontrándose en  $2\theta = 26,61^\circ$ . En el clinker la *mullita* es el segundo mineral presente en mayor proporción y sus reflexiones también sufren corrimientos en la posición de  $2\theta$  sin embargo estos corrimientos son del orden de 0,01 grados de  $2\theta$ , al igual que cuando el dopaje es realizado con cenizas, este corrimiento de las reflexiones ocurre prácticamente en todas las fases del dopante, descritas en el análisis cualitativo de estos. (Sección 2.1).

Figura 23 Patrones de DRX Pani-Clinker sintetizadas durante 8h

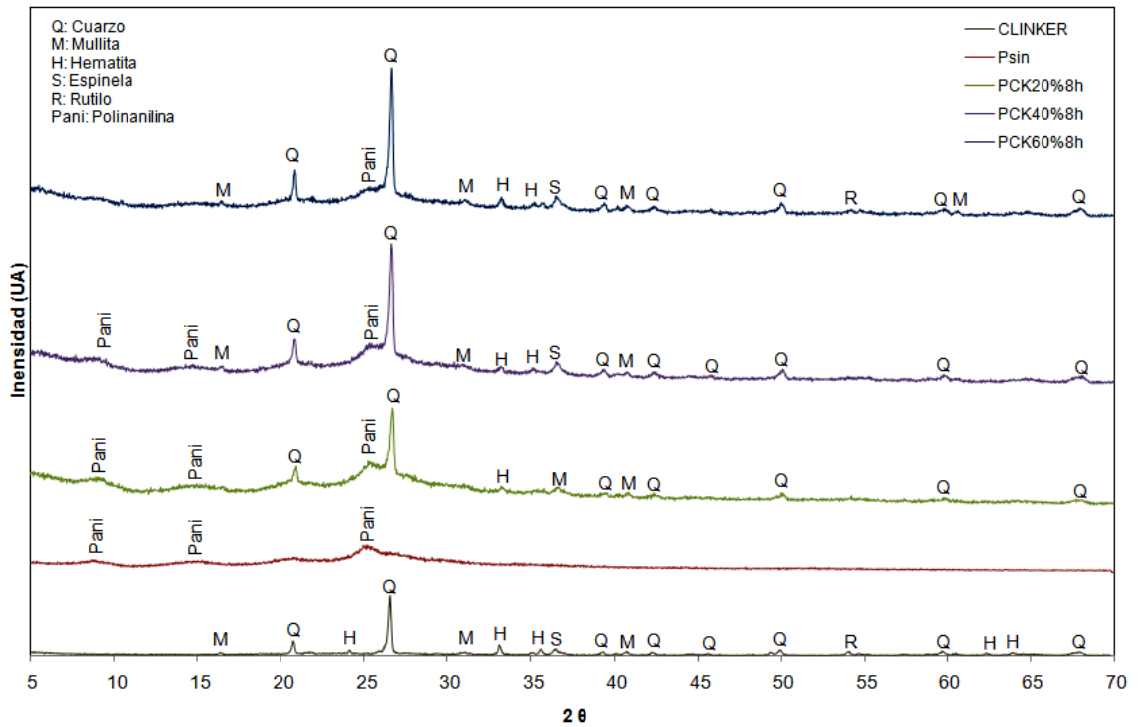
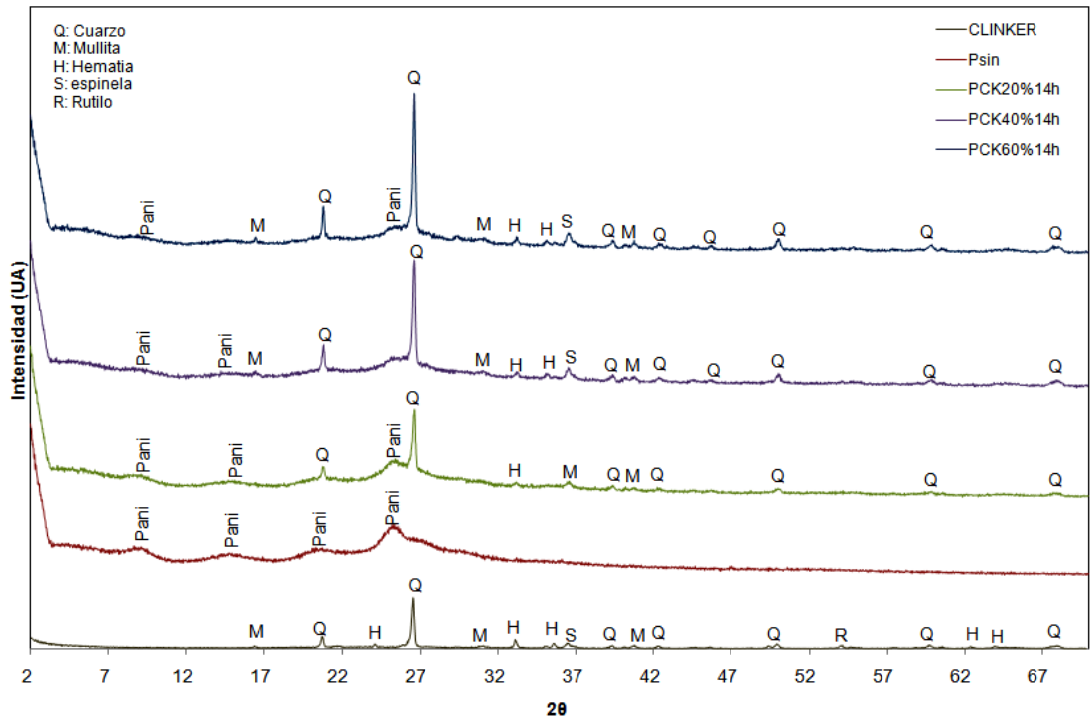


Figura 24 Patrones de DRX Pani-Clinker sintetizadas durante 14h



En general los corrimientos presentados en el eje de  $2\theta$  surgen por la aparición de las bandas de los polímeros, además de esto también se observan diferencias entre las intensidades de las fases presentes en el dopante (cenizas y/o clinker) y la intensidad en el polímero dopado. Cuando la PANI está dopada al 20% solamente es posible observar los picos pertenecientes a las fases de *cuarzo* y *mullita* debido a que existe mayor proporción de material amorfo con respecto al cristalino. En las muestras de PANI dopadas al 40% y 60%, es posible observar otra de las fases del dopante, la *hematita* y en los polímeros dopados con clinker se observa la *espinela*, sin embargo aunque en los difractogramas sea posible identificar solo algunas de las fases, no significa que las otras fases cristalinas encontradas en el material dopante hayan desaparecido, sino que no es sencillo diferenciarlas debido a la amorficidad que presenta el polímero puro.

- **PPY**

En las Figuras 25 a 28 se muestran los patrones de DRX obtenidos para el PPY, en cada una de ellas se encuentran los difractogramas del agente dopante utilizado, el polímero sin dopar y los polímeros dopados en cada una de las concentraciones utilizadas.

El PPY sintetizado sin dopante muestra un perfil de difracción con un gran contenido de material amorfo, a diferencia de la PANI en el PPY solo se encuentra una banda de difracción que es característica de este material, [31]. Al realizar la síntesis y observar los difractogramas obtenidos se corrobora el dopaje realizado ya que se evidencia la presencia de dopante en los polímeros sintetizado. La banda característica del PPY está entre  $2\theta = 18,00^\circ$  y  $30,00^\circ$  ocupando el lugar de las dos reflexiones más intensas del *cuarzo*, por esta razón se hace mucho más difícil observar las fases del agente dopante en el polímero. En este caso se encuentra un solapamiento entre la reflexión más intensa del *cuarzo*  $2\theta = 26,53^\circ$  en las cenizas,  $2\theta = 26,60$  en el clinker y la banda del PPY, cuando éste es dopado; este solapamiento es predominado por el *cuarzo* pues debido a su

cristalinidad, se destaca su presencia en el difractograma, las intensidades de los minerales aumentan como consecuencia de una mayor concentración del agente dopante en el polímero.

Figura 25. Patrones de DRX PPY-Cenizas sintetizados durante 8h

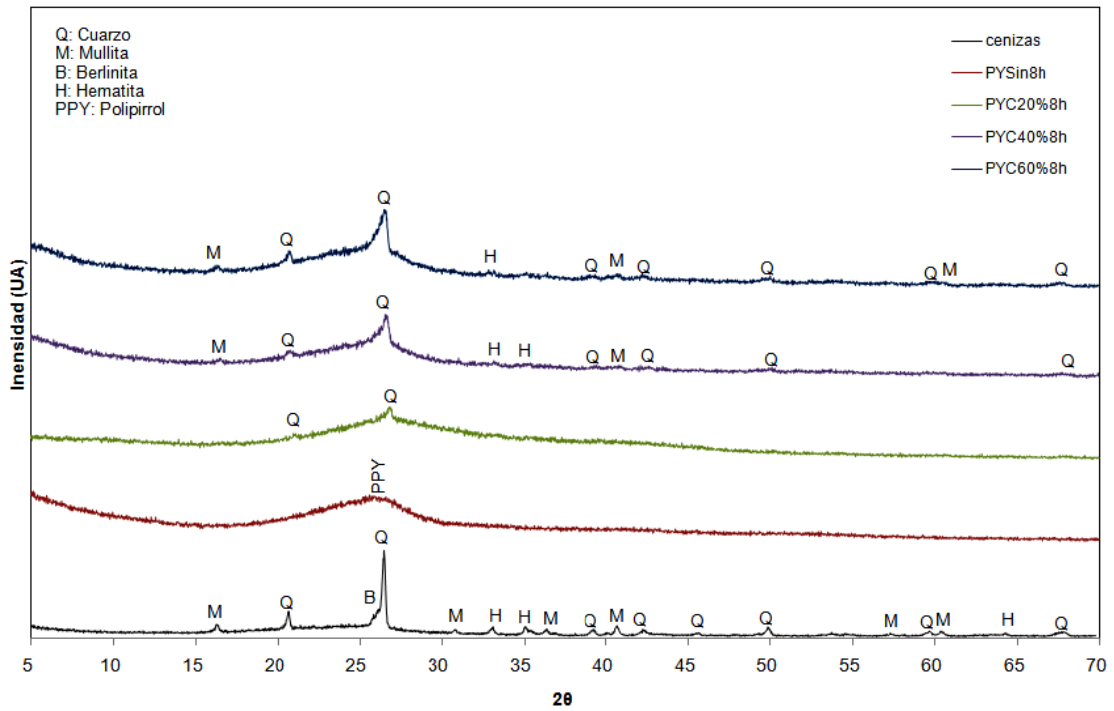


Figura 26. Patrones de DRX PPY-Cenizas sintetizados durante 14h

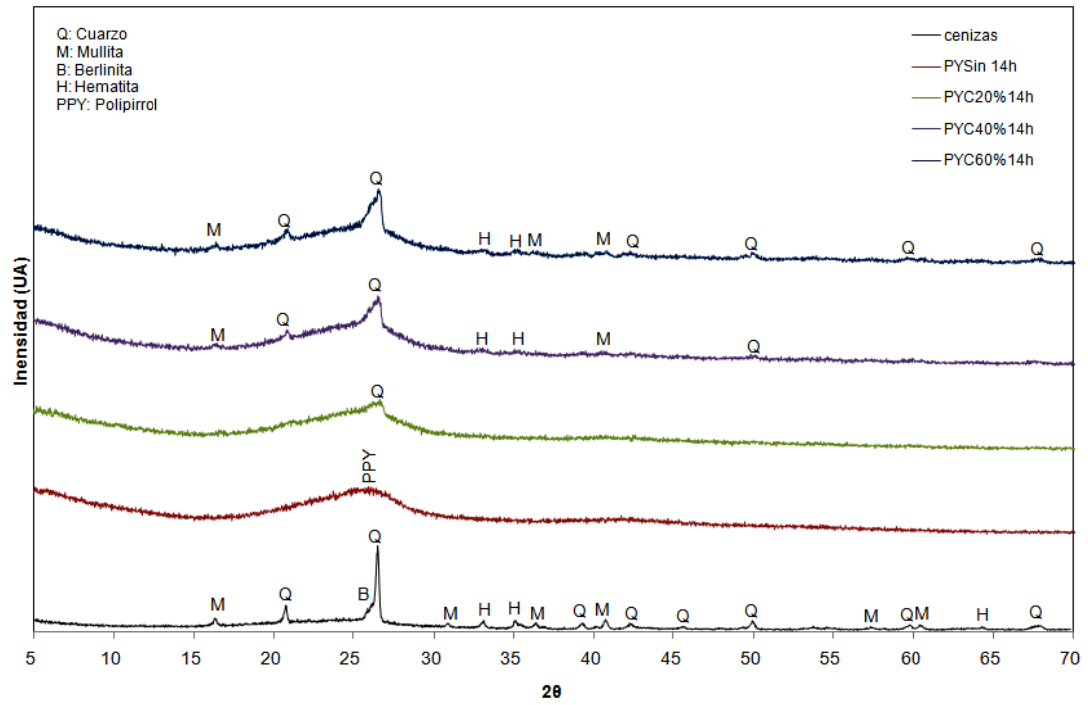


Figura 27. Patrones de DRX PPY-Clinker sintetizados durante 8h

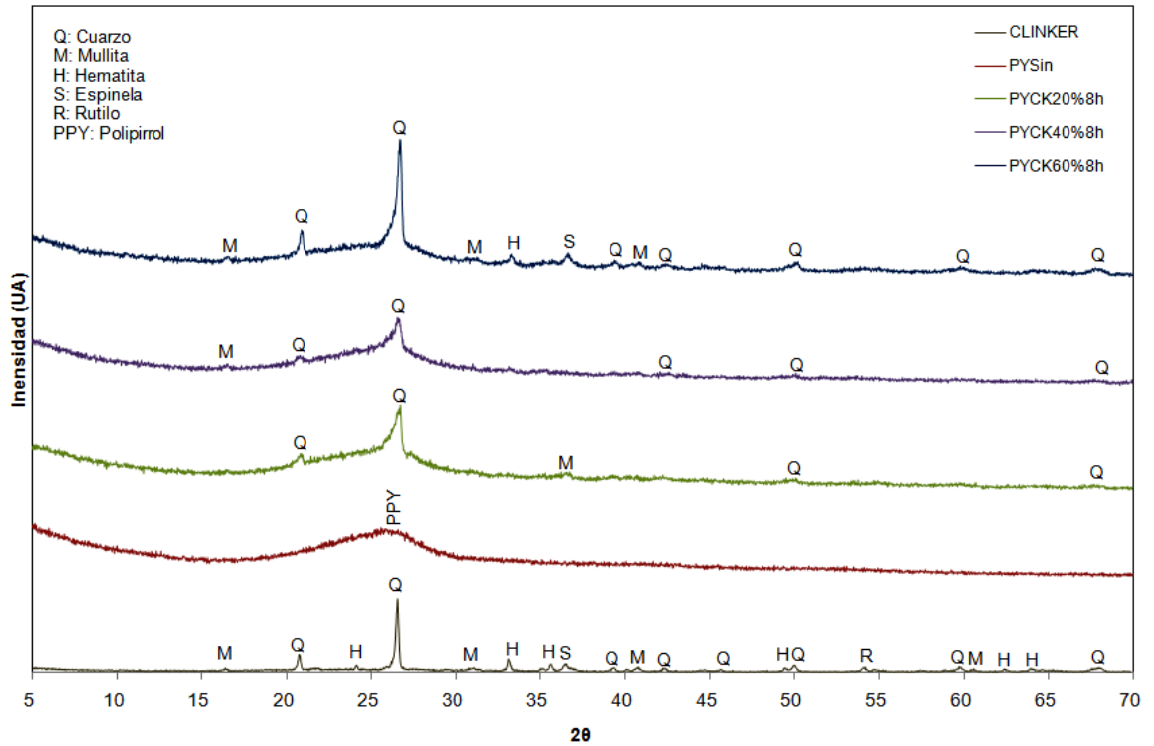
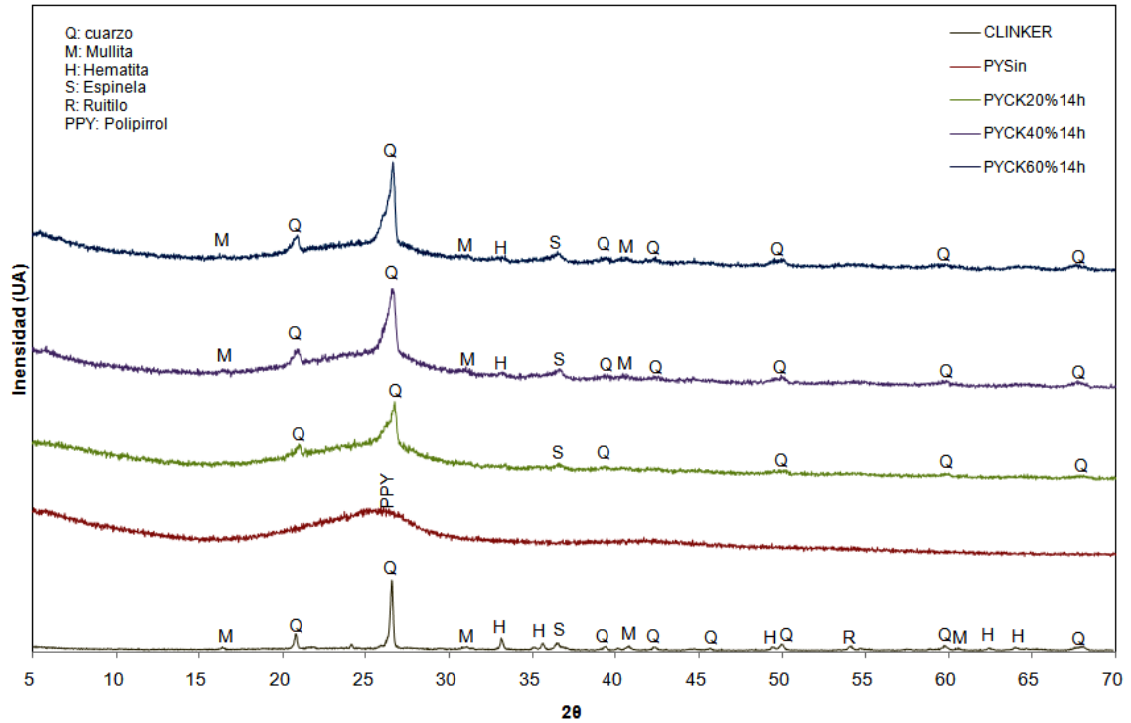


Figura 28. Patrones de DRX PPY-Clinker sintetizados durante 14h



Al comparar todos los patrones de difracción es posible afirmar que durante la polimerización no se presentan cambios estructurales del polímero y del agente dopante, porque en los difractogramas de los polímeros dopados no hay presencia de nuevas reflexiones, es decir que el dopaje se puede representar como una dispersión del dopante en el polímero. Lo anterior se confirmó mediante un análisis cuantitativo realizado a dos polímeros dopados escogidos al azar. En las Tablas 10 y 11 se muestran los resultados de estos análisis cuantitativos.

Tabla 10. Análisis Cuantitativo para PANI-Cenizas 60% 14 h.

FASE	ICSD	CUANTITATIVO
<i>Mullita</i>	66447	4,1% (D.E. = 0,3)
<i>Cuarzo</i>	89227	2,4%(D.E. = 0,1)
<i>Berlinita</i>	33743	1,1% (D.E. = 0,1)

Tabla 11. Análisis Cuantitativo para PPY-Clinker 20% 14 h.

FASE	ICSD	CUANTITATIVO
<i>Cuarzo</i>	29210	4,7% (D.E. = 0,3)
<i>Mullita</i>	66449	2,5%(D.E. = 0,3)

Los porcentajes mostrados, corresponden a las fases cristalinas presentes en las mezclas polímero dopante, por ejemplo en la Tabla 11 el 4,7% es la cantidad de *cuarzo* presente en la mezcla PPY CK 20% 14 h este valor es proporcional al *cuarzo* total. 34% presente en el clinker.

### 3.4.2 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR)

- **Polianilina**

El espectro IR de la PANI muestra una banda ancha desde 1500 hasta 3400  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, indicando la posible presencia de agua en la muestra. La banda ancha presente en 3422,25  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la tensión N-H presente en la anilina, las bandas en 1542,15  $\text{cm}^{-1}$  y alrededor de 1490  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la presencia de anillos aromáticos y quinónicos propios del estado de oxidación emeraldina sal. La poca definición en las intensidades de las bandas puede deberse al color verde oscuro de la PANI. Los espectros de las mezclas PANI-cenizas y PANI-clinker mostraron la banda característica de la tensión N-H alrededor de 3400 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ , en la región de 1300 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , es posible ver bandas en diferentes ubicaciones que corresponden a los minerales presentes en los dopantes, tales ubicaciones son 1297,49 $\pm$ 10  $\text{cm}^{-1}$ , 1139,71 $\pm$ 10  $\text{cm}^{-1}$ , 1089,48 $\pm$ 10  $\text{cm}^{-1}$  y 794,81 $\pm$ 20  $\text{cm}^{-1}$ , estas bandas se muestran en las diferentes mezclas PANI-dopante con variaciones en las intensidades y desplazamientos pequeños. (Anexos F, G, H)

- **Polipirrol**

Los espectros del PPY muestran una banda ancha en la región de 3000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde posiblemente a presencia de agua en la muestra, en 3422,25  $\text{cm}^{-1}$  para el PPY sintetizado durante 8h y 3481,45  $\text{cm}^{-1}$  para el PPY sintetizado durante 14h se ubica la banda correspondiente a la tensión N-H. A 1542,15 y 1541,18  $\text{cm}^{-1}$  se ubica la banda correspondiente al anillo aromático de pirrol, las bandas presentes en 1170,48 y 1041,60  $\text{cm}^{-1}$  se deben a los enlaces carbono-carbono presentes en el PPY. Los espectros de mezclas de PPY con ceniza y clinker muestran nuevos picos de absorción, que se distinguen en 1300,94 $\pm$ 10, 1105,70 $\pm$ 10, 1039,66 $\pm$ 10, 889,37 $\pm$ 10, 782,668 $\pm$ 10 y 420,58 $\pm$ 10  $\text{cm}^{-1}$ , debidos a la presencia de óxidos de metales en sus estructuras, dependiendo del grado de dopaje estas bandas se hacen más o menos intensas y sufren desplazamientos muy pequeños. (Anexos E, I)

### **3.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido SEM**

Las imágenes de SEM fueron tomadas a 1000x, en la Figuras 29 y 30 se muestran los SEM para algunos de los polímeros obtenidos.

En la Figura 29a. se muestra la imagen para la PANI sintetizada sin la adición de agente dopante durante 8h, observando la morfología del polímero puro. Se observa que la muestra es homogénea.

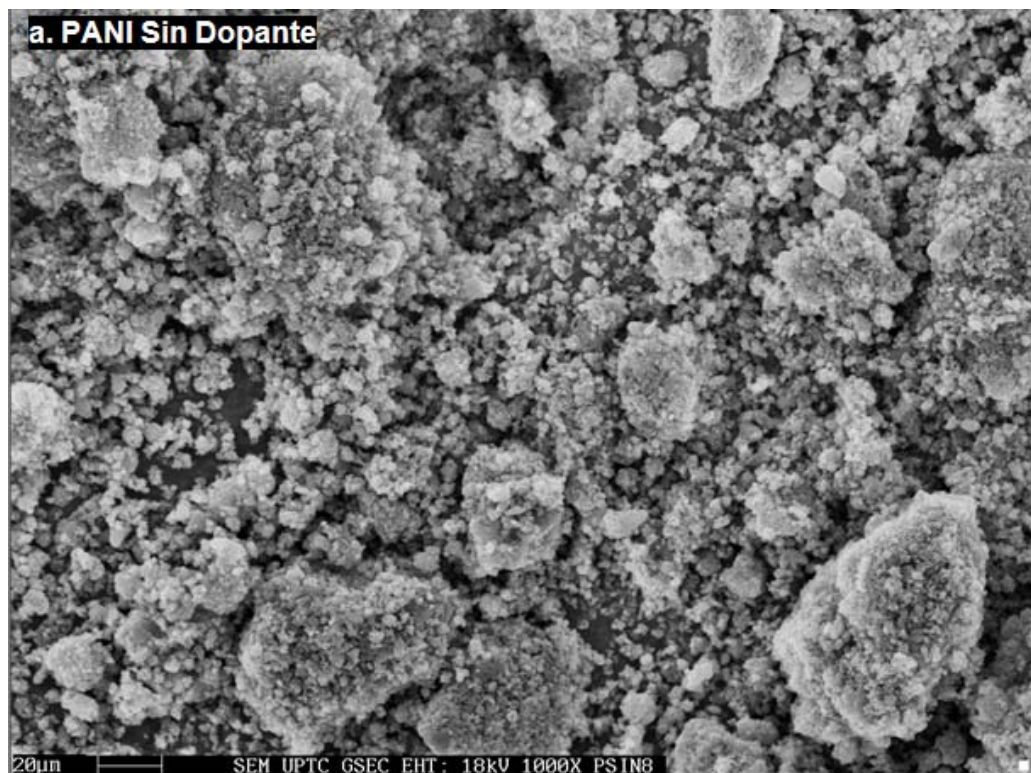
Las imágenes de PANI dopada con 20% y 60% de cenizas son mostradas en la figura 29b y 29c, donde se pueden diferenciar algunas de las partículas del agente dopante en este caso, para las cenizas se observan partículas con forma esférica distribuidas en toda la muestra, cabe resaltar el diámetro de estas esferas no es uniforme, y que el máximo valor esperado para estas es de 38 $\mu$  debido al tamizaje (tamiz malla 400) el cual permite pasar como máximo partículas de igual o menor

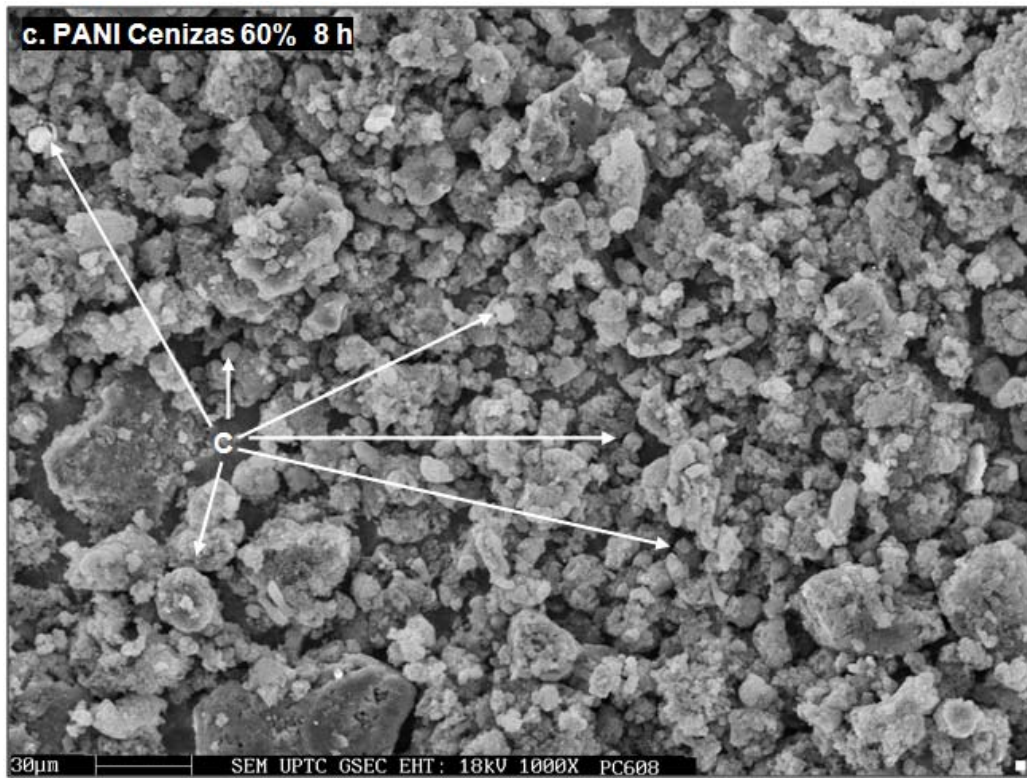
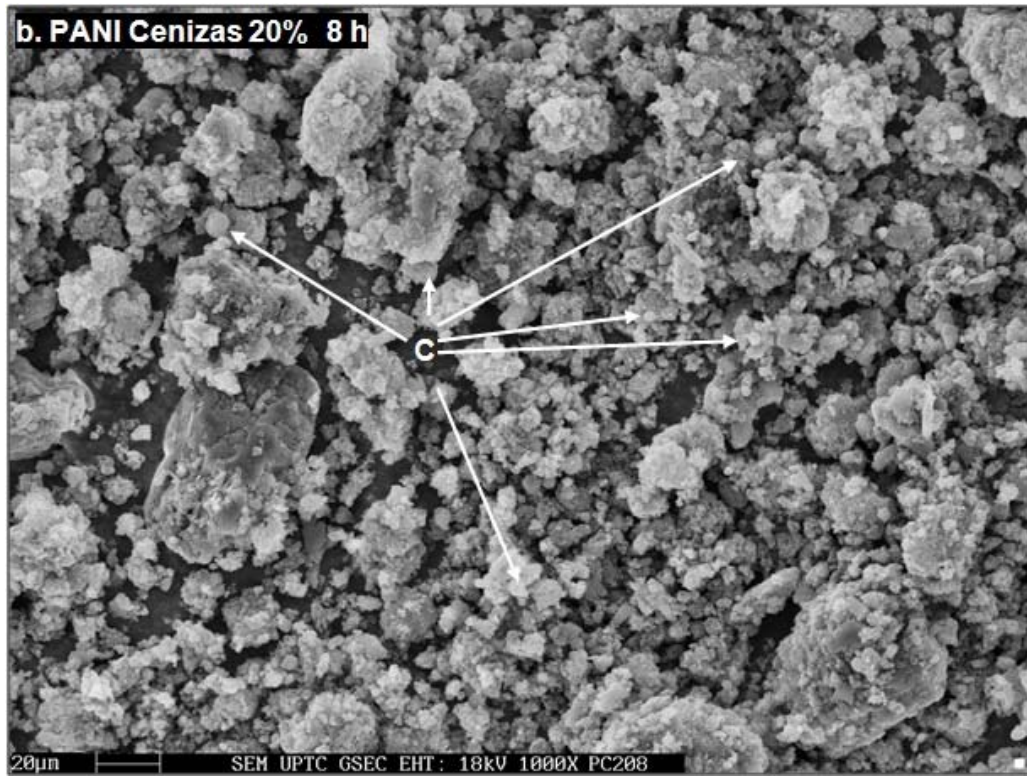
tamaño, la variación en el tamaño de partícula de las cenizas también puede deberse las condiciones en las que fueron expulsadas de la termoeléctrica.

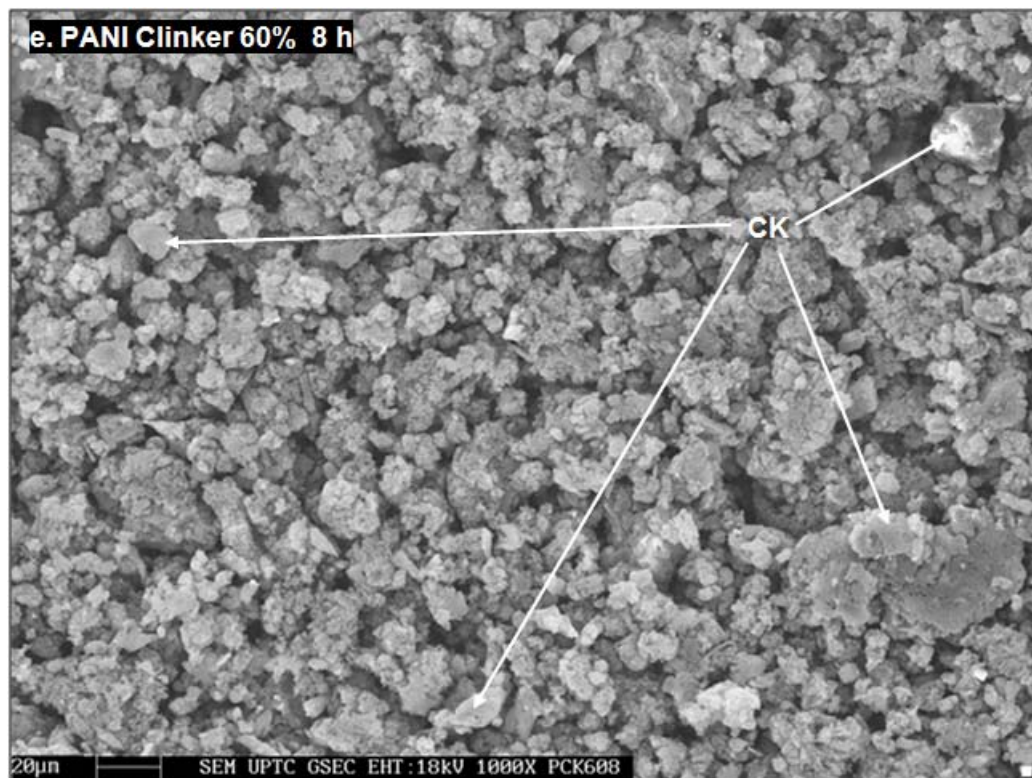
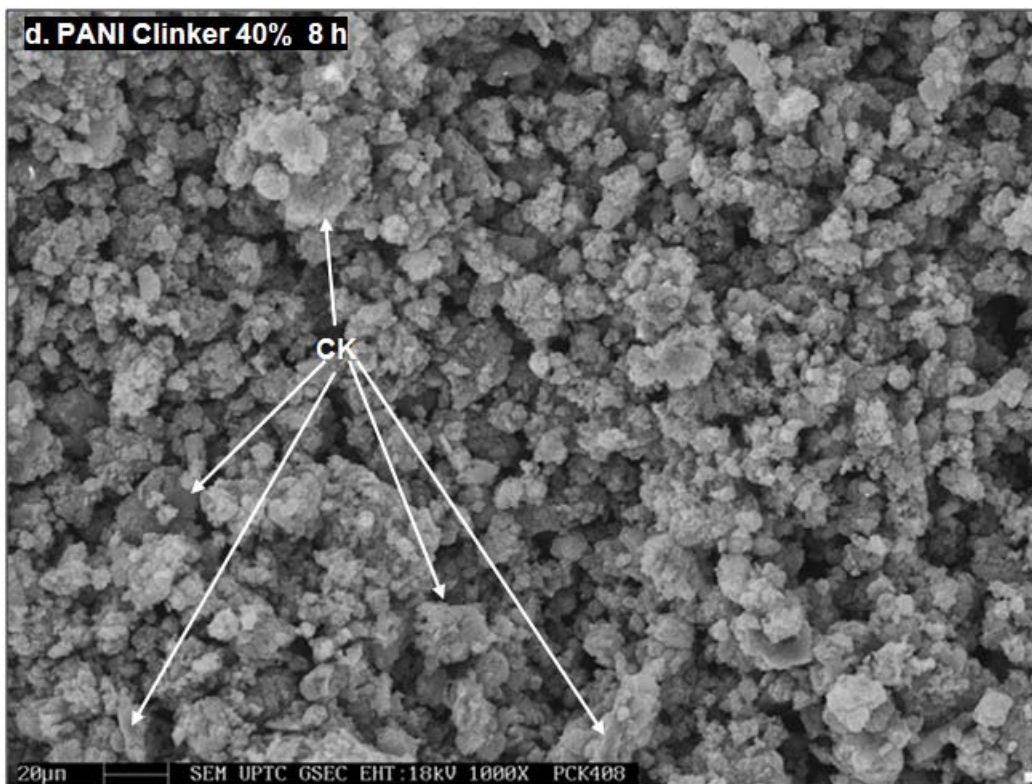
En la Figura 29d y 29e se muestra la PANI dopada con 40% y 60% de clinker, las partículas del agente dopante tienen forma irregular [35] al igual que en la cenizas solo se encuentran partículas con tamaño iguales o menores a  $38\mu$ .

Es importante resaltar que variaciones en las dimensiones de las partículas del dopante tienen una fuerte influencia sobre las propiedades eléctricas de los polímeros.

Figura 29. Imágenes de SEM para la PANI dopada a) PANI Sin dopante 8 h b) PANI-20%C 8 h c) PANI-60%C 8 h d) PANI-40%CK 8 h e) PANI-60% CK8 h







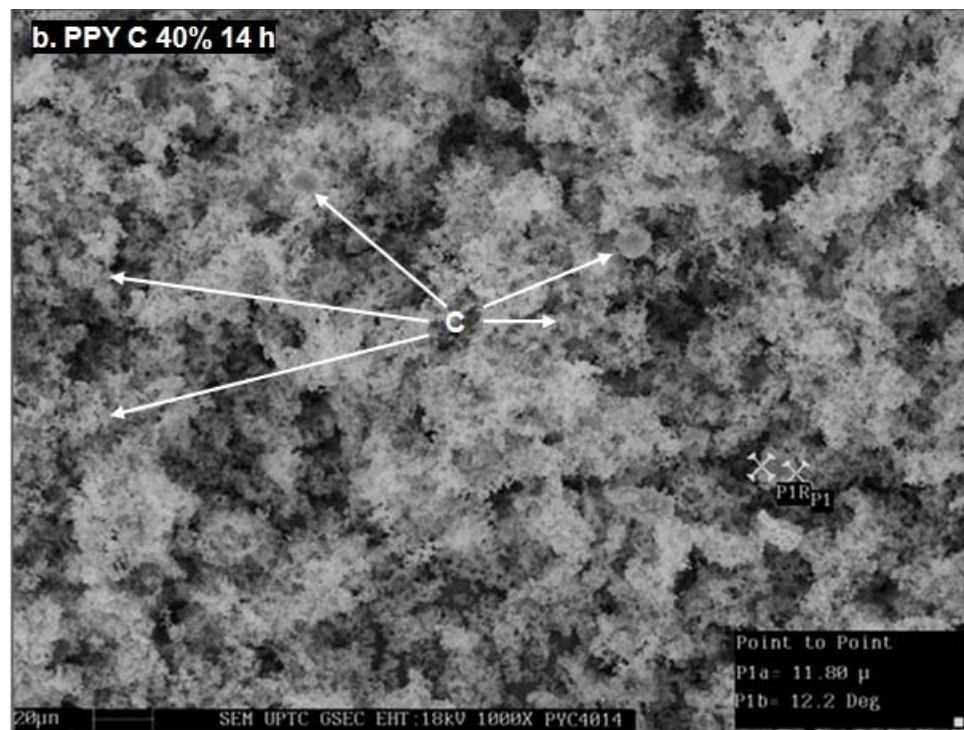
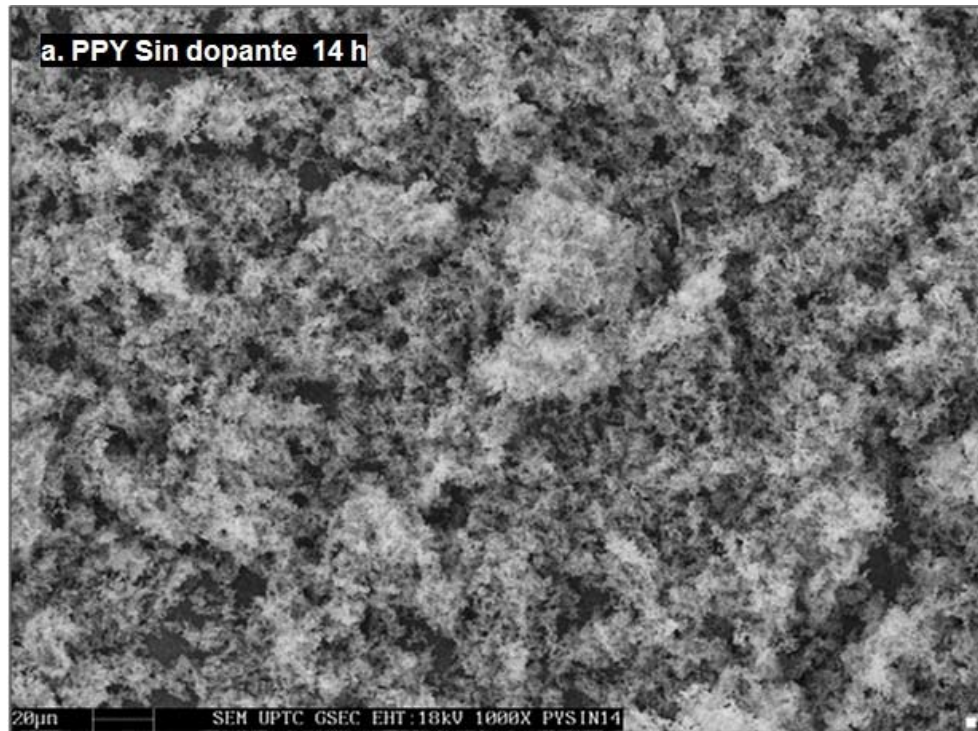
En la Figura 30a se muestra la imagen para el PPY sintetizado sin la adición de agente dopante durante 14h, en este caso la morfología del polímero puro se observa con una textura suave de aspecto fibroso a diferencia de la PANI en donde se presentan partículas y aglomeraciones de las mismas, lo que permite afirmar que la muestra es más homogénea.

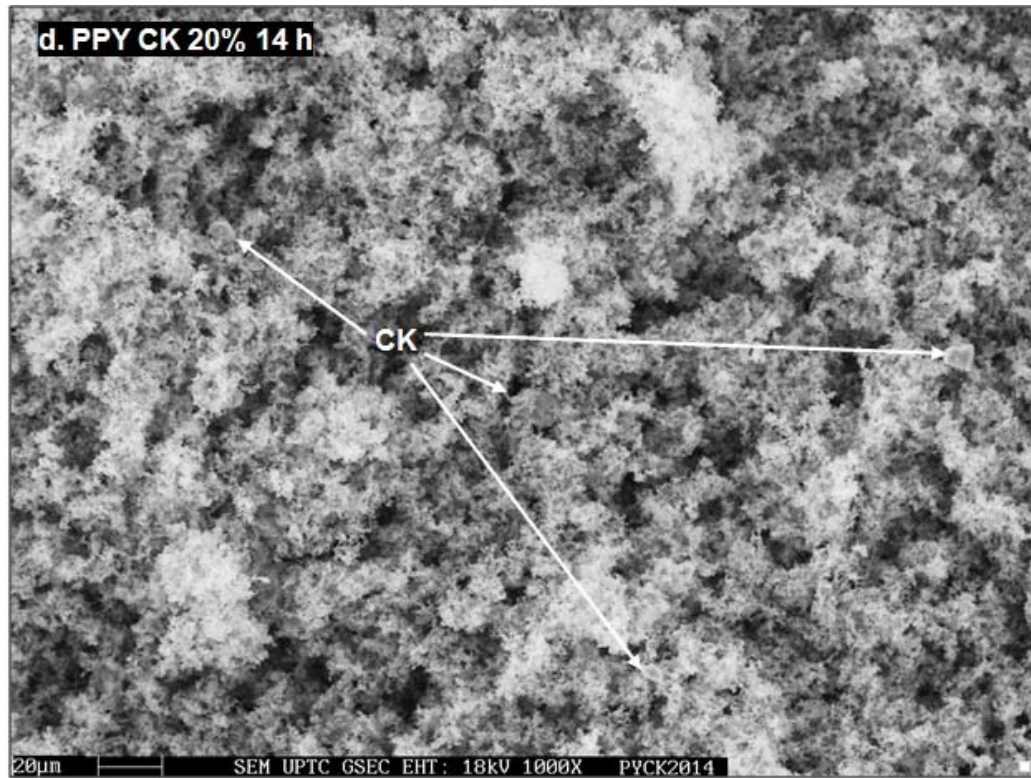
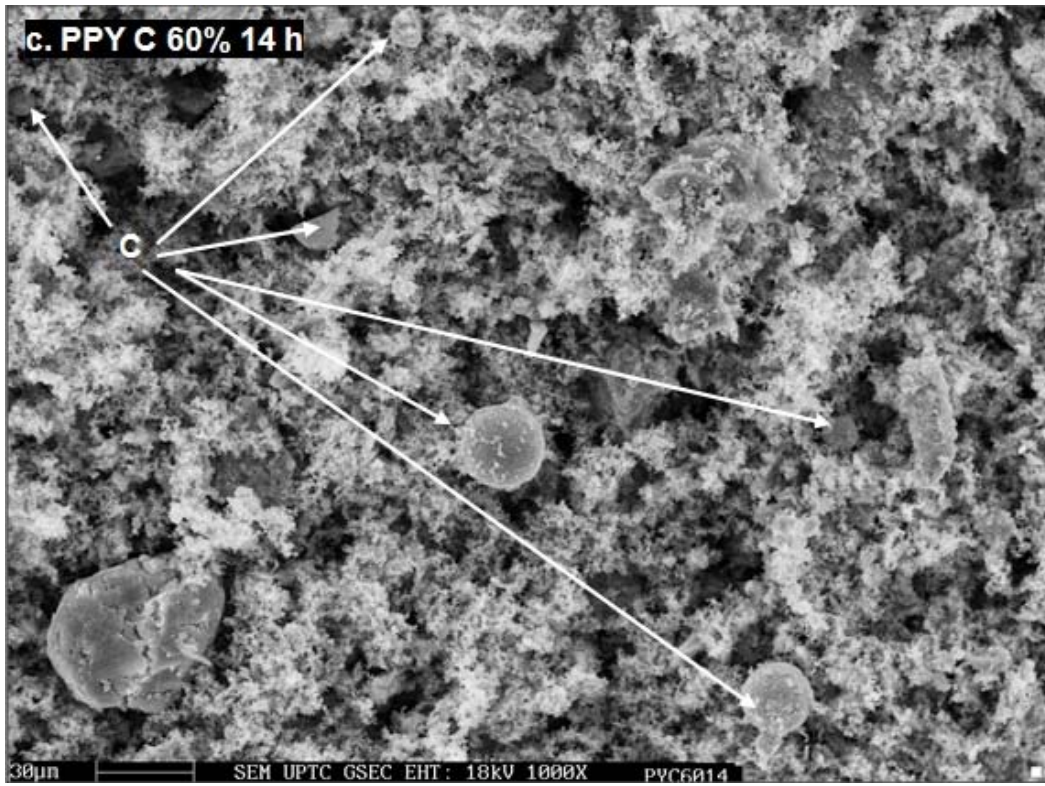
En la figura 30b y 30c se muestran las imágenes de SEM para el PPY dopado con 40% y 60% de cenizas. Se pueden diferenciar algunas de las partículas del agente en la imagen tomada para PPY-40%C-14h se midió el tamaño de una de las partículas del dopante obteniéndose un valor de  $\sim 11\mu$ , valor que está en el rango de tamaño de partícula esperado.

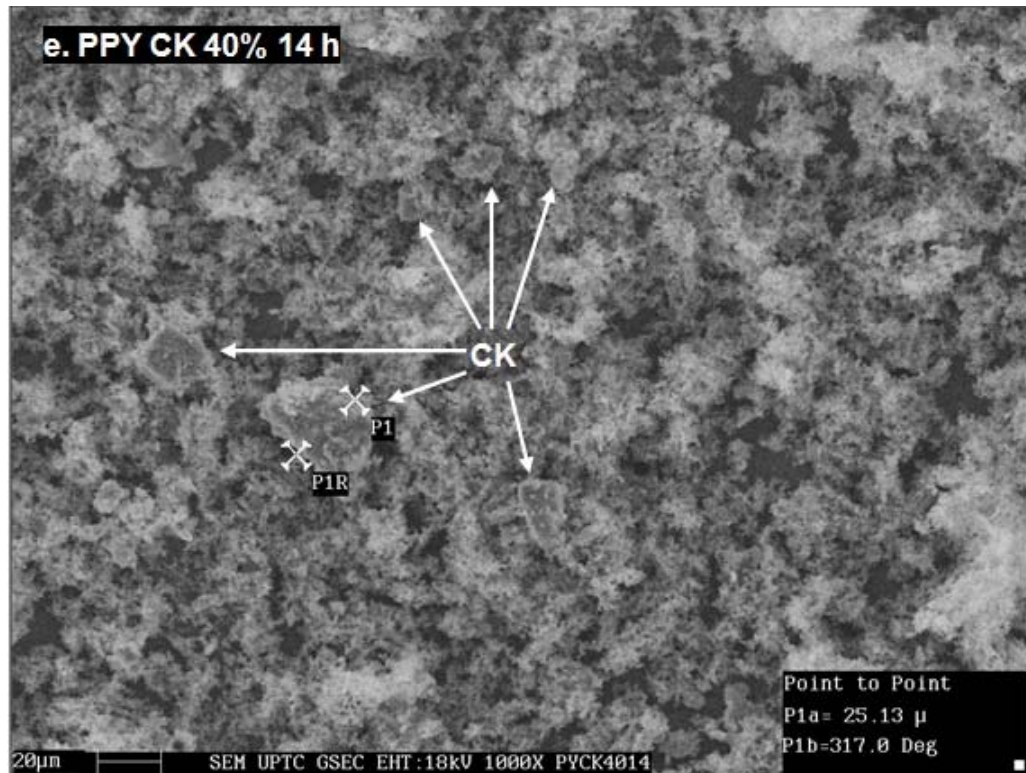
También se realizaron imágenes de SEM para polímeros de PPY dopado con clinker en un tiempo de 14h los resultados se aprecian en la figura 30d y 30e los porcentajes de dopante en este caso son de 20% y 40% respectivamente, de igual forma se realizó la medida del tamaño de partícula para una de las partículas irregulares del clinker obteniéndose un valor de  $25,13\mu$ .

Todas la imágenes presentadas corroboran los datos obtenidos en DRX, en donde la intensidad de los picos pertenecientes a los agentes dopantes aumentaba cuando la proporción de este se hacía cada vez mayor. En la microscopía electrónica la posibilidad de ver las partículas de dopante se hace más fuerte en los polímeros dopados al 60%.

Figura 30. Imágenes de SEM para el PPY dopado a) PPY Sin dopante 14h b) PPY-40% C 14 h c) PPY-60% C 14 h d) PPY-20% CK 14 h e) PPY-40% CK 14 h







### 3.5 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LOS POLÍMEROS

#### 3.5.1 Influencia de la cantidad de dopante en la conductividad de la PANI

Los valores de conductividad, eléctrica a 8 y 14 horas, para la PANI y cada una de las mezclas PANI-dopante, se muestran en la tabla 12.

Tabla 12. Valores de conductividad obtenidos para la PANI.

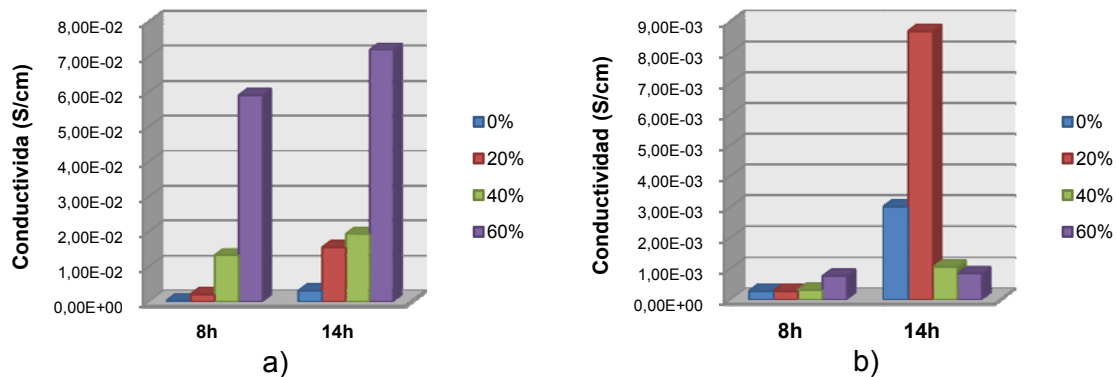
Tiempo de Reacción (h)		8	14
Dopante	Dopante (%)	Conductividad (S/cm)	Conductividad (S/cm)
Cenizas	20	2,05E-03	1,54E-02
	40	1,32E-02	1,93E-02
	60	5,89E-02	7,19E-02
Clinker	20	2,71E-04	8,69E-03
	40	3,06E-04	1,05E-03
	60	7,49E-04	8,29E-04
Sin Dopante		2,69E-04	3,01E-03

La PANI dopada con cenizas y clinker durante 8 horas (Figura 31) presentó una relación directa entre la conductividad y la cantidad de dopante, ya que a medida que se aumentó la cantidad de ceniza aumentó también la conductividad, lo cual se refleja en los valores obtenidos para cada una de las concentraciones (Tabla 12). Este mismo comportamiento se observó para las mezclas sintetizadas con ceniza durante 14 h, como lo muestra la Figura 31a. En los tres casos los valores de conductividad del material dopado fueron mayores que los del polímero sin dopar y que los del material dopante (Figura 31 y Tabla 12) Los portadores de carga o polarones creados, al dopar la PANI con clinker y ceniza, generaron desequilibrios en los lugares donde se formaron, para el caso de la PANI en particular fueron de tipo catión radical (Figura 31), los cuales disminuyeron la distancia entre la banda de valencia y banda de conducción y crearon islas cargadas que facilitaron el libre movimiento de electrones, motivo por el cual aumentó la conductividad.

Para la PANI dopada con clinker durante 14 horas, la conductividad aumentó significativamente, al adicionar 20% p/p de cenizas ( $8,69E-03 \text{ Scm}^{-1}$ ) con respecto a la PANI sin dopar ( $3,01E-03 \text{ Scm}^{-1}$ ), pero al aumentar la concentración de dopante este valor disminuyó notablemente ( $1,05E-03 \text{ Scm}^{-1}$  para 40% y  $8,29E-04 \text{ Scm}^{-1}$  para 60%) indicando que existe una concentración límite o punto crítico cuando se altera esta propiedad. Lo anterior significa que la adición de altas

cantidades de dopante (>20% p/p) al punto de sobresaturar la mezcla, aumenta la energía requerida para saltar la barrera energética por los electrones y por tanto la conducción disminuye.

Figura 31. Conductividad de la PANI dopada con a) cenizas b) clinker



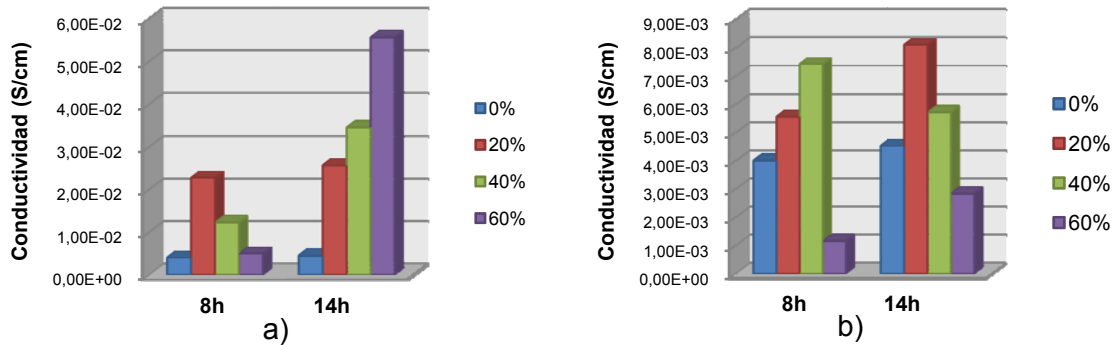
### 3.5.2 Influencia de la cantidad de dopante en la conductividad del PPY

En la Tabla 13 se registran los valores de conductividad eléctrica del PPY y de cada una de las mezclas PPY-dopante, de acuerdo con el tiempo de duración (8 y 14 horas) de la síntesis.

Tabla 13. Valores de conductividad obtenidos para el PPY.

Tiempo de Reacción (h)		8	14
Dopante	Dopante (%)	Conductividad (S/cm)	Conductividad (S/cm)
Cenizas	20	2,27E-02	2,56E-02
	40	1,23E-02	3,45E-02
	60	4,95E-03	5,56E-02
Clinker	20	5,56E-03	8,11E-03
	40	7,42E-03	5,72E-03
	60	1,16E-03	2,85E-03
Sin Dopante		4,00E-03	4,52E-03

Figura. 32. Conductividad del PPY dopado con a) cenizas b) clinker



Los valores de conductividad eléctrica del PPY dopado con cenizas durante 8 horas fueron mayores que el valor del PPY sin dopar (Tabla 13) sin embargo a medida que se aumentó la concentración de dopante la conductividad disminuyó (Figura 32). Por el contrario cuando se sintetizó durante 14 horas la conductividad aumentó con la cantidad de cenizas con respecto al PPY sin dopar, en este caso la conductividad eléctrica y la concentración de dopante tienen relación directamente proporcional.

El PPY dopado con clinker durante 14 horas, mostró una tendencia decreciente de la conductividad con la cantidad de dopante pero sólo las muestras dopadas al 20% y 40% tuvieron valores mayores de conductividad con respecto al PPY sin dopar, ya que al dopar con el 60% de clinker la conductividad disminuyó. Sin embargo al realizar la síntesis durante 8 horas (Figura 32b) la conductividad aumentó sólo para las concentraciones de 20 y 40% p/p, con respecto al PPY sin dopar ( $4,00E-03 \text{ Scm}^{-1}$ ), y disminuyó significativamente para el 60% p/p.

Cuando se excedió el número de polarones formados, entre las cadenas poliméricas, se aumentó la distancia entre las bandas de valencia y de conducción, lo que dificultó el salto de los electrones y su libre movimiento ya que las altas concentraciones de dopante bloquearon el camino de conducción al crear grandes islas de carga muy localizadas; este fue el caso del PPY dopado con

cenizas durante 8h y dopado con clinker durante 14 h, en donde la conductividad disminuyó con el aumento de concentración. Por el contrario la inclusión de cenizas y clinker durante 14 y 8 h respectivamente, permitió la formación de polarones que facilitaron el flujo de electrones entre las bandas. Una sobresaturación de cenizas en el PPY dopado con clinker durante 8 h, se evidenció con la disminución de la conductividad para esta mezcla en particular. Lo anterior deja claro que hay una cantidad ideal de dopante que aumenta la conductividad para cada polímero, si se supera esta cantidad habrá una saturación que disminuirá dicho valor.

### **3.5.3 Influencia del tiempo de reacción en la conductividad eléctrica de los polímeros.**

Como se observa en la Tabla 12, los valores de conductividad para la PANI dopada con cenizas aumentaron cuando se aumentó el tiempo de síntesis de 8 a 14 h, manteniendo la concentración constante, es decir la relación entre el tiempo y la conductividad fue directamente proporcional. Esta misma relación se conservó en la PANI dopada con clinker. La conductividad eléctrica de la PANI sin agente dopante también fue directamente proporcional al tiempo de reacción.

El PPY mostro una relación directa entre el tiempo de síntesis y la concentración utilizando cenizas como dopante. Los datos obtenidos para el PPY dopado con clinker mostraron la misma tendencia con excepción del valor de la conductividad eléctrica para el PPY 40% ya que al dopar durante 14 horas la conductividad fue menor con respecto al dopado durante 8 horas (Figura 32). El PPY sintetizado sin dopar también aumentó su conductividad cuando se aumentó el tiempo de reacción.

El aumento de la conductividad con el tiempo se explica porque, la agitación magnética constante durante periodos de tiempo largos, homogenizó el medio de reacción y permitió la incrustación de mayor cantidad de partículas de agente

dopante lo que favoreció la formación de un mayor número de islas de carga que facilitaron la conducción eléctrica por parte del polímero, en comparación con periodos de tiempo más cortos en donde hubo valores menores de conducción debida a la formación de un menor número de islas.

#### **3.5.4 Influencia del agente dopante en la conductividad de los polímeros.**

De acuerdo con los valores de conductividad eléctrica obtenidos, las cenizas son mejor agente dopante que el clinker (Tablas 12 y 13), tanto para la PANI como para el PPY ya que con estas se obtuvieron valores de conductividad mayores. Como se explicó anteriormente, aun cuando las cenizas y el clinker tienen fases en común, como el cuarzo y la mullita, las cantidades de estas presentes en cada dopante varían.

Esta diferencia de proporción de fases cristalinas en los dopantes causó una diferencia de conductividad significativa entre los mismos, lo cual es consistente con los valores de conductividad obtenidos para las mezclas dopante-polímero, que se ven afectadas por la misma razón, ya que al dopar los polímeros con un dopante bastante resistivo como el clinker, en general la conductividad aumentó muy poco con respecto al polímero no dopado, en cambio cuando se dopó con cenizas cuya resistividad fue menor, hubo mayor aumento en la conductividad. En ambos dopantes la mullita es una de las fases más abundantes, por tanto su presencia en mayor o menor proporción incidió directamente sobre el valor de la conductividad, ya que esta fase cristalina es mal conductora por si sola, lo cual concuerda con el hecho de que las mezclas polímero-ceniza fueron más conductoras debido a que las cenizas contienen menor porcentaje de mullita que el clinker.

#### 4. CONCLUSIONES

- La caracterización estructural de las cenizas y el clinker permitió conocer las fases cristalinas presentes en cada uno de ellos, observándose algunas fases comunes, pero en diferente proporción, y fases diferentes, lo cual está relacionado con la fuente de donde proviene el material.
- El clinker es un material con mayor porcentaje de cristalinidad (78%) en comparación con las cenizas que poseen únicamente (24%) de material cristalino.
- La proporción de cada uno de los minerales presentes en las cenizas y el clinker se mantiene en las mezclas polímero-dopante en la misma proporción en la que están, en el material original.
- La técnica de DRX permite hacer un seguimiento al grado de dopado en los materiales sintetizados, mediante comparación de los perfiles de difracción de estos antes y después del dopado.
- Las cenizas y el clinker poseen menor conductividad eléctrica que la PANI y el PPY sin dopar y dopados.
- La conductividad eléctrica de la PANI y el PPY cambia cuando se alteran variables como, tiempo de síntesis, concentración del agente dopante y naturaleza del mismo.
- Las cenizas aumentan en mayor proporción la conductividad eléctrica en comparación con el clinker, tanto para la PANI como para el PPY.

- La mayor conductividad para la PANI comprende a la muestra dopada al 60% p/p con cenizas durante 14 h, para la cual se obtuvo un valor de  $\sigma = 7,19E-02$ .
- La mayor conductividad para el PPY comprende a la muestra dopada al 60% p/p con cenizas durante 14 h, para la cual se obtuvo un valor de  $\sigma = 5,56E-02$ .
- Existe un valor máximo en la concentración de dopante a partir del cual la conductividad eléctrica disminuye debido a una localización excesiva de la carga dentro de la estructura de los polímeros.
- La morfología de los polímeros sintetizados estudiada por SEM mostró la inserción de las cenizas y el clinker entre las cadenas poliméricas.
- La síntesis química de polímeros conductores es un procedimiento efectivo de bajo costo y sencillo que permite obtener materiales estables eléctricamente con un gran potencial de aplicabilidad en diferentes campos de la industria.
- Las cenizas empleadas en este trabajo poseen fases cristalinas en común con las cenizas volantes de otras partes del mundo lo cual las ubica al mismo nivel en cuanto a potencialidad en sus aplicaciones.
- La estabilidad de los valores de la conductividad para la PANI y el PPY dopados en un amplio rango de frecuencia les permite ser usados en diversas aplicaciones.

## 5. RECOMENDACIONES

- Continuar la investigación realizando variaciones en las condiciones de dopado, utilizando otros dopantes en diferentes concentraciones, diferentes tiempos de síntesis, velocidades de agitación y temperatura.
- Establecer la concentración límite de dopante para el aumento de la conductividad.
- Realizar pruebas de viscosidad con el fin de conocer el peso molecular del polímero obtenido, para calcular el grado de polimerización y el rendimiento de la polimerización.
- Medir la conductividad a diferentes temperaturas con el fin de establecer una relación entre estas dos variables, para conocer el comportamiento del material y ampliar la posibilidad de aplicación.
- Evaluar los polímeros obtenidos como posibles materiales protectores ante la corrosión.
- Analizar el cambio en la conductividad con la variación de las concentraciones de las fases.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALEMAN, C. OCAMPO, C. ARMELIN, E. CURCO, D. CASANOVAS. J. Polímeros conductores: Influencia sobre las Propiedades Anticorrosivas De las Pinturas Marinas. En: Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe España y Portugal. México (2006) p. 361-368
2. ALESSANDRO, F. GUALTIERI, A. APREA, P. The structure of K-hydrosodalite. Microporous Mesoporous Mater. (2006) p. 276–286.
3. ARIAS PARDILLA, Joaquín. Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis. España, 2007, Trabajo de grado (Doctor en Ciencias de Materiales). Universidad de Alicante. Facultad de Ciencias.
4. BAUGHMAN, R. H.; HSU, S. L.; PEZ, G. P. and Signorelli, A. J. The structures of cis-polyacetylene and highly conducting derivatives. En: Journal Chemistry-Physics, Vol. 68, N°12 (1978); p. 5405-5409.
5. BENAVIDES, P. A; MENDOZA, E. Síntesis de Zeolitas a partir de cenizas de carbón provenientes de la combustión de la termoeléctrica de Zipaquirá, 2007, trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander.
6. BENTLEY, J., TURNER, G. P. A. *Química y tecnología de pinturas y revestimientos*. Madrid, Editorial A. Madrid Vicente, 1999, p. 110-113.
7. CAREY, F. A. Química Orgánica, Ed. McGraw-Hill, 5ª ed. (1999).
8. CHEN, Y. WANG, X.H. LI, J. LU, J.L. WANG, F.S. Long-term anticorrosion behaviour of polyaniline on mild steel. En: Corrosion Science, Vol. 49 (2007) p. 3052–3063

9. DIAZ M., ROJAS A., VERA E. Y CORTES M. Síntesis Electroquímica y Caracterización Eléctrica de Polímeros conductores a Partir del Pirrol. En. Revista Colombiana de Física. Vol 37 N° 2 (2005); p. 357-360.
10. DODD, J.W. and TANGE, K.H. "*Thermal methods. Analytical chemistry by open learning*". John Wiley & Sons, Chichester (1987).
11. ECHEVARRIA, R. MIRAS, M. y BARBERO, C. Síntesis y propiedades de películas compuestas de polianilina y polímeros dieléctricos. En: Jornadas-Sam/Conamet/Simposio de materiales (2003); p.10-14.
12. FOOT, J.S. and SIMON, R. Electrochromic properties of conducting polyanilines. En: Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 22, (1989)p. 1598-1603.
13. GOWARD, G. R. LEROUX, F. and NAZAR, L. F. Composites of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with polyaniline, polypyrrole, and polythiophene with a better performance for polyaniline-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. En: Electrochimica Acta Vol. 43 (1998) p.1307.
14. HEEGER, A. J., SHIRAKAWA, H. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene En: Physical Review Letters. Vol. 39 N°17 (1977).
15. ILIC, M., CHEESEMAN, C., and others, *Fuel* Vol. 82 (2003) p. 331-336.
16. JENKINS, R, and CHARMAIN. Sample Preparation Methods in X-Ray Powder Diffraction, Methods & Practices in X-Ray Powder Diffraction, JCPDS-ICDD, (1986), Cap. 5.2.1.
17. KAISER A. B. Electronic Transport properties of Conducting Polymers and Carbon nanotubes. En: Reports on Progress in Physics. Vol 64 (2001) p. 1-31.
18. KAISER A. B. Systematic Conductivity Behavior in Conducting Polymers: Effects of Heterogeneous Disorder. En: Advanced Materials. Vol 13 N° 12-13 (2001) p. 927-941.

19. LEE, D.; CHAR, K.; LEE, SANG. And PARK, Yung. Structural Changes of polyaniline/montmorillonite nanocomposites and their effects on physical properties. En: Journal of Materials Chemistry, (2003).
20. LIRA-CANTU, M. and GOMEZ-ROMERO P. The polyaniline–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system: improvement as insertion electrode in lithium batteries. En: International Journal of Inorganic Materials. Vol. 1 (1999) p.111–116.
21. LLORENTE, M. A. y HARTA, A. Técnicas de caracterización de polímeros. Ciencias químicas Universidad Nacional de educación a distancia. Madrid. 1ed. 1991.
22. LYMAN, R.; VOLKMER, J. Pyrophoricity (spontaneous combustion) of powder river basin coals– considerations for coalbed methane development. En: Coal report cr 01-1 of wyoming state geological survey. (2001); p. 1-3.
23. MALINAUSKAS, A. MALINAUSKIENĖ, J. and RAMANAVICIUS, A. Conducting polymer-based nanostructured materials: electrochemical aspects. En: Nanotechnology, Vol. 16, (2005) p.51–62.
24. NARAYAN, H.; ALEMU, H. and IWUOHA, E. Síntesis, caracterización and conductivity measurements of polyaniline and polyaniline/fly-ash composites. En: Physics Status Solidid, Vol. 203, N°15 (2006); p. 3665-3672.
25. NOVAK, P. MULLER, K. SANTHANNAM, K. and HAAS, O. Electrochemically active polymers for rechargeable batteries. En: Chemical Reviews. Vol. 97 (1997). p.207-281.
26. OTERO, T.F. VÁZQUEZ, G. CORTÉS, M.T. BOYANO, I.; Músculos artificiales, actuadores y sensores con polímeros no estequiométricos En: XVI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, 9-14 de febrero, San José, Costa Rica, (2004).
27. ORTIZ, L. CUMBRERA, L. SANCHEZ, F. GUIBERTEAU, F. CARUSO, R. Fundamental parameters approach in the Rietveld method: a study of the

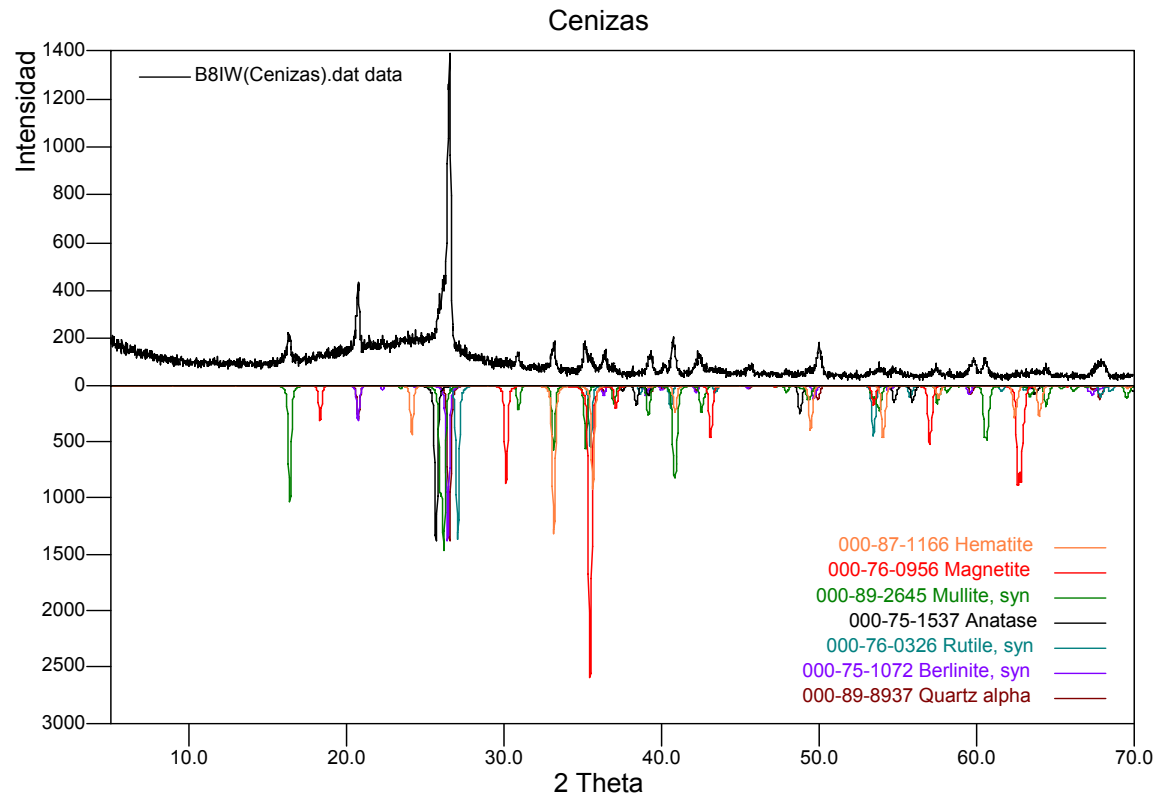
stability of results versus the accuracy of the instrumental profile. En: J. Eur. Ceram. Soc. (2000) p.1845-1851.

28. PEREIRA DA SILVA, J.E. CÓRDOBA DE TORRESI, S.I.. TORRESI, R.M. Polyaniline/poly(methylmethacrylate) blends for corrosion protection: The effect of passivating dopants on different metals. En: Progress in Organic Coatings, Vol.58, (2007) p.33–39.
29. PETRICK, S.; CASTILLO, R. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Universidad Nacional Autónoma de México. México 2004.
30. PINILLA, A. Implementación de los métodos RIR y Rietveld para análisis. Cuantitativo de fases cristalinas con y sin presencia de material amorfo por difracción de rayos-x de muestras policristalinas. (2005) trabajo de grado (Maestría en Química) Universidad Industrial de Santander. 2005.
31. POLONIO, B.J. Métodos de Difracción de Rayos X; Principios y aplicaciones. Ediciones Pirámide S.A. Madrid (1981).
32. POUGET, J. P., JDZEFOWICZT, M. E. EPSTEIN, A. J. TANG, X. and MACDIARMID, A. G., En: Macromolecules Vol. 24, (1991) p.779.
33. RAGHAVENDRA, S. C.; KHASIM, S.; REVANASIDDAPPA, M.; PRASAD, A. and KULKARNI, A. Synthesis, characterization and low frequency a.c. conduction of polyaniline/fly ash composites. En: Bulletin of Materials Science, Vol. 26, N° 7 (2003); p. 733-739.
34. RUSSELL, P.; BATCHELOR, D. SEM and AFM: Complementary techniques for high resolution surface investigations. College of Engineering, North Carolina State University (2000) p. 1-12.
35. SANDOVAL, M. ESTUDIO DEL PROCESO DE ZEOLITIZACIÓN DEL CLINKER NATURAL DEL CERREJÓN, GUAJIRA. (2008) trabajo de grado (Química) Universidad Industrial de Santander. 2008

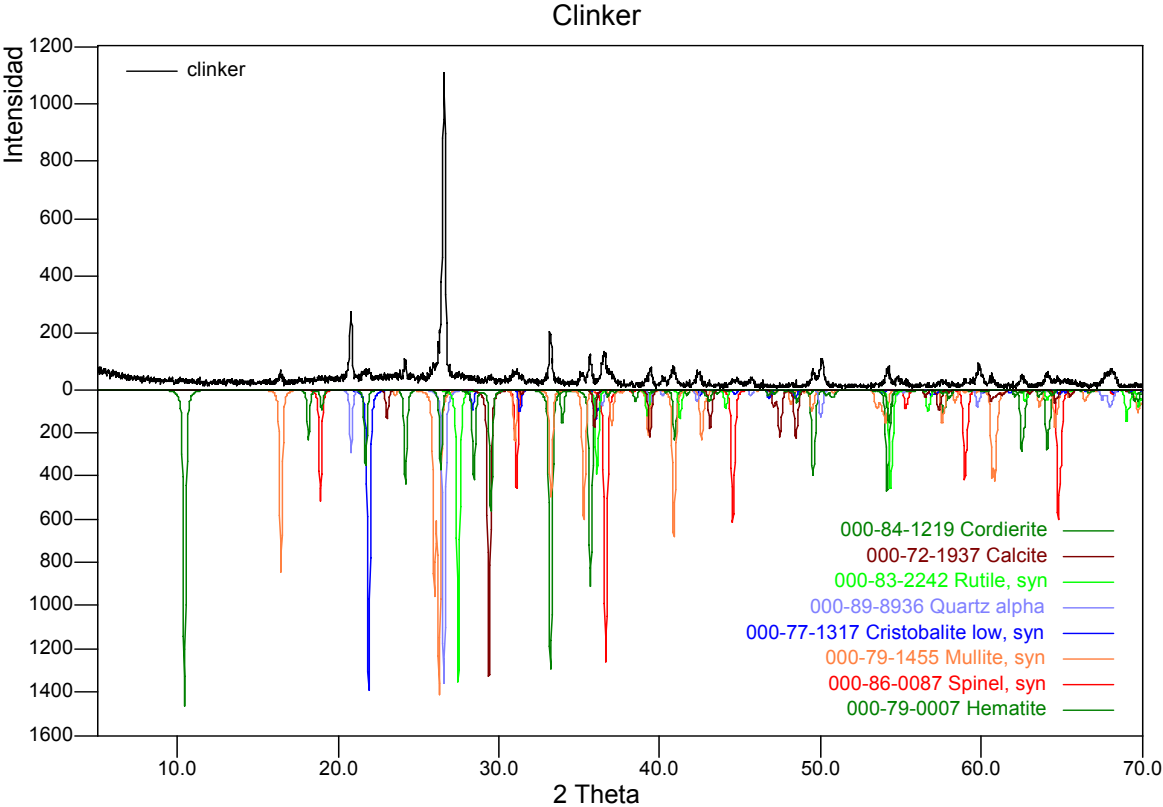
36. SANSIÑENA, J. A. Músculos artificiales: dispositivos electroquimiomecánicos basados en polímeros conductores. 1998 Trabajo de Doctorado. Universidad País Vasco. Facultad de Química de San Sebastián.
37. ŠEDÌNKOVÁ, I. TRCHOVÁ, M. BLINOVA, N. and STEJSKAL J. In-situ polymerized polyaniline films. Preparation in solutions of hydrochloric, sulfuric, or phosphoric acid. En: Thin Solid Films, Vol. 515, (2006) p. 1640–1646.
38. SKOOG, D.A. y WEST, D.M. "*Análisis instrumental*". Ed. Interamericana, México (1984).
39. STENGER-SMITH, J. D. Intrinsically electrically conducting polymers. Synthesis, characterization, and their applications. En: Progress in Polymer Science, Vol. 23, (1998) p. 57-58.
40. SYDWILL, S. The preparation and characterization of high capacity ion exchange adsorbants made by co-disposal of fly ash and acid mine drainage, and their use in electrochemical systems for water purification, 2003, Master's Thesis, Department of Chemistry, University of Western Cape, South Africa.
41. YAMADA. K., HARAGUCHI. K., Paper # 116, En: *International Ash Utilization Symposium*, Centre for Applied Energy Research, University of Kentucky, USA (2003).
42. YEH, J. LIOU S., LAI C., Y WU P. Enhancement of Corrosion Protection Effect in Polyaniline via the Formation of Polyaniline-Clay Nanocomposite Materials. En: Journal of Materials Chemistry. Vol 13 (2001) p. 1131-1136.
43. YOUNG, R.A. Introduction to the Rietveld method. International Union of Crystallography. Oxford University. (1993). Pp. 21-22.
44. WOLTER A., RANNOU P., TRAVERS, J. P. GILLES, B. and DJURADO, D. En: Physics. Review. Vol. 58, (1998) p.7637.

# LISTADO DE ANEXOS

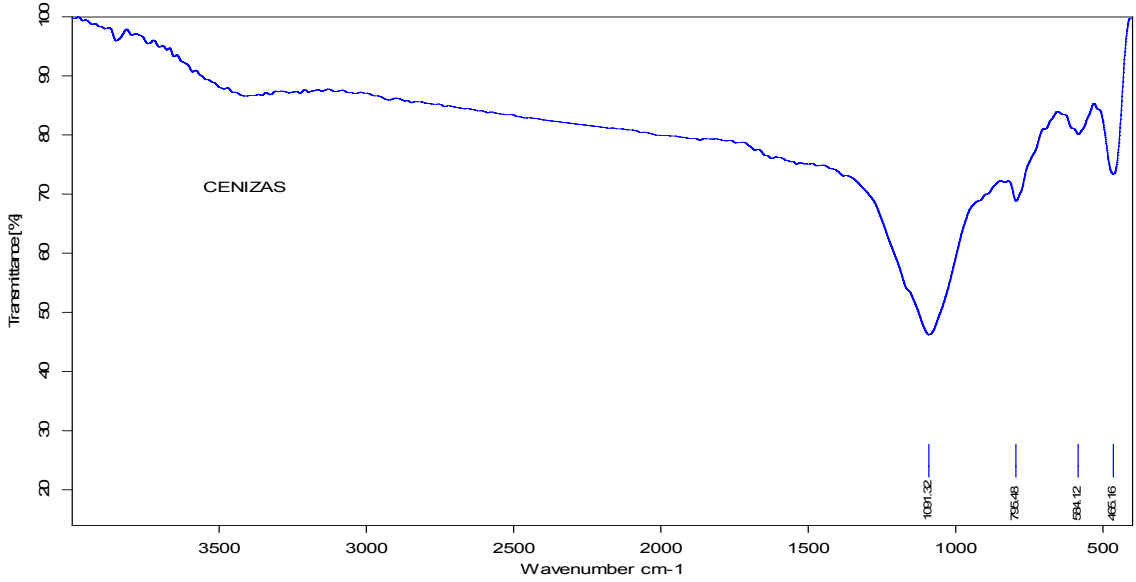
## Anexo A. Análisis Cualitativo de las Cenizas



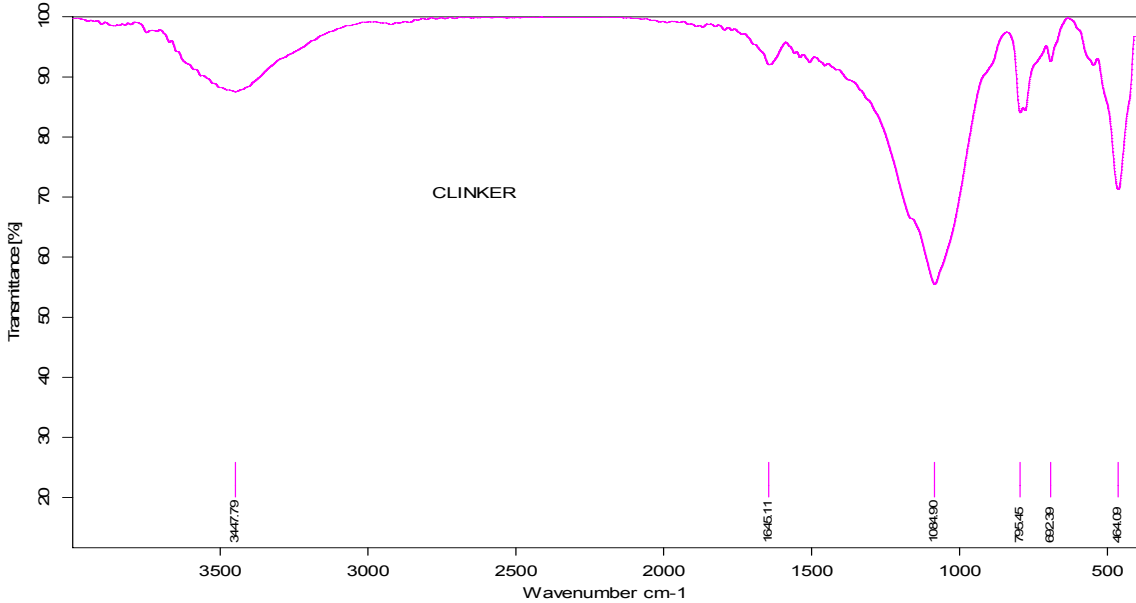
Anexo B. Análisis Cualitativo de las Cenizas



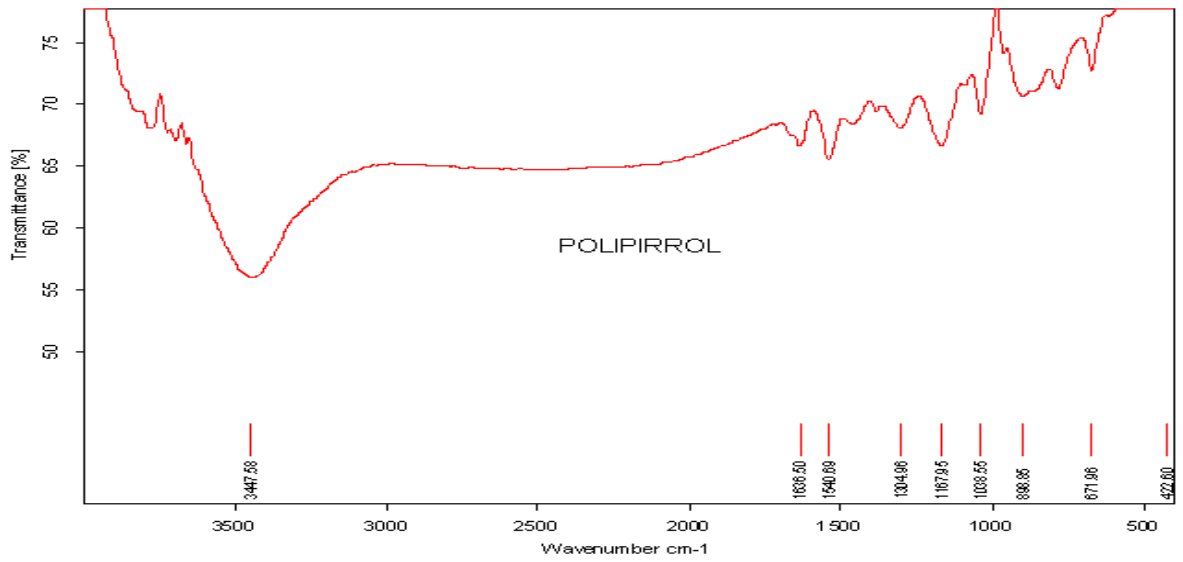
Anexo C. Espectro infrarrojo de las cenizas.



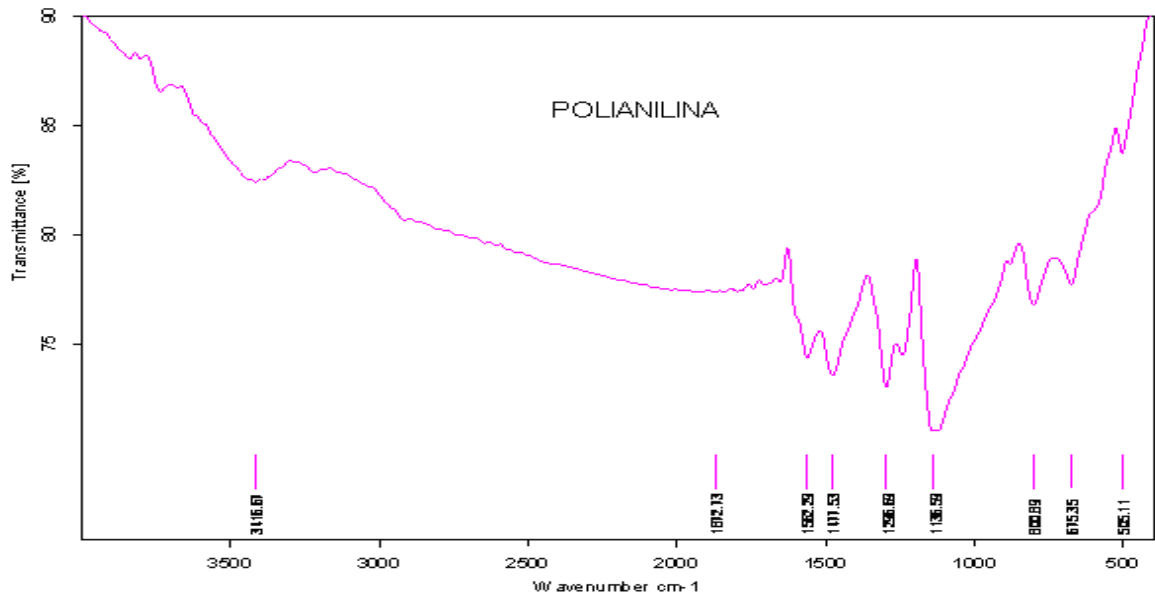
Anexo D. Espectro infrarrojo de las clinker.



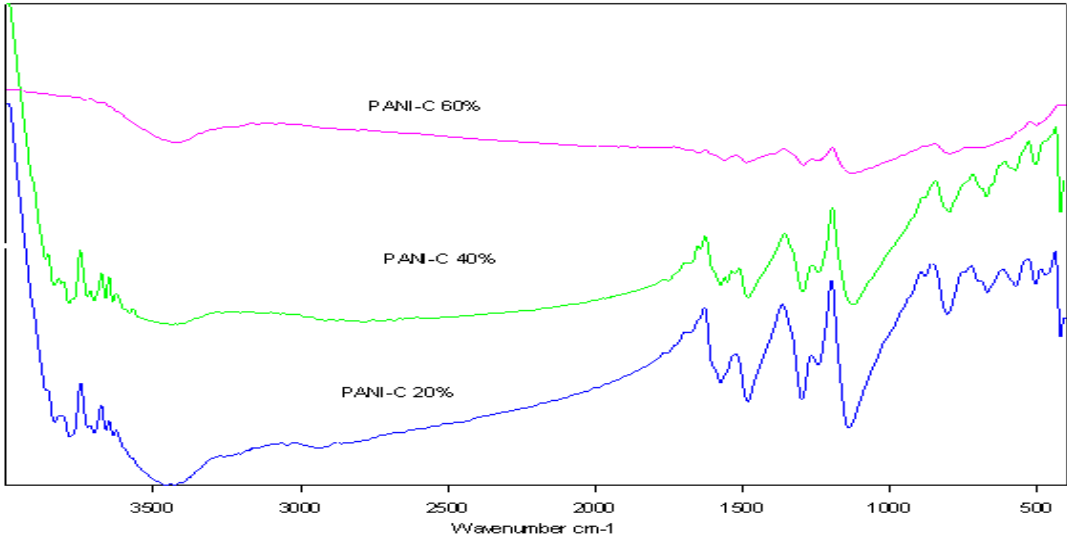
### Anexo E. Espectro infrarrojo del PPY.



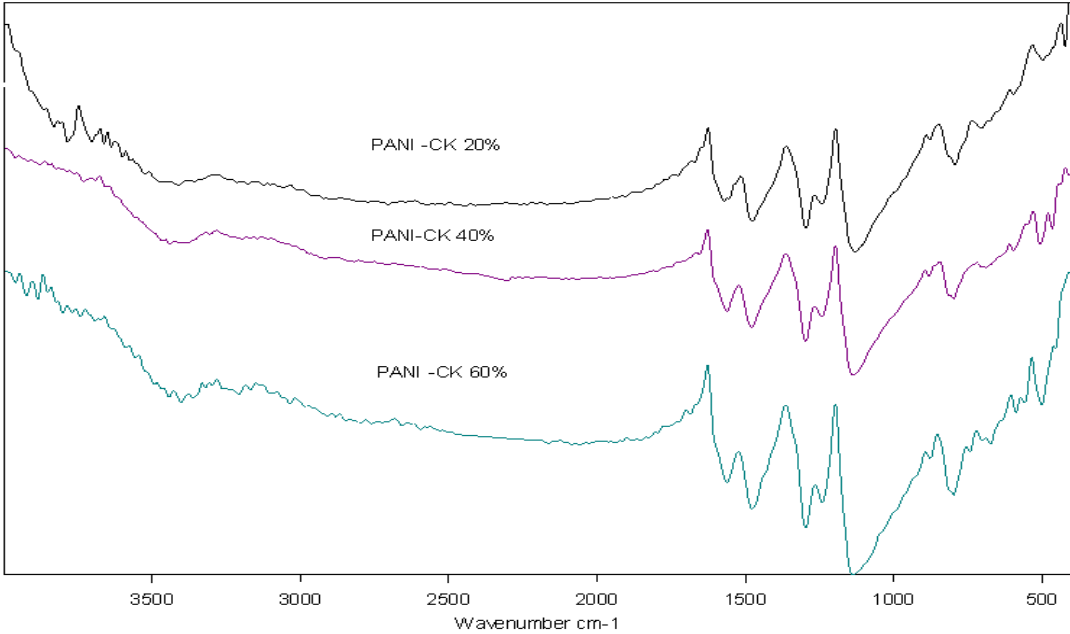
### Anexo F. Espectro infrarrojo de la PANI



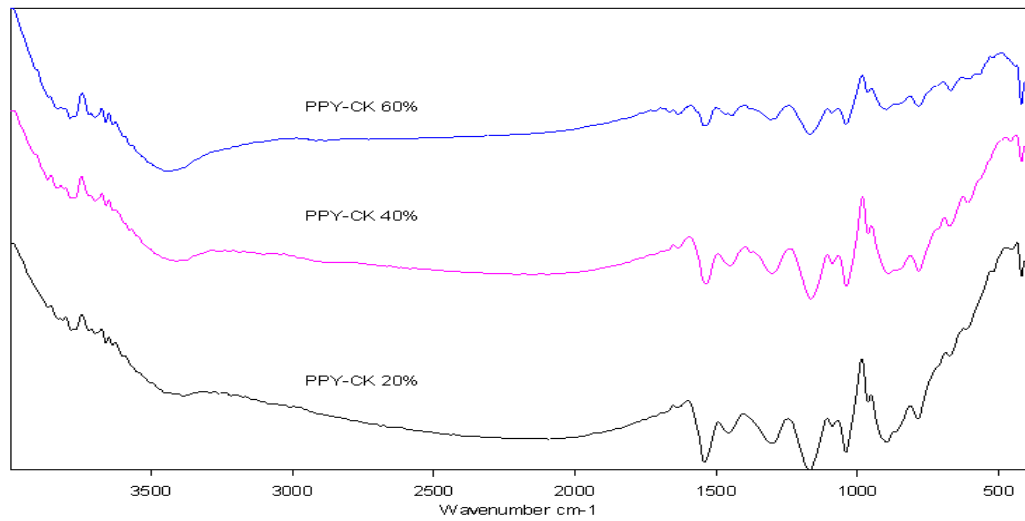
Anexo G. Espectro infrarrojo de la PANI dopada con cenizas al 20, 40 y 60%.



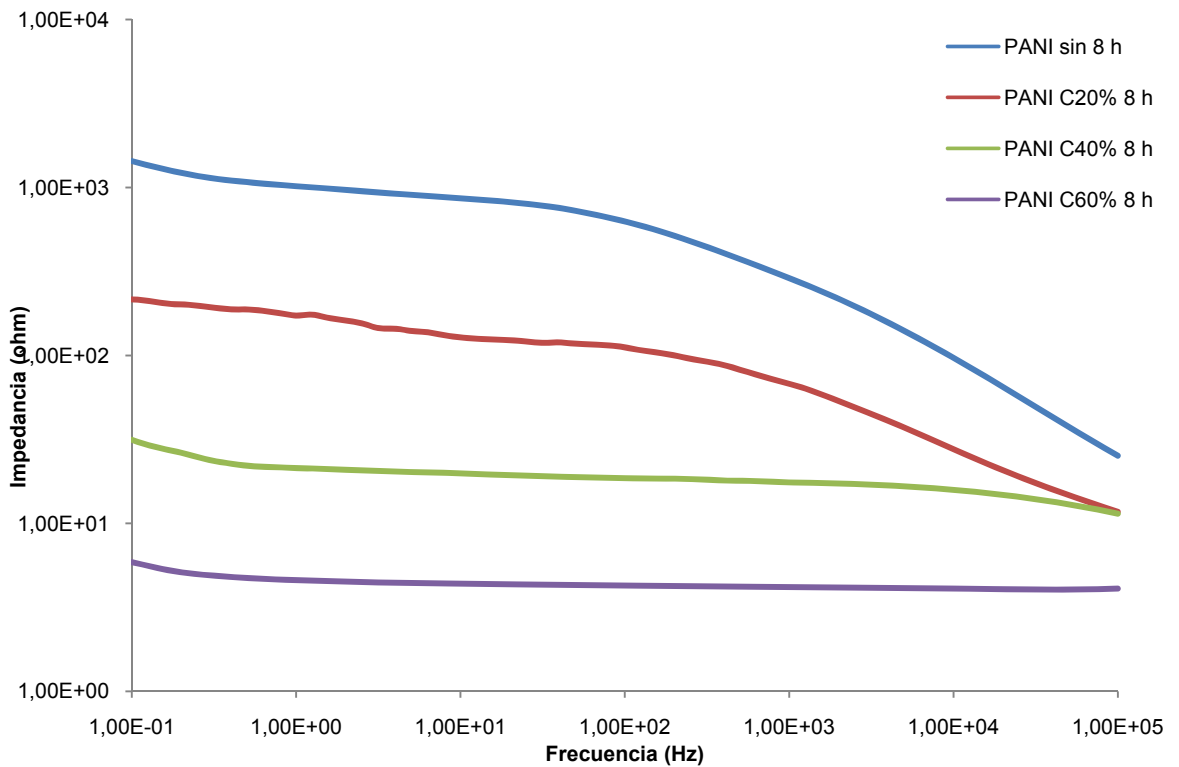
Anexo H. Espectro infrarrojo de la PANI dopada con clinker al 20, 40 y 60%.



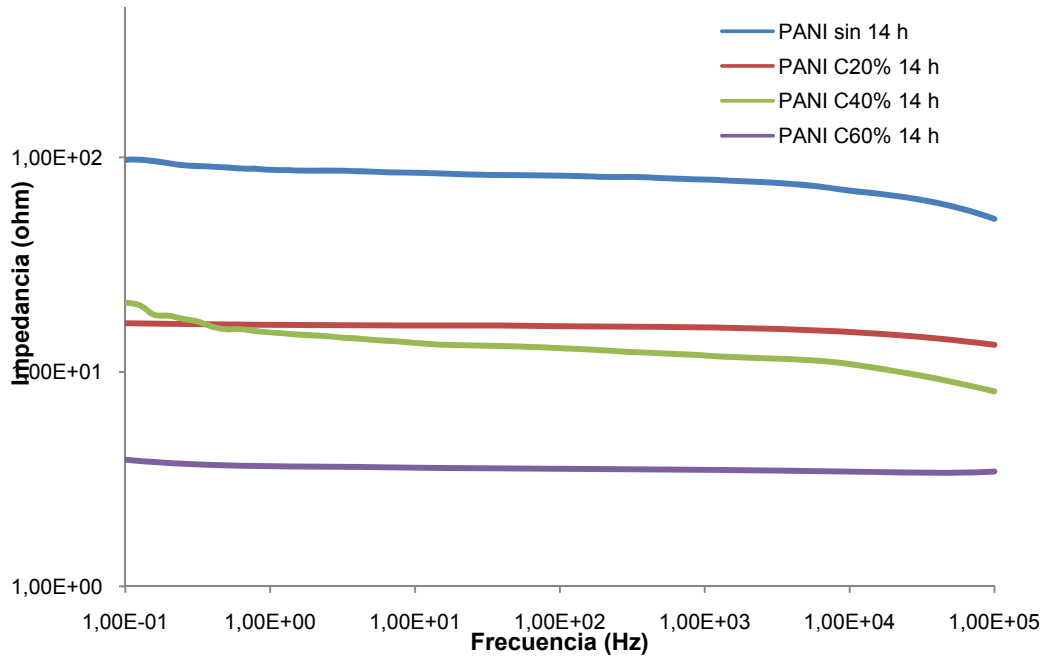
Anexo I. Espectro infrarrojo del PPY dopado con clinker al 20, 40 y 60%.



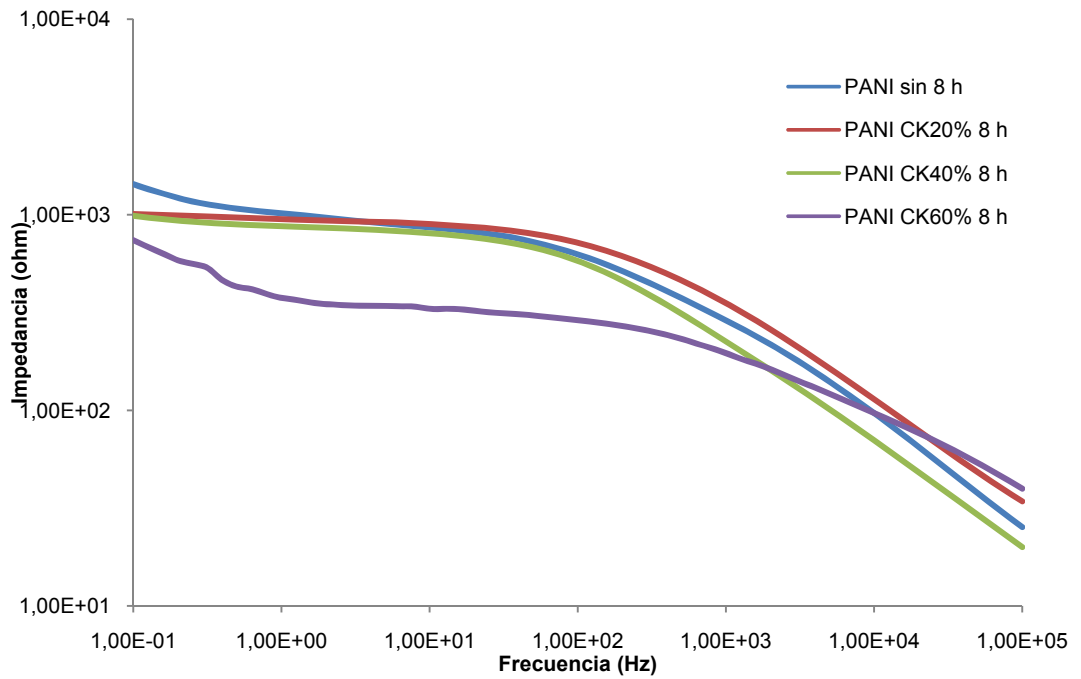
Anexo J. Espectro de Impedancia de la PANI-Cenizas dopada durante 8 h.



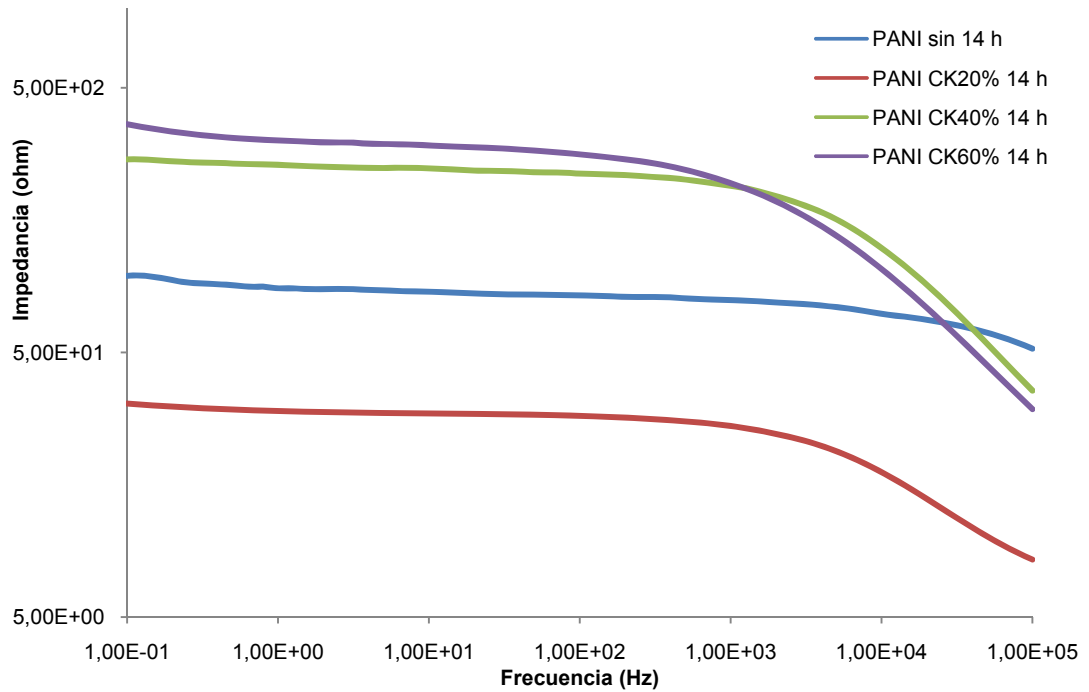
Anexo K. Espectro de Impedancia de la PANI-Cenizas dopada durante 14 h.



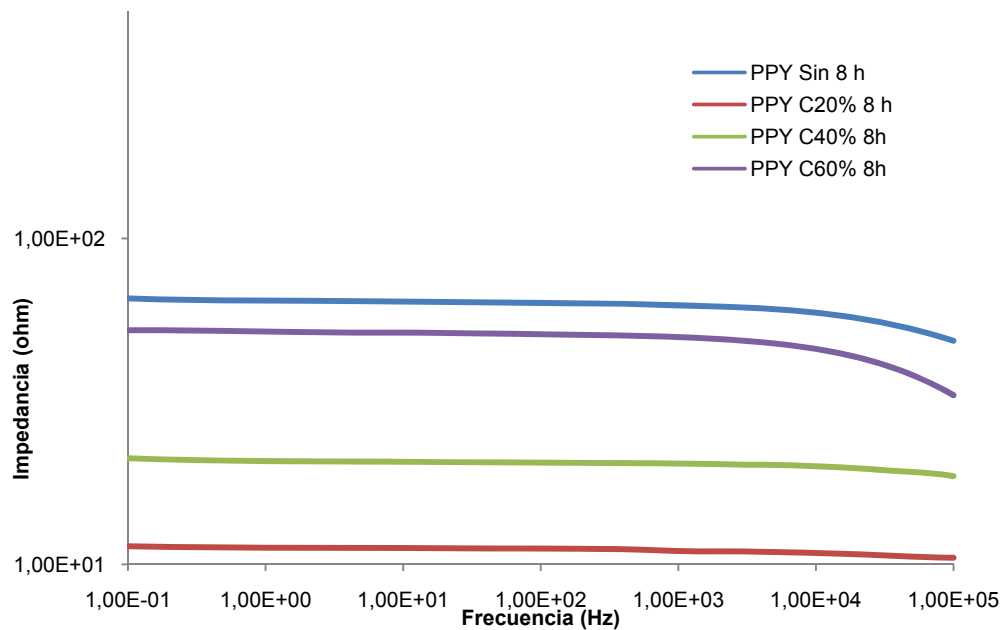
Anexo L. Espectro de Impedancia de la PANI-Clinker dopada durante 8 h.



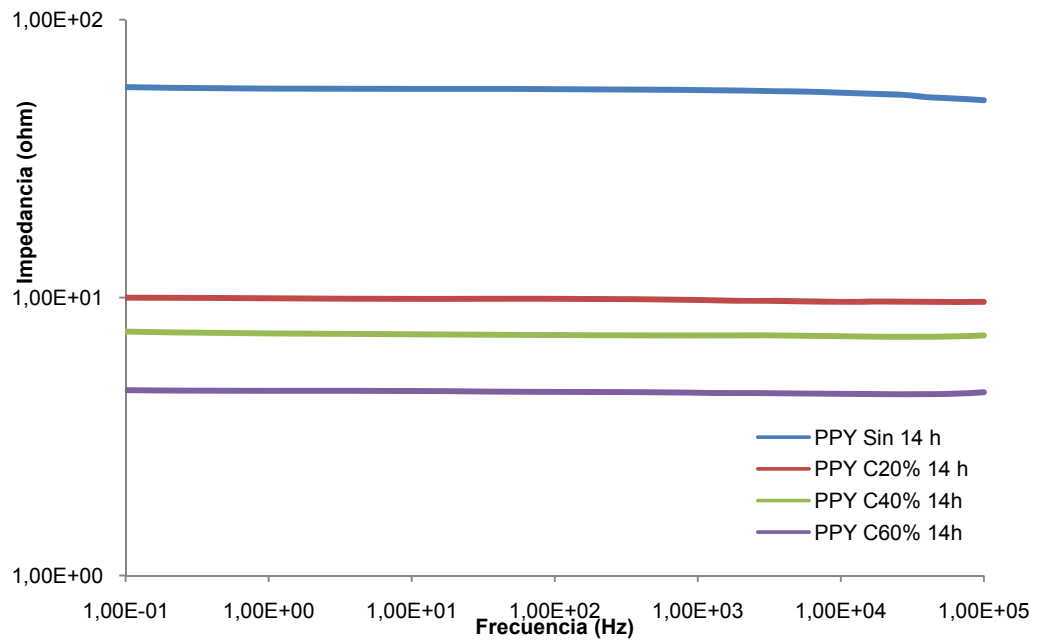
Anexo M. Espectro de Impedancia de la PANI-Clinker dopada durante 14 h.



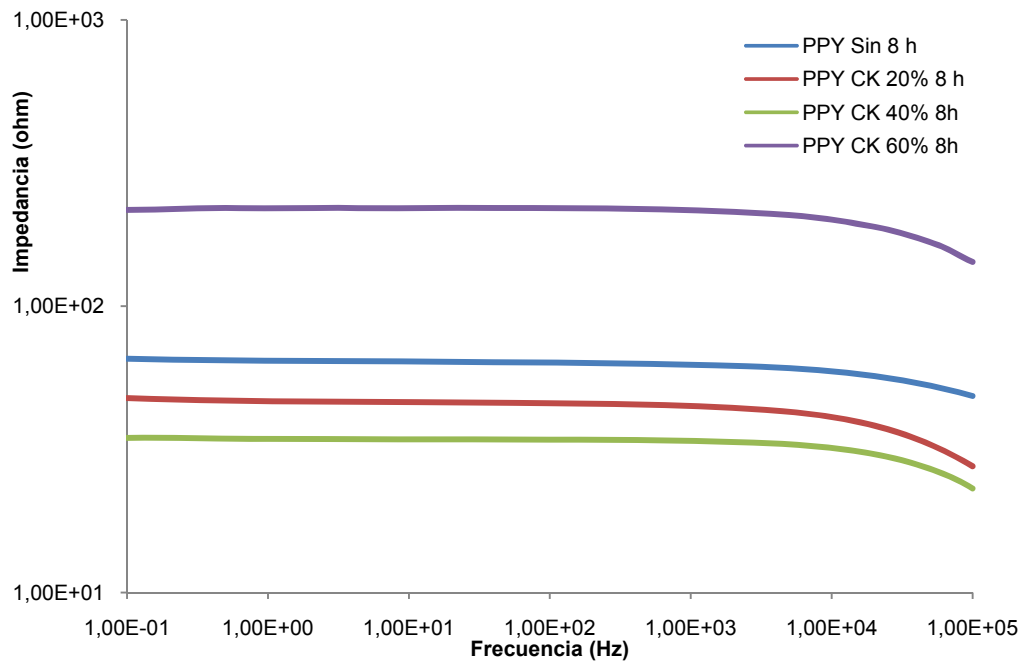
Anexo N. Espectro de Impedancia de la PPY-Cenizas dopada durante 8 h.



Anexo O. Espectro de Impedancia de la PPY-Cenizas dopada durante 14 h.



Anexo P. Espectro de Impedancia de la PPY-Clinker dopada durante 8 h.



Anexo Q. Espectro de Impedancia de la PPY-Clinker dopada durante 14 h.

