

Fabricación de andamios C/SiC a partir de sacarosa y sílice, con resistencia mecánica y propiedades estructurales comparables con las del hueso trabecular

Mayra Alejandra Bayona Becerra

Trabajo de Grado para Optar el título de Magíster en Ingeniería de Materiales

Directora:

Viviana Raquel Güiza Argüello

PhD. Ingeniería Química

Co-directora:

Elcy María Córdoba Tuta

PhD. Ciencia y Tecnología de Materiales

Universidad Industrial de Santander  
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas  
Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales  
Maestría en Ingeniería de Materiales  
Bucaramanga

2020

## Tabla de Contenido

Introducción .....	11
1. Marco teórico.....	15
2. Objetivos.....	19
2.1 Objetivo general.....	19
2.2 Objetivos específicos .....	19
3. Metodología experimental.....	20
3.1 Fabricación de andamios C/SiC a partir de sacarosa y sílice.....	20
3.1.1 Efecto de la relación másica carbono/sílice ( $C/SiO_2$ ) .....	21
3.1.2 Efecto de la presencia de alúmina como aditivo de sinterización.....	22
3.2 Fabricación de andamios C/SiC a partir de sacarosa y polímeros precerámicos.....	23
3.2.1 Efecto del tiempo de hidrólisis de la resina de sacarosa.....	23
3.2.2 Efecto de la relación molar TEOS:Sacarosa.....	24
3.2.3 Efecto del tratamiento térmico.....	25
3.2.4 Efecto del tamaño de poro de la plantilla polimérica de sacrificio .....	26
3.4 Ensayos de adhesión celular .....	27
4. Resultados.....	29
4.1 Fabricación de andamios C/SiC a partir de sacarosa y sílice .....	29
4.1.1 Efecto de la relación másica $C/SiO_2$ .....	32
4.1.2 Uso de alúmina ( $Al_2O_3$ ) como aditivo de sinterización .....	39
4.2 Fabricación de andamios C/SiC a partir de sacarosa y TEOS .....	43

4.2.1 Efecto del tiempo de hidrólisis de la resina de sacarosa.....	44
4.2.2 Efecto de la relación molar TEOS:Sacarosa.....	54
4.2.3 Efecto del tratamiento térmico.....	57
4.2.4 Efecto del tamaño de poro de la plantilla polimérica de sacrificio .....	60
4.3 Ensayos de adhesión celular .....	63
5. Conclusiones.....	65
Apéndices.....	67
Referencias bibliográficas.....	68

**Lista de Tablas**

Tabla 1. Tratamiento térmico de andamios C/SiC.....	25
Tabla 2. Características morfológicas de andamios C/SiC sintetizados con diferentes plantillas de sacrificio.....	62

**Lista de Figuras**

Figura 1. Método de réplica en plantilla polimérica de poliuretano. ....	17
Figura 2. Fabricación de andamios C/SiC a partir de sacarosa y sílice. ....	21
Figura 3. Micrografías representativas de plantillas de poliuretano con tamaño de celda de (a) $564 \pm 196 \mu\text{m}$ , (b) $718 \pm 219 \mu\text{m}$ y (c) $1068 \pm 409 \mu\text{m}$ . Ampliación: 35X. ....	26
Figura 4. Reacciones de hidrólisis y polimerización de la sacarosa. (a) Hidrólisis de sacarosa. (b) Formación de ácidos carboxílicos. (c) Polimerización. ....	29
Figura 5. Espectro FT-IR de la resina de sacarosa a diferentes tiempos de hidrólisis. ....	30
Figura 6. Espectros FT-IR de andamios C/SiC fabricados con diferentes proporciones másicas C/SiO <sub>2</sub> . a) 1,0, b) 1,25, c) 1,5 y d) 1,75. ....	34
Figura 7. Difractograma DRX de andamios C/SiC fabricados a partir de la resina precursora con relación másica C/SiO <sub>2</sub> de 1,5. ....	35
Figura 8. Imágenes de microscopía confocal de andamios C/SiC preparados usando diferentes relaciones másicas C/SiO <sub>2</sub> . ....	37
Figura 9. Formación de SiC a partir de sílice nanométrica y una resina de sacarosa. ....	38
Figura 10. Análisis FT-IR de andamios C/SiC preparados usando una resina precursora con diferente contenido de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	40
Figura 11. Imágenes de microscopía confocal para andamios C/SiC preparados usando diferentes % p/v de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	41
Figura 12. Micrografía MEB-EDS de andamios C/SiC preparados usando una resina precursora con 2,5 %p/v de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	42

Figura 13. Reacción de co-polimerización de sacarosa y polímero precerámico de TEOS. Formación de la resina precursora. .... 44

Figura 14. Reacción de co-polimerización de polímero precerámico de TEOS y sacarosa a diferentes tiempos de hidrólisis: a) 4 horas, b) 20 horas y c) 48 horas..... 45

Figura 15. Espectros FT-IR de resinas de impregnación (co-polímeros) preparadas por combinación del polímero precerámico de TEOS con resinas de sacarosa preparadas por 4, 20 o 48 horas..... 46

Figura 16. Imágenes de microscopia confocal de andamios C/SiC preparados a partir de mezclas del polímero precerámico de TEOS y resinas de sacarosa hidrolizadas por diferentes tiempos. . 48

Figura 17. Análisis DRX de andamios C/SiC fabricados utilizando diferentes resinas de impregnación..... 49

Figura 18. Ensayo de compresión para andamios C/SiC sintetizados usando diferentes resinas de impregnación..... 51

Figura 19. Micrografías MEB-EDS de andamios C/SiC preparados usando diferentes resinas de impregnación..... 52

Figura 20. Formación de nanocables de SiC con Fe como catalizador. .... 52

Figura 21. Micrografía MEB-EDS de nanocables sobre la superficie de andamios C/SiC..... 53

Figura 22. Micrografías MEB-EDS de andamios C/SiC preparados usando diferentes resinas de impregnación. Ampliación 800 X..... 54

Figura 23. Imágenes de microscopia confocal de andamios C/SiC sintetizados a partir de resinas con diferentes relaciones molares TEOS:Sacarosa..... 55

Figura 24. Propiedades mecánicas de andamios C/SiC sintetizados con diferentes relaciones molares TEOS:Sacarosa..... 56

Figura 25. Microscopia confocal de andamios C/SiC sintetizados a diferentes condiciones de tratamiento térmico. ....	58
Figura 26. Propiedades mecánicas de andamios C/SiC sintetizados utilizando diferentes condiciones de tratamiento térmico. ....	59
Figura 27. Microscopia confocal de andamios C/SiC sintetizados utilizando diferentes plantillas de sacrificio. ....	61
Figura 28. Propiedades mecánicas de andamios C/SiC sintetizados utilizando diferentes plantillas de sacrificio: P1( $564 \pm 196 \mu\text{m}$ ), P2( $718 \pm 219 \mu\text{m}$ ) y P3( $1068 \pm 409 \mu\text{m}$ ). ....	62
Figura 29. Imágenes de fluorescencia para identificación por tinción con calceína (verde) y DAPI (azul). (a) Control (poliestireno), y para andamios sinterizados con diferentes tiempos de hidrólisis de sacarosa (b) 4 h, (c) 20 h y (d) 48 h. ....	64
Figura 30. Viscosidad de resinas de impregnación preparadas a diferentes tiempos de hidrólisis de sacarosa. ....	67

### **Dedicatoria**

**“Al hombre se le puede arrebatar todo salvo una cosa: la última de las libertades humanas —la elección de la actitud personal ante un conjunto de circunstancias— para decidir su propio camino”**

**Viktor Frankl**

## Gracias a la vida que me ha dado tanto

### Resumen

**Título:** Fabricación de andamios C/SiC a partir de sacarosa y sílice, con resistencia mecánica y propiedades estructurales comparables con las del hueso trabecular\*

**Autor:** Mayra Alejandra Bayona Becerra\*\*

**Palabras Clave:** Carburo de silicio, espumas cerámicas, réplica en plantilla polimérica.

### Descripción:

Los andamios o *scaffolds* (por su nombre en inglés) son biomateriales cuya función principal es promover y mantener la regeneración de un tejido particular, con el fin de corregir un defecto causado por enfermedad o lesión. Idealmente, los andamios deberían proporcionar una plataforma tridimensional que posea propiedades morfológicas, mecánicas y bioquímicas apropiadas para apoyar el crecimiento normal de nuevo tejido. Los materiales porosos de carburo de silicio (SiC) han llamado la atención para aplicaciones biomédicas, debido a su hemocompatibilidad, así como su resistencia química y mecánica. Comúnmente, las espumas de SiC se fabrican a partir de polisiloxano, polvos de SiC y resinas fenólicas, las cuales pueden ser costosas o altamente tóxicas para el medio ambiente. El presente trabajo de investigación apuntó al desarrollo de un método de bajo costo para la fabricación de andamios C/SiC altamente porosos, a partir de la técnica de réplica en plantilla, utilizando espumas poliméricas comerciales como plantillas de sacrificio. Se usó una resina de sacarosa como precursor de carbono, la cual fue combinada con sílice o un polímero precerámico de Si, los cuales actuaron como precursores de este elemento. Las plantillas poliméricas se impregnaron con la resina final precursora, seguido de un tratamiento térmico bajo atmósfera inerte. Se evaluaron varios parámetros de síntesis, como la composición de la resina precursora, el tratamiento térmico y la porosidad de la plantilla de sacrificio, en términos de su efecto sobre la morfología, composición y resistencia mecánica de los andamios C/SiC resultantes. Estos andamios sintetizados exhibieron una estructura altamente porosa e interconectada, que contenía hasta un 90 % de SiC, con una resistencia mecánica a la compresión entre 0,01-0,03 MPa. La metodología empleada aquí permitió la fabricación de andamios cerámicos con una concentración variada de SiC, al tiempo que se utilizaron fuentes renovables de bajo costo como

---

\*Tesis de grado

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Maestría en Ingeniería de Materiales. Directora: Viviana Güiza Argüello, PhD. Codirectora: Elcy María Córdoba, PhD.

el azúcar de mesa, proporcionando además una alternativa de reciclaje para espumas poliméricas comerciales.

### Abstract

**Title:** Fabrication of C/SiC Scaffolds from Sucrose and Silica, with Mechanical Resistance and Structural Properties Comparable to those of Trabecular Bone\*

**Author:** Mayra Alejandra Bayona Becerra\*\*

**Keywords:** Polymer replica technique, porous ceramics, silicon carbide.

### Description:

Scaffolds are biomaterials whose main function is to promote and maintain the regeneration of a particular tissue, in order to correct a defect caused by disease or injury. Ideally, scaffolds should provide a three-dimensional platform that possesses appropriate morphological, mechanical, and biochemical properties to support the normal growth of new tissue. Porous silicon carbide (SiC) materials have attracted attention for biomedical applications, due to their hemocompatibility, as well as their chemical and mechanical resistance. Commonly, SiC foams are made from polysiloxane, SiC powders, and phenolic resins, which can be expensive or highly toxic to the environment. The present research work aimed at the development of a low-cost method for the manufacture of highly porous SiC foams, using the template replica technique, using commercial polymeric sponges as sacrificial templates. A sucrose resin was used as the carbon precursor, which was combined with silica or a preceramic Si polymer, which acted as precursors of this element. The polymeric templates were impregnated with the final precursor resin, followed by heat treatment under an inert atmosphere. Various synthesis parameters, such as the composition of the precursor resin, heat treatment, and porosity of the sacrificial template, were evaluated in terms of their effect on the morphology, composition, and mechanical strength of the resulting C/SiC foams. These synthesized foams exhibited a highly porous and interconnected structure, containing up to 90 % SiC, with a resistance to mechanical compression between 0.01-0.03 MPa. The methodology used here allowed the manufacture of ceramic foams with a varied concentration of SiC, while using low-cost renewable sources such as table sugar, also providing a recycling alternative for commercial polymeric sponges.

---

\*Graduation Project

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Maestría en Ingeniería de Materiales. Directora: Viviana Güiza Argüello, PhD. Codirectora: Elcy María Córdoba, PhD.

## Introducción

El hueso es un tejido altamente dinámico y vascularizado que provee al cuerpo movilidad y soporte mecánico. Bajo condiciones fisiológicas normales, el hueso es reabsorbido y renovado constantemente, y es gracias a este permanente proceso de remodelado que lesiones como fracturas comunes pueden sanar satisfactoriamente. Sin embargo, cuando una lesión resulta en pérdida significativa de tejido, no es posible lograr una reparación natural, ya que el hueso no puede regenerarse espontáneamente a través de un espacio vacío (Dawson & Oreffo, 2008). Además de esto, la capacidad innata del hueso para regenerarse se reduce a medida que aumenta la edad del paciente, lo cual es evidenciado en enfermedades como la osteoporosis. Esto, sumado al aumento de la esperanza de vida y al envejecimiento de la población mundial, hace necesario el continuo desarrollo de procedimientos para la reparación del tejido óseo.

Desde el punto de vista clínico, el procedimiento preferido para reparar defectos óseos es el uso de aloinjertos o autoinjertos. Sin embargo, a pesar de haber sido utilizado durante más de una década en el entorno clínico, el tratamiento con injertos óseos presenta algunas desventajas. Por ejemplo, las dificultades asociadas al uso de autoinjertos son: limitación en la cantidad de tejido que se puede obtener a la vez, reabsorción variable, riesgo de morbilidad en el sitio donante, alta tasa de fracaso en sitios específicos y la necesidad de una segunda cirugía (Agarwal & García, 2015). Por otra parte, el uso de aloinjertos (de cadáveres humanos o donantes vivos) como la matriz ósea desmineralizada y los xenoinjertos (fuente animal), puede causar la transmisión de patógenos o el rechazo por parte del cuerpo del receptor (Agarwal & García, 2015; Gruskin, Doll, Futrell, Schmitz, & Hollinger, 2012). Frente a estas

limitaciones, y al hecho de que anualmente se realizan en el mundo al menos 2.2 millones de injertos de hueso (Campana et al., 2014; Faour, Dimitriou, Cousins, & Giannoudis, 2011), se hace ineludible dirigir esfuerzos hacia el desarrollo de alternativas terapéuticas que permitan obtener los mismos beneficios de los aloinjertos y autoinjertos, sin los problemas asociados al uso de éstos (Mistry & Mikos, 2005; Pilliar, Filiaggi, Wells, Grynpras, & Kandel, 2001; Willie et al., 2010; Woodard et al., 2007).

En ingeniería de tejidos, un andamio puede describirse como una estructura artificial utilizada para facilitar y soportar la formación tridimensional de tejido (Bouet, Marchat, Cruel, Malaval, & Vico, 2015; Navarro, Michiardi, Castaño, & Planell, 2008). En el contexto de la reparación del hueso, los andamios deben replicar la arquitectura de éste, la cual presenta una distribución jerárquica e interconectada de los poros que garantiza la infiltración celular, el crecimiento vascular y la difusión de nutrientes, así como la eliminación de productos de desecho (Amini, Laurencin, & Nukavarapu, 2012; Karageorgiou & Kaplan, 2005). De acuerdo con previas investigaciones, el tamaño de poro apropiado para andamios ortopédicos oscila entre 200 y 500  $\mu\text{m}$ , el cual se considera ideal para favorecer la vascularización y regeneración ósea en el lugar del defecto (Thavornytikarn, Chantarapanich, Sitthiseripratip, Thouas, & Chen, 2014). Asimismo, se ha reportado que andamios sintéticos con porosidad entre 85-95 % y propiedades mecánicas como: rigidez entre 100 y 150 kPa, esfuerzo de fluencia entre 25 y 35 kPa, y límite elástico entre 15 y 60 % promueven la regeneración de tejido óseo nuevo (Navarro et al., 2006).

Las propiedades de un andamio dependen principalmente de la naturaleza de los materiales que lo constituyen, así como del proceso mismo de fabricación. Varios tipos de

materiales como metales, cerámicas, vidrios, y polímeros sintéticos y naturales, se han investigado para el desarrollo de andamios biomédicos (Karageorgiou & Kaplan, 2005). Las cerámicas sin contenido de óxidos, como el carburo de silicio (SiC), han atraído un interés creciente en los últimos años, debido al hecho de que estas cerámicas son resistentes a la fractura, muy estables químicamente, resisten altas temperaturas y exhiben una alta dureza. Además, se ha mostrado previamente que la cerámica porosa de SiC promueve el crecimiento de hueso nuevo y presenta propiedades de osteointegración favorables en el cuerpo (Karageorgiou & Kaplan, 2005). En términos de aplicaciones ortopédicas, se ha reportado la exitosa evaluación de SiC poroso fabricado a partir de diversas fuentes naturales como: madera, macroalgas y plantas de pantano aprovechando la inercia química, así como la porosidad interconectada y jerárquica del sistema vascular de estas (Borrajo et al., 2005; González et al., 2003; López-Álvarez, Rodríguez-Valencia, Serra, & González, 2013). Sin embargo, el tamaño de poro de los andamios obtenidos a partir de estas fuentes es entre 25-50  $\mu\text{m}$ . Recientemente, otros autores han reportado el desarrollo de andamios de SiC a partir del calentamiento a alta presión de polvos de SiC. Aunque los andamios obtenidos a partir de este método tienen una resistencia a la compresión promedio de  $1,94 \pm 0,7$  MPa, la variabilidad del tamaño de poro y los altos precios de las materias primas limitan el uso de éste (El-Ghannam, Greenier, Johnson, & Marriott, 2020).

Por otra parte, un estudio reciente presentó la fabricación de un andamio de carbono vítreo de bajo costo, fabricado a partir de sacarosa (azúcar de mesa), el cual exhibió una morfología similar a la del hueso esponjoso, así como una interacción favorable con osteoblastos humanos bajo condiciones in vitro. Sin embargo, las propiedades mecánicas de dichos andamios aún requieren ser mejoradas (Terán-Acuña & Córdoba-Tuta, 2020).

En este contexto, el presente trabajo de investigación tuvo como principal objetivo el desarrollo de una metodología de síntesis para la fabricación de andamios de SiC, a partir de materias primas renovables de bajo costo como el azúcar de mesa y utilizando la técnica de réplica en plantilla polimérica, y de esta forma obtener andamios cerámicos con morfología, porosidad y propiedades mecánicas similares a las del hueso esponjoso natural.

## 1. Marco teórico

La espuma de celda abierta de carburo de silicio (SiC) posee una combinación única de microestructura (porosidad: 60 % - 98 %; tamaño de celda: en el rango de micras a milímetros) con propiedades como estabilidad a altas temperaturas, baja densidad, alta resistencia al choque térmico y excepcional inercia química. Por estas razones, las espumas de SiC son materiales de gran interés en diversas aplicaciones de ingeniería, como la filtración de metales fundidos o partículas de gases de escape, quemadores radiantes, soportes de catalizador, revestimientos de horno, refuerzo para metales, estructuras livianas, disipadores de calor, membranas de separación, y aislantes térmicos (Eom, Kim, & Raju, 2013 & Colombo, 2006).

Más recientemente, el SiC ha sido estudiado para aplicaciones biomédicas, gracias a su hemocompatibilidad, resistencia química y resistencia mecánica (Díaz-Rodríguez, Gómez-Amoza, & Landín, 2015; Eom et al., 2013; Wu, Lin, & Qin, 2015; Yao, Tan, Huang, & Jiang, 2006). Para la preparación de SiC se utilizan varios métodos. Por lo general, se requiere una temperatura superior a 1200 °C, como sucede en la reacción de polvos de silicio y carbono y la pirólisis de policarbosilanos (Agrafiotis et al., 2007; Jang et al., 2010; Wang, Wang, & Cheng, 2010). Asimismo, dentro de los procesos para la producción de espumas de SiC se pueden mencionar: i) Réplica en plantilla polimérica (Mouazer, Mullens, Thijs, Luvten, & Buekenhoudt, 2005; Zhu, Jiang, & Tan, 2002), ii) La espumación directa (Fukushima & Colombo, 2012), iii) Combinación de espuma de sacrificio y espumación directa (Kotani, Nishiyabu, Matsuzaki, & Tanaka, 2011), iv) El método de gelación-congelamiento (Fukushima, Nakata, Zhou, Ohji, & Yoshizawa, 2010), y v) La manufactura

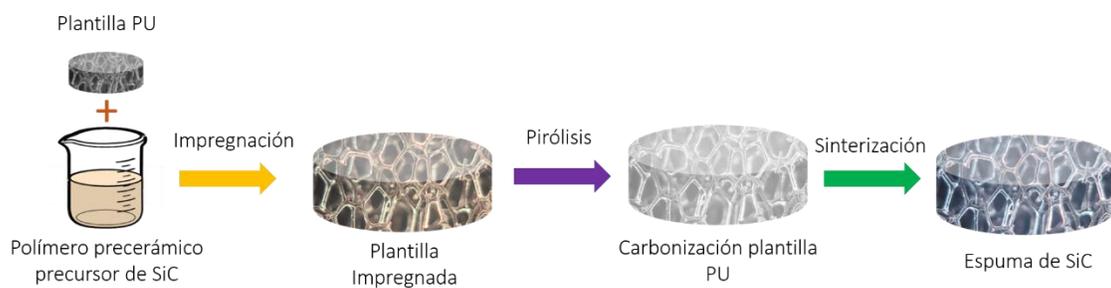
aditiva (Luo, Wu, Lode, & Gelinsky, 2013; Serra, Planell, & Navarro, 2013; Sobral, Caridade, Sousa, Mano, & Reis, 2011; Wu et al., 2015). Esta última ofrece la posibilidad de fabricar andamios con estructuras y geometrías definidas, las cuales pueden adaptarse a las necesidades específicas del paciente. En el caso de impresión 3D, un polvo cerámico precursor es combinado con un aglutinante polimérico para permitir su deposición controlada. Una vez depositada la estructura, ésta es sinterizada con el fin de aumentar la resistencia del producto final. Después de esto, se remueve el exceso de polvo cerámico dentro del andamio impreso, lo cual puede ser complejo de lograr sin comprometer la resistencia mecánica del mismo (Bose, Vahabzadeh, & Bandyopadhyay, 2013).

Por otra parte, la mayor ventaja del método de gelación-congelamiento es la alta resistencia mecánica que se puede obtener en los andamios, pero la distribución de tamaño de poro no uniforme y la mala interconectividad de estos limitan el uso de este método (Darus, Isa, Mamat, & Jaafar, 2018). Además, la espumación directa es un método fácil y de bajo costo, pero su gran desventaja se encuentra en la dificultad para controlar la homogeneidad de los poros, sumado a que la rápida pirólisis del proceso aumenta la cantidad de grietas en la estructura afectando las propiedades mecánicas de los andamios obtenidos (Darus et al., 2018).

Adicionalmente, las espumas de SiC pueden obtenerse también utilizando técnicas de réplica, las cuales implican la impregnación de una estructura porosa basada en espumas de poliuretano (Zhu et al., 2002), espumas de carbono o madera (Vogli, Sieber, & Greil, 2002), con soluciones precursoras de SiC, seguido de un tratamiento térmico durante el cual se

elimina la plantilla de réplica. Al final de este tratamiento, los productos de SiC resultantes muestran la misma morfología del sustrato poroso inicial (ver *Figura 1*).

La mayoría de estudios que reportan el uso del método de réplica para la fabricación de espumas de SiC, emplean una suspensión precursora de polvo de SiC para impregnar la plantilla de réplica (Mouazer et al., 2005; Yao et al., 2006; Zhu et al., 2002). La principal limitación de este enfoque son las temperaturas de sinterización muy altas que se requieren para consolidar los polvos de SiC. Por otro lado, la impregnación de la plantilla de poliuretano (PU, plantilla de réplica) con una solución de polímero precerámico no requiere temperaturas muy altas para la etapa de pirólisis y, en principio, podría proporcionar una ruta de procesamiento más fácil, más rápida y rentable (Darus et al., 2018). Por consiguiente, se ha propuesto que la ruta de las cerámicas derivadas de polímeros (PDC, por sus iniciales en inglés) utilizando polímeros precerámicos es un método prometedor para la fabricación de diversas estructuras porosas, como espumas, membranas y componentes monolíticos con porosidad jerárquica.



*Figura 1.* Método de réplica en plantilla polimérica de poliuretano.

El empleo de la técnica de réplica sobre plantilla polimérica ofrece dos ventajas importantes: 1) control sobre la geometría y morfología de la espuma final, lo cual está definido por la plantilla polimérica de sacrificio, y 2) la posibilidad de usar plantillas de sacrificio recicladas, por ejemplo, espumas de cocina o espumas de filtros de acuarios, los cuales son materiales de uso común para los que aún no existe un mecanismo establecido de reciclaje.

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo general**

Desarrollar un proceso para la fabricación de andamios C/SiC con morfología y propiedades mecánicas comparables con las del hueso trabecular, para aplicaciones de regeneración de tejido óseo.

### **2.2 Objetivos específicos**

- 1) Desarrollar un procedimiento para la síntesis de andamios C/SiC a partir de sacarosa y sílice, utilizando el método de réplica en plantilla polimérica.
- 2) Evaluar el efecto de la concentración del precursor de silicio y la viscosidad de la resina, en la composición química, morfología y propiedades mecánicas de los andamios resultantes.
- 3) Evaluar el efecto de la porosidad de la plantilla de sacrificio y la temperatura de carbonización en la morfología y propiedades mecánicas de los andamios C/SiC resultantes.
- 4) Evaluar la adhesión de células madre humanas mesenquimales sobre superficies C/SiC y de carbón vítreo puro, mediante microscopía fluorescente.

### 3. Metodología experimental

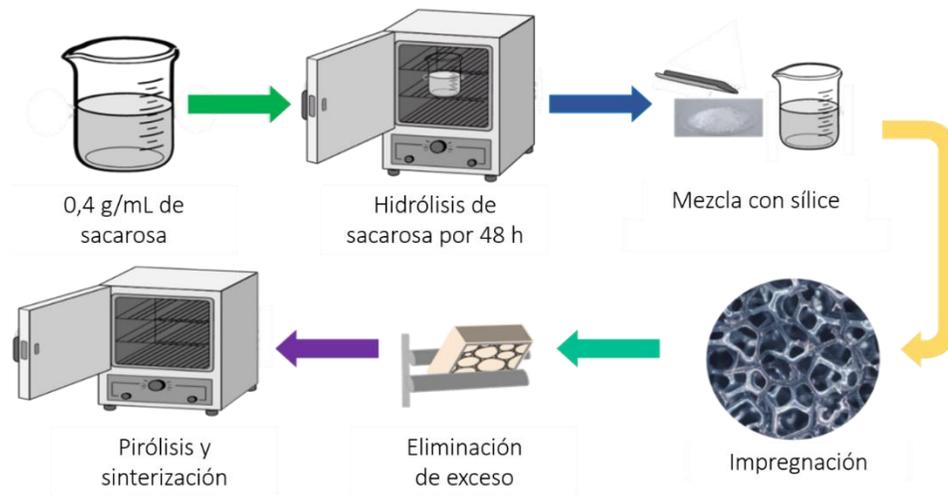
#### 3.1 Fabricación de andamios C/SiC a partir de sacarosa y sílice

El propósito de esta primera etapa de la investigación fue el de establecer un protocolo para la producción de andamios C/SiC, utilizando la técnica de réplica en plantilla polimérica. Espumas de poliuretano usadas comercialmente en filtros de acuario fueron utilizadas como plantillas de sacrificio. Con el fin de desarrollar una alternativa de fabricación más económica que involucrara el uso de materias primas renovables, se empleó una resina de sacarosa como el precursor de carbono, la cual se combinó con sílice (SiO<sub>2</sub>) para obtener una resina final de impregnación. Las plantillas de poliuretano impregnadas con esta resina final fueron sometidas a un tratamiento térmico para así producir andamios cerámicos compuestos de C/SiC. Los detalles de esta primera etapa del proyecto se describen a continuación.

Para la obtención de la resina de sacarosa (precursor de carbono), se preparó una solución de 0,4 g/mL de sacarosa en agua acidificada, la cual fue calentada a 65 °C por 48 h. La resina reticulada resultante fue diluida con agua desionizada para disminuir su viscosidad y así combinarla con sílice en polvo (~ 7 nm, pureza: 99,98 %, Sigma). Esta mezcla fue utilizada para impregnar espumas comerciales de poliuretano (plantillas de sacrificio), con un diámetro de celda igual a  $1068 \pm 409 \mu\text{m}$ , y dimensiones aproximadas de 1,5 cm x 1,5 cm x 2,0 cm. El exceso de resina en las espumas impregnadas fue removido por extrusión en una cilindadora manual. Después de esto, las plantillas impregnadas fueron sometidas al siguiente tratamiento térmico, con base en la literatura (Terán-Acuña & Córdoba-Tuta, 2020; Bao, Nangrejo, & Edirisinghe, 2000; Choudhary, Pratihari, & Behera, 2019; Jana, Zera, &

Sorarù, 2017; Mouazer et al., 2005; Yao et al., 2006): primero se realizó una pirólisis a 800 °C (2 °C/min), seguido de sinterización a 1450 °C por 2 h (5 °C/min), bajo atmósfera inerte.

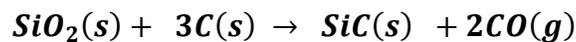
En la *Figura 2* se presenta un esquema que ilustra este proceso.



*Figura 2.* Fabricación de andamios C/SiC a partir de sacarosa y sílice.

### 3.1.1 Efecto de la relación másica carbono/sílice (C/SiO<sub>2</sub>)

Debido al hecho de que la obtención de SiC a partir de carbono y sílice está definida por la reacción (Vix-Guterl & Ehrburger, 1997):



Se prepararon resinas precursoras con diferente relación másica estequiométrica en exceso de C/SiO<sub>2</sub> (1,0; 1,25; 1,50 y 1,75), con el objetivo de evaluar el efecto de la proporción de estos reactivos en las propiedades composicionales, morfológicas y mecánicas de los

andamios C/SiC resultantes. Se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia de infrarrojo FT-IR. Los análisis DRX se llevaron a cabo en un difractor de polvo marca Bruker modelo D8 Advance con geometría DaVinci. El rango de medición fue de  $3,5 - 70,0^\circ 2\theta$ , con radiación  $\text{CuK}\alpha 1$  y un barrido a pasos con un tiempo de muestreo de 0,8 segundos. Por otra parte, el análisis de espectroscopia se realizó en un espectrómetro Agilent Cary 630 FT-IR. Además, las propiedades morfológicas de los andamios C/SiC producidos fueron evaluadas utilizando un microscopio óptico confocal Hirox KH-7700. Adicionalmente, se evaluó la resistencia a la compresión de los andamios fabricados ( $n = 12$ ), en una máquina universal de ensayos Tinius Olsen, usando una velocidad de compresión de 0,5 mm/min (norma ASTM C1424-15).

### ***3.1.2 Efecto de la presencia de alúmina como aditivo de sinterización***

A partir de la caracterización de los andamios C/SiC obtenidos, se seleccionó la resina de impregnación con proporción másica C/SiO<sub>2</sub> que produjo los andamios con propiedades más favorables. Se ha sugerido previamente que la inclusión de alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) aumenta la densidad relativa de SiC sinterizado al permitir la difusión de especies de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la muestra, disminuyendo la contracción del material (Shcherban et al., 2018, Zhang, Yang, & De Jonghe, 2003). Por consiguiente, a esta resina se le agregó alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en concentración variable (0-2,5 %p/v), con el fin de evaluar su potencial uso como aditivo de sinterización para mejorar el rendimiento de la reacción de formación de SiC y su posterior sinterizado. Los andamios C/SiC resultantes fueron caracterizados por medio de espectroscopia FT-IR, y microscopía confocal.

### **3.2 Fabricación de andamios C/SiC a partir de sacarosa y polímeros precerámicos**

El segundo método de síntesis de andamios de C/SiC que fue estudiado se basó en el uso de una resina de sacarosa como precursora de carbono, la cual fue preparada de acuerdo con el procedimiento anteriormente descrito. Esta resina fue posteriormente combinada con un sol de tetraetil ortosilicato TEOS (polímero precerámico precursor de Si), y la mezcla final fue utilizada para impregnar plantillas poliméricas de sacrificio, las cuales fueron espumas comerciales de poliuretano con un diámetro de celda igual a  $1068 \pm 409 \mu\text{m}$ , y dimensiones aproximadas de 1,5 cm x 1,5 cm x 2,0 cm. El exceso de resina en las espumas impregnadas fue removido por extrusión en una cilindadora manual. Después de esto, las plantillas impregnadas fueron sometidas al tratamiento térmico anteriormente mencionado, con el fin de obtener andamios C/SiC que fueron caracterizados en términos de sus propiedades composicionales, morfológicas y mecánicas.

Aunque fue posible obtener andamios con morfología similar a la del hueso trabecular esponjoso a partir de los dos métodos de síntesis, se decidió que los estudios realizados a partir de esta etapa se realizarían solo para los andamios sintetizados a partir de una resina de sacarosa y TEOS, debido a que los andamios sintetizados a partir de SiO<sub>2</sub> como fuente de Si fueron extremadamente frágiles.

#### ***3.2.1 Efecto del tiempo de hidrólisis de la resina de sacarosa***

La preparación de la resina precursora de carbono se realizó a través de la hidrólisis de sacarosa (azúcar de mesa) en medio acuoso ácido. Debido al hecho de que el tiempo de hidrólisis afecta el grado de polimerización de la resina de sacarosa (Terán-Acuña &

Córdoba-Tuta, 2020), y esto a su vez tiene un efecto en las características químicas de la resina final de impregnación, se decidió estudiar el efecto del tiempo de hidrólisis de la resina de sacarosa en las propiedades químicas, morfológicas y mecánicas de los andamios C/SiC resultantes. Como primer paso, se realizó una caracterización de la evolución de la reacción de hidrólisis de la sacarosa, utilizando FT-IR en un espectrómetro Agilent Cary 630. A partir de los resultados obtenidos, se seleccionaron tiempos de hidrólisis de 4, 20 y 48 horas, correspondientes a etapas de hidrólisis inicial, formación de ácidos carboxílicos y reticulación de la resina de sacarosa, respectivamente (Terán-Acuña & Córdoba-Tuta, 2020). Adicionalmente, se midió la viscosidad de estas tres resinas seleccionadas, empleando un reómetro Brookfield DV-III.

Por otra parte, los andamios C/SiC obtenidos fueron caracterizados mediante FT-IR, DRX, y microscopía confocal, tal y como se describió anteriormente (Sección 3.1.1), además de microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de dispersión de energía (EDS) utilizando un microscopio electrónico de barrido FEG (Field Emission Gun) Quanta FEG 650 acoplado a un detector EDAX Apollo X. Adicionalmente, se evaluó la resistencia a la compresión de los andamios fabricados ( $n = 12$ ), en una máquina universal de ensayos Tinius Olsen, usando una velocidad de compresión de 0,5 mm/min (norma ASTM C1424-15).

### ***3.2.2 Efecto de la relación molar TEOS:Sacarosa***

La relación molar de los precursores de carbono y silicio son de gran importancia en reacciones de reducción carbotérmica para la producción de SiC. Es por esto que, una vez

establecido el tiempo de hidrólisis de la sacarosa, se evaluó el efecto de la relación molar TEOS:Sacarosa (1:1; 1:1,25; 1:1,5 y 1:2) sobre las propiedades morfológicas y mecánicas de los andamios C/SiC sintetizados. Se realizó una caracterización morfológica de los andamios resultantes y así mismo se determinó su resistencia a la compresión ( $n = 12$ ), como se describió anteriormente.

### 3.2.3 Efecto del tratamiento térmico

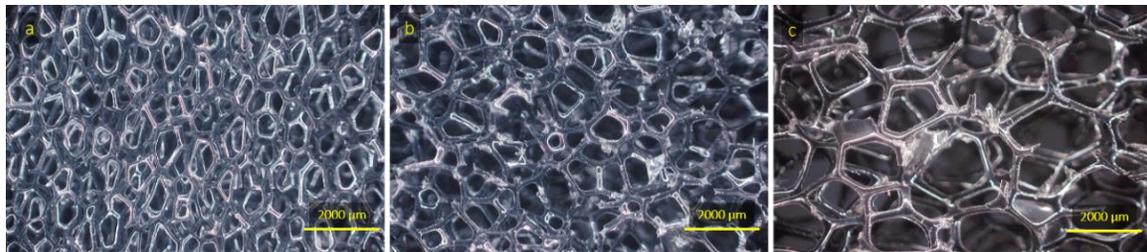
El tratamiento térmico de sinterización es una etapa crucial en la síntesis de materiales cerámicos, ya que en esta etapa se consigue que pequeñas partículas de un material se mantengan unidas por difusión al estado sólido, dando paso así a la formación de un material compacto (Choudhary et al., 2019). La reducción carbotérmica de  $\text{SiO}_2$  y la formación de SiC tiene lugar por encima de los  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  (Chen, Lin, & Chen, 2000). Por lo tanto, es de gran importancia conocer cómo afecta la temperatura de sinterización y su tiempo de sostenimiento en la producción de SiC. Para este fin, se evaluaron entonces temperaturas de  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , con tiempos de sostenimiento de 2, 4 y 8 horas. Se realizó una caracterización morfológica y mecánica ( $n = 12$ ) de los andamios C/SiC resultantes, de acuerdo a los protocolos descritos anteriormente (ver *Tabla 1*).

Tabla 1. *Tratamiento térmico de andamios C/SiC*

<b>Muestra</b>	<b>Temperatura sinterización (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	<b>Tiempo de sostenimiento (h)</b>
M1450-2	1450	2
M1450-4	1450	4
M1500-4	1500	4
M1500-8	1500	8

### 3.2.4 Efecto del tamaño de poro de la plantilla polimérica de sacrificio

El tamaño de poro no sólo afecta las propiedades mecánicas de los andamios para regeneración de tejido óseo, ya que también se ha reportado que el rango favorable para infiltración y crecimiento celular está entre 200 y 500  $\mu\text{m}$  (Thavornytikarn et al., 2014). En el contexto de la presente investigación, fue posible adquirir plantillas poliméricas (usadas comercialmente en filtros de acuario) con diámetros de poro de:  $564 \pm 196 \mu\text{m}$ ,  $718 \pm 219 \mu\text{m}$  y  $1068 \pm 409 \mu\text{m}$ . No fue posible conseguir plantillas del mismo material y morfología, con tamaños de poro menor a 500  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, diámetros de poro superiores a 500  $\mu\text{m}$  permitirían incorporar una fase adicional de refuerzo mecánico o bioactivo en el andamio, como un recubrimiento, sin comprometer el tamaño de poro favorable para la infiltración y crecimiento celular. Por consiguiente, se evaluó el efecto de la porosidad de la plantilla réplica (ver *Figura 3*) en las propiedades morfológicas y mecánicas ( $n = 12$ ) de los andamios C/SiC resultantes, de acuerdo con los protocolos anteriormente descritos.



*Figura 3.* Micrografías representativas de plantillas de poliuretano con tamaño de celda de (a)  $564 \pm 196 \mu\text{m}$ , (b)  $718 \pm 219 \mu\text{m}$  y (c)  $1068 \pm 409 \mu\text{m}$ . Ampliación: 35X.

### **3.3 *Análisis Estadístico***

Análisis estadísticos fueron realizados mediante la prueba de Kruskal-Wallis para establecer la existencia de diferencias significativas entre muestras, en términos de su resistencia a la compresión, utilizando un  $n = 12$  por grupo.

### **3.4 Ensayos de adhesión celular**

Andamios C/SiC sintetizados con geometría cúbica ( $n = 3$ ) fueron esterilizados usando óxido de etileno en un sistema Anprolene (AN 74i, Andersen Sterilizer Inc). Posteriormente, los andamios fueron sumergidos en medio de cultivo celular durante 2 h, tiempo tras el cual fueron transferidos a placas de cultivo celular sin medio con el fin de realizar la siembra celular. Para esto, células madre mesenquimales de ratón (línea celular 10T1/2, ATCC) fueron sembradas en la cara superior de cada andamio (30  $\mu$ L de suspensión conteniendo 130.000 células). Tras un periodo de incubación de 45 min a 5%  $\text{CO}_2$  y 37 °C, se repitió el proceso de siembra de células e incubación en ausencia de medio. Finalmente, se añadió medio de cultivo (Dulbecco's modification of Eagle medium, DMEM suplementado con 10% suero fetal bovino) a las placas, donde los andamios fueron cultivados por 48 h a 37°C y 5%  $\text{CO}_2$  para permitir la adhesión celular.

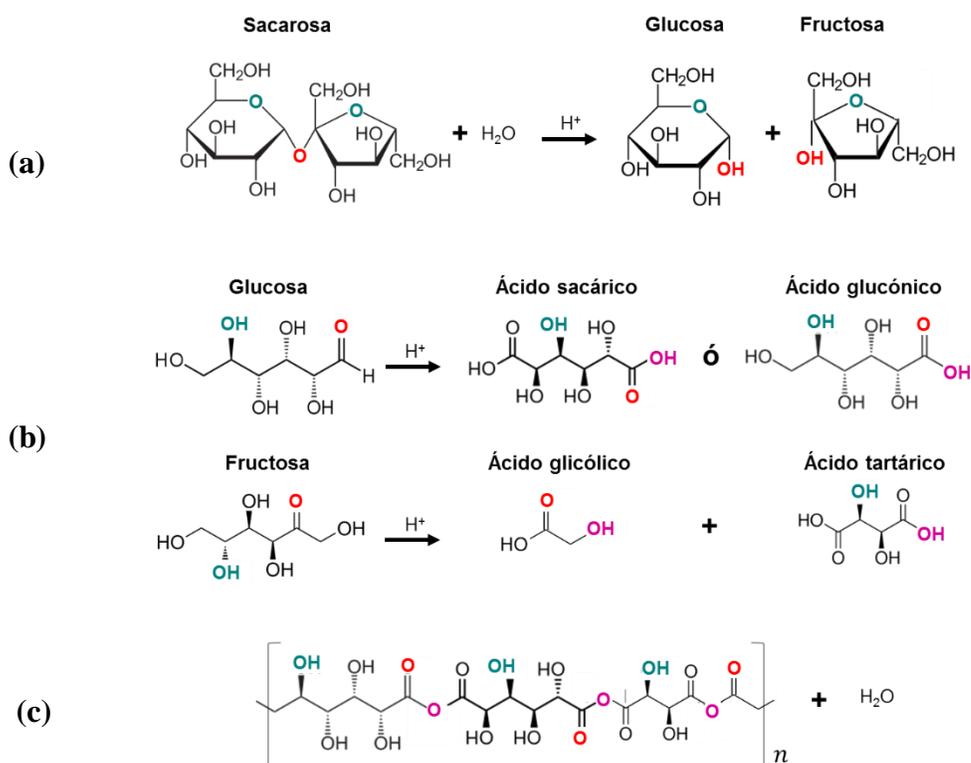
Una vez concluidas las 48 h de incubación, los andamios fueron brevemente lavados con solución salina tamponada con fosfato de Dulbecco (DPBS), seguido de tinción fluorescente con calceína AM (ThermoFisher Scientific) por 10 min. La calceína AM es un tinte que impregna las células y se puede usar para determinar la viabilidad celular en la

mayoría de las células eucariotas, debido a su hidrólisis por las esterasas intracelulares. Las esterasas (enzimas presentes en varios tejidos y órganos) hidrolizan los compuestos de éster y se clasifican como carboxil, aril o acetilcolina esterasas, estas producen calceína, un compuesto hidrófilo y fuertemente fluorescente el cual se retiene bien en el citoplasma celular. Inmediatamente después de esto, las muestras fueron fijadas usando formalina al 10% y luego nuevamente lavadas dos veces con DPBS, para posteriormente ser sometidas a tinción fluorescente con DAPI (DAPI dilactate, ThermoFisher Scientific) para detectar los núcleos celulares. Después de 5 min de incubación a temperatura ambiente, las muestras fueron lavadas tres veces con DPBS. La capacidad de los andamios C/SiC de promover adhesión celular fue evaluada cualitativamente por medio de microscopia de fluorescencia (Axiovert 200, Zeiss).

## 4. Resultados

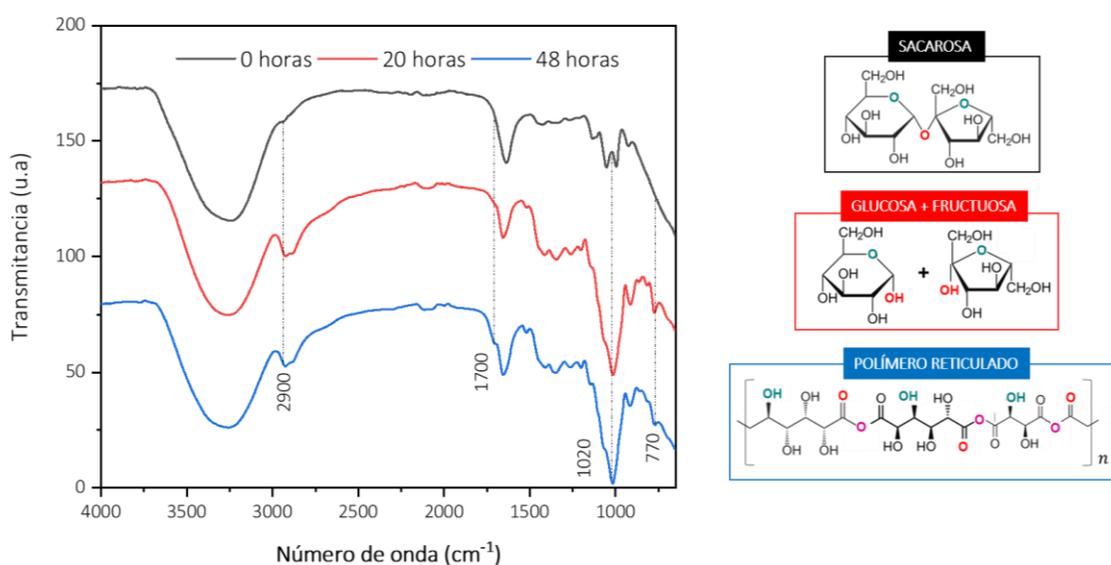
### 4.1 Fabricación de andamios C/SiC a partir de sacarosa y sílice

En presencia de ácidos fuertes, la sacarosa se hidroliza en una mezcla equimolar de glucosa y fructosa, las cuales a su vez se oxidan fácilmente formando ácidos carboxílicos (Böhme, Einicke, & Klepel, 2005). Tanto los grupos carbonilos de los ácidos formados, como los hidroxilos posibilitan la polimerización y reticulación de los sacáridos (ver *Figura 4*), lo que conlleva a la formación de resinas poliméricas que pueden ser usadas como fuente precursora de carbono para la obtención de SiC.



*Figura 4.* Reacciones de hidrólisis y polimerización de la sacarosa. (a) Hidrólisis de sacarosa. (b) Formación de ácidos carboxílicos. (c) Polimerización. (Terán Acuña & Córdoba-Tuta, 2020)

En la *Figura 5* se observan los espectros FT-IR de resinas de sacarosa preparadas por 4, 20 y 48 horas. En todos los espectros se observan bandas en común a 3270, 2090 y 1650  $\text{cm}^{-1}$  asociados a la presencia de agua y grupos OH (Max & Chapados, 2001). Igualmente, alrededor de 2900  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra el pico correspondiente a las vibraciones de estiramiento – C – H de los grupos  $\text{CH}_3$  y/o  $\text{CH}_2$  encontrados típicamente en los compuestos orgánicos (Max & Chapados, 2001).



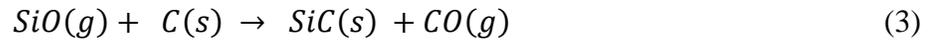
*Figura 5.* Espectro FT-IR de la resina de sacarosa a diferentes tiempos de hidrólisis

Es en la zona de la huella dactilar en donde se revelan las principales diferencias entre las resinas de sacarosa preparadas con diferentes tiempos de hidrólisis. Se puede apreciar que la resina de 4 horas presenta picos específicos de la sacarosa localizados en 995, 1020 y 1136  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales son atribuidos a enlaces C-O-H y C-O exocíclicos y endocíclicos, respectivamente (Adina, Florinela, Abdelmoumen, & Carmen, 2010). Por su parte, la resina hidrolizada durante 20 horas presentó señales entre 990 y 1150  $\text{cm}^{-1}$  solapadas entre sí, dando

lugar a una sola banda centrada alrededor de  $1020\text{ cm}^{-1}$ , comportamiento que indica procesos de hidrólisis de la sacarosa, a partir de los cuales se genera glucosa y fructosa (ver *Figura 5*). Este solapamiento que da lugar a la formación de la banda a  $1020\text{ cm}^{-1}$ , se produce debido a que la glucosa y la fructosa presentan señales características en la misma región que la sacarosa ( $991, 1033, 1078, 1107$  y  $1149\text{ cm}^{-1}$ , con adsorción máxima en  $1033\text{ cm}^{-1}$  y  $966$  para la glucosa, y  $979, 1063, 1082\text{ cm}^{-1}$ , con máxima adsorción en  $1063\text{ cm}^{-1}$ , para la fructosa) (Rosas Mendoza & Fernández Muñoz, 2012). Así mismo, se presentan señales características de deformación O-C-H, C-C-H y C-O-H en  $1382$  y  $1340\text{ cm}^{-1}$  para la glucosa y alrededor de  $1410$  y  $1340\text{ cm}^{-1}$  para la fructosa (Rosas Mendoza & Fernández Muñoz, 2012).

Posteriormente, en el espectro correspondiente a la resina hidrolizada durante 48 horas, se observa la aparición de un pico alrededor de  $1715\text{ cm}^{-1}$  el cual es atribuido a los enlaces C=O (Mendoza, 2012) generados a partir de la obtención de productos de oxidación (ácidos, aldehídos y cetonas) de la sacarosa y la fructosa, lo que confirma la obtención de especies polimerizantes (ver *Figura 4*) (Van Zandvoort et al., 2013). El análisis de estos resultados indicó que tiempos de preparación de la resina de sacarosa de 4, 20 y 48 horas correspondieron a las etapas de hidrólisis inicial, formación de ácidos carboxílicos y reticulación de la sacarosa, respectivamente, consistente con el esquema de reacción presentado en la *Figura 4*. Lo anterior demuestra que la composición química de la resina de sacarosa varía con el tiempo de preparación de ésta.

Trabajos de investigación previos han propuesto que el mecanismo de formación de carburo de silicio (SiC) a partir de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y carbono ocurre de acuerdo con las siguientes reacciones (Vix-Guterl & Ehrburger, 1997):



Como se puede observar en las ecuaciones 1-5, sílice sólida y carbono sólido reaccionan para producir gases de monóxido de silicio y monóxido de carbono. Luego, el gas de monóxido de silicio reacciona con carbono sólido para formar carburo de silicio sólido y gas de monóxido de carbono. Simultáneamente, el monóxido de silicio también puede reaccionar con el monóxido de carbono para producir carburo de silicio y dióxido de carbono (Filsinger & Bourrie, 1990). Por su parte, la ecuación (6) indica la reacción general (Vix-Guterl & Ehrburger, 1997).

#### ***4.1.1 Efecto de la relación másica C/SiO<sub>2</sub>***

La proporción de carbono y sílice en la resina precursora es un factor clave que afecta directamente el mecanismo de producción de SiC. De acuerdo con la ecuación (6), la relación molar estequiométrica C/SiO<sub>2</sub> es igual a 3. Estudios previos han reportado que, cuando la relación C/SiO<sub>2</sub> es mucho más pequeña que la relación estequiométrica, la formación de núcleos de SiC es limitada debido a la escasez de carbono, además, que la conversión de la resina precursora a SiC aumenta con un exceso de contenido de carbono en el precursor, ya

que el carbono actúa como agente reductor (Shcherban et al., 2018). Por lo tanto, se prepararon resinas precursoras con relaciones másicas en exceso de C/SiO<sub>2</sub> que variaron entre 1 y 1,75 (correspondientes a relaciones molares C/SiO<sub>2</sub> entre 7 y 14), con el fin de evaluar el efecto de la relación másica C/SiO<sub>2</sub> sobre la morfología y las propiedades mecánicas de los andamios C/SiC resultantes, los cuales fueron sintetizados a 1450 °C durante 2 horas.

La *Figura 6* muestra los espectros FT-IR de andamios C/SiC preparados a partir de resinas precursoras con diferentes relaciones de masa C/SiO<sub>2</sub>. Las bandas observadas a 2670, 2320 y 2100 cm<sup>-1</sup> se atribuyen a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H, C-C y Si-H, respectivamente (Schmidt et al., 1991). Estos enlaces están presentes en todas las muestras, independientemente de la relación C/SiO<sub>2</sub>, ya que están relacionados con residuos de carbono y sílice que reaccionaron con los grupos hidroxilo de la sacarosa (Qian, Wang, & Jin, 2004). La banda a 1020 cm<sup>-1</sup> se atribuye a las vibraciones de estiramiento asimétrico del enlace Si-O, que está directamente relacionado con la presencia de sílice en las muestras (Schmidt et al., 1991). Las bandas observadas a 940 cm<sup>-1</sup> y 780 cm<sup>-1</sup> están relacionadas con el modo vibratorio de la óptica longitudinal (LO) y la óptica transversal (TO) del enlace Si-C, respectivamente, que indican la formación de SiC (Qian et al., 2004). Adicionalmente, con el fin de obtener más información sobre la abundancia de grupos funcionales y así tener un estimado de la cantidad de SiC para cada muestra sintetizada, se realizó el cálculo de las áreas para las bandas correspondientes a los enlaces Si-C y Si-O mediante deconvolución, para así obtener un estimado de la relación de SiC y SiO<sub>2</sub> presente en cada muestra. La tabla de la *Figura 6* muestra estimaciones de área de pico para las bandas principales de Si-C y Si-O ubicadas a 1020 y 940 cm<sup>-1</sup> respectivamente. Para relaciones C/SiO<sub>2</sub> superiores a 1,25 la

relación de área de pico Si-C y Si-O disminuye de manera importante, siendo dicha relación de área de apenas 1,81 para la relación de reactantes C/SiO<sub>2</sub> de 1,75, lo que equivale a una disminución del 50% en la relación de las áreas de los picos, lo cual es un indicativo de la baja conversión de los reactantes a SiC y por lo tanto de una mayor cantidad de SiO<sub>2</sub> residual en la muestra resultante, esto debido a que se ha superado el exceso de carbono requerido para la reacción. Además, se puede observar que para la relación másica C/SiO<sub>2</sub> de 1,25 la relación de área de pico de Si-C y Si-O obtenida fue la mayor (3,76), lo que indica una mayor conversión de los reactantes a SiC respecto a una menor cantidad de sílice residual en el material comparado con las otras muestras sintetizadas, por lo cual a estas condiciones se obtienen andamios C/SiC con menor cantidad de sílice sin reaccionar.

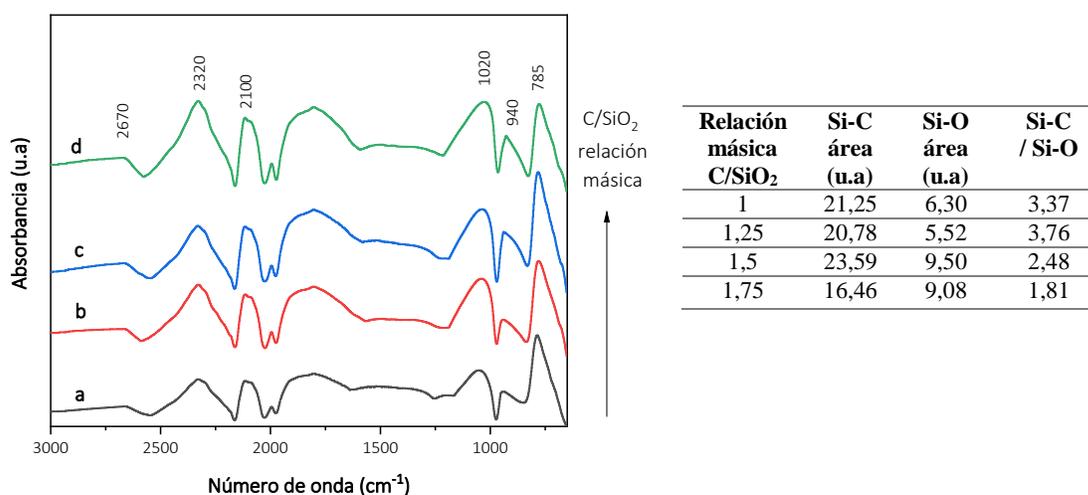
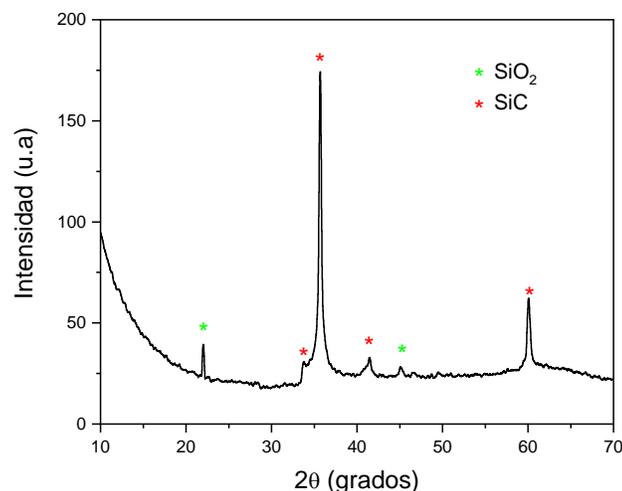


Figura 6. Espectros FT-IR de andamios C/SiC fabricados con diferentes proporciones másicas C/SiO<sub>2</sub>. a) 1,0, b) 1,25, c) 1,5 y d) 1,75.

El área correspondiente al enlace Si-C aumenta al aumentar la relación másica C/SiO<sub>2</sub> hasta 1,5 con un valor máximo de 23,59 u.a, al aumentar la relación másica C/SiO<sub>2</sub> a 1,75 el área del enlace Si-C disminuye, lo cual es un indicativo de que al usar una relación másica

C/SiO<sub>2</sub> de 1,5 se obtiene una mayor cantidad de SiC. Por tal razón, los andamios sintetizados con una relación másica C/SiO<sub>2</sub> a 1,5 fueron seleccionados para realizar un análisis composicional de DRX adicional para así comprobar la existencia de las fases cristalinas de SiC en la muestra.

Los andamios C/SiC fabricados con resina precursora de relación másica C/SiO<sub>2</sub> igual a 1,5, fueron caracterizados adicionalmente mediante difracción de rayos X. Como se muestra en la *Figura 7*, un pico a  $2\theta = 22^\circ$  y  $45^\circ$  reveló la presencia de cristobalita (SiO<sub>2</sub>), mientras que los dos picos observados a  $2\theta = 36^\circ$  y  $61^\circ$  correspondieron a los planos cristalinos ( $\beta$ ) (111) y (220) de SiC, respectivamente (Schmidt et al., 1991). Un análisis cuantitativo por refinamiento de Rietveld evidenció que la composición del andamio fue de 94,6% ( $\beta$ ) SiC y 5,4% cristobalita (SiO<sub>2</sub>). La presencia de SiO<sub>2</sub> residual indicó que la reacción de síntesis fue incompleta en las condiciones de sinterización que se utilizaron, lo que es consistente con estudios anteriores (Giachello, Martinengo, Tommasini, & Popper, 1979).



*Figura 7.* Difractograma DRX de andamios C/SiC fabricados a partir de la resina precursora con relación másica C/SiO<sub>2</sub> de 1,5.

Por otra parte, a pesar del alto contenido de SiC de los andamios fabricados con una relación másica C/SiO<sub>2</sub> de 1,5, este y los demás andamios fabricados a otras relaciones másicas eran muy frágiles. La resistencia a la compresión de los andamios sintetizados no cambió para las diferentes relaciones de C/SiO<sub>2</sub> y tuvo un valor promedio de 0,0016 MPa, comparada con el valor de 0,0960 MPa reportado para andamios fabricados a partir de la resina de sacarosa solamente (Terán-Acuña & Córdoba-Tuta, 2020). La baja resistencia a la compresión se debe a la baja densificación de los andamios causada por los defectos en los ligamentos. Como se observa en la *Figura 8*, los andamios resultantes presentan grietas en la superficie de los ligamentos los cuales a su vez no son homogéneos, características que fragilizan la estructura, por lo cual se realizó adicionalmente una caracterización morfológica y así obtener más información sobre el origen de la fragilidad del material sintetizado.

La caracterización morfológica de los andamios C/SiC fabricados se realizó mediante microscopía confocal como se muestra en la *Figura 8*. Al comparar las micrografías de las muestras sintetizadas usando diferentes relaciones másicas C/SiO<sub>2</sub>, es evidente que con las relaciones de 1,0 y 1,25 se obtuvieron los andamios con peores características morfológicas, observándose en ellos mayor agrietamiento de los ligamentos y vacíos al interior de los mismos. Al relacionar estos resultados con los de la caracterización por espectroscopia de infrarrojos, se puede inferir que la mayor conversión de reactantes a SiC trajo consigo una mayor presencia de defectos. Tal conclusión tiene sentido a la luz de las reacciones posibles para este sistema (ver reacciones 1 a 5), las cuales involucran la gasificación inicial de los reactantes C y SiO<sub>2</sub> para formar CO (g), CO<sub>2</sub> (g) y SiO (g), conllevando a la obtención de un material con ligamentos de baja densidad y, por tanto, de muy baja resistencia mecánica.

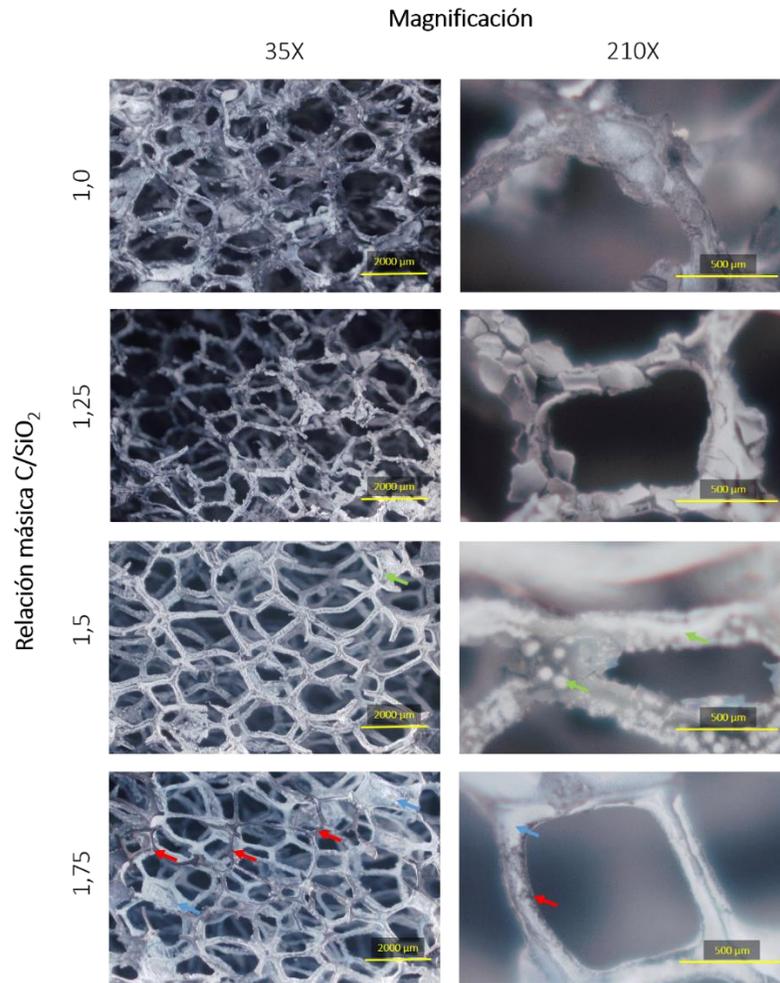
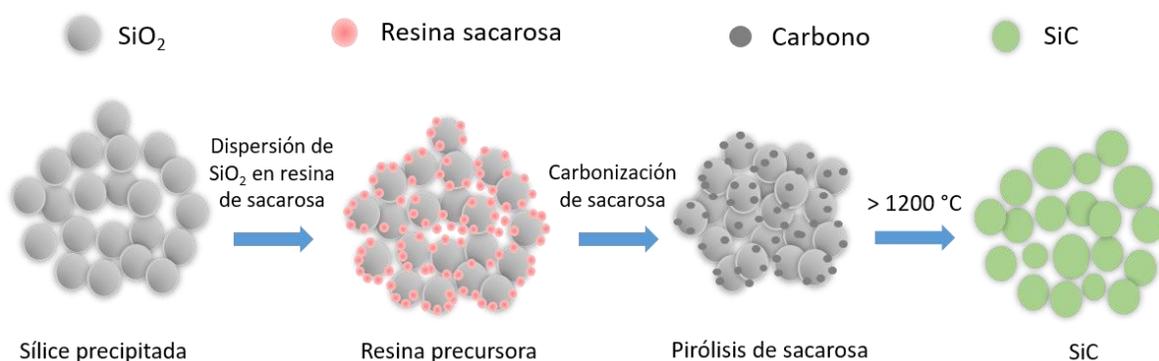


Figura 8. Imágenes de microscopía confocal de andamios C/SiC preparados usando diferentes relaciones másicas C/SiO<sub>2</sub>.

Por otra parte, la resina precursora con relación másica C/SiO<sub>2</sub> de 1,75 produjo andamios cerámicos que parecían tener una fase rica en carbono (flechas rojas) y una fase de SiC (flechas azules) que se distribuyeron de manera desigual, lo que podría haber sido causado por el bajo contenido de SiO<sub>2</sub> en la resina precursora, que a su vez condujo a una baja conversión de SiC. Además, los andamios fabricados con resina de relación másica C/SiO<sub>2</sub> igual a 1,5 presentaron una homogeneidad morfológica mejorada, además de la nucleación de SiC en la superficie, como lo indican las flechas verdes, lo que es consistente

con el alto rendimiento de SiC observado en el análisis de deconvolución de los datos de FT-IR (ver *Figura 6*).

El esquema propuesto para la formación de SiC a partir de SiO<sub>2</sub> y de una resina de sacarosa está representado en la *Figura 9*, inicialmente la SiO<sub>2</sub> nanométrica es dispersada en la resina de sacarosa, donde las moléculas de sacarosa entran en la porosidad de las nanopartículas de SiO<sub>2</sub>. Durante la reducción carbotérmica, dada la elevación de la temperatura, la sacarosa se piroliza en partículas de carbono amorfo, posteriormente, cuando la temperatura alcanzó y excedió la temperatura de ablandamiento de la sílice precipitada, las partículas primarias de SiO<sub>2</sub> comenzaron a ablandarse y cambiaron de fase sólida a fase líquida con una alta viscosidad. Luego, la reacción de reducción carbotérmica ocurrió en la interfaz entre el carbono pirolizado y las "gotas" de SiO<sub>2</sub>, generando SiC y CO/CO<sub>2</sub> (An, Wang, Zhu, Cao, & Xue, 2019). La separación y porosidad de las partículas de sílice afectó directamente la compactación del material y, por consiguiente, se generaron grietas y defectos sobre los ligamentos los cuales afectaron la resistencia mecánica de los andamios.



*Figura 9.* Formación de SiC a partir de sílice nanométrica y una resina de sacarosa.

#### ***4.1.2 Uso de alúmina ( $Al_2O_3$ ) como aditivo de sinterización***

Se ha sugerido previamente que la reacción entre los aditivos de óxido y los precursores de carburo de silicio genera una presión parcial que es suficiente para limitar el grado de liberación de SiO gaseoso durante la síntesis (ecuaciones 3 y 4), lo que a su vez favorece la conversión de SiC (Negita, 1986). Además, la inclusión de alúmina ( $Al_2O_3$ ) aumenta la densidad relativa de SiC sinterizado al permitir la difusión de especies de  $Al_2O_3$  en la muestra, disminuyendo la contracción del material (Shcherban et al., 2018, Zhang, Yang, & De Jonghe, 2003). Con base en esta información, y en búsqueda de aumentar las propiedades mecánicas de los andamios C/SiC sintetizados, se evaluó el efecto de la incorporación de  $Al_2O_3$  (0,5-2,5 % p/v) en la resina precursora con relación másica C/SiO<sub>2</sub> igual a 1,5, en términos de la composición, morfología y propiedades mecánicas de los andamios C/SiC sinterizados, ya que fueron los andamios con mejores propiedades morfológicas.

En la *Figura 10* se presentan los resultados de los análisis FT-IR para las muestras fabricadas utilizando  $Al_2O_3$  como aditivo de sinterización. Los espectros revelan que, a medida que aumenta el contenido de  $Al_2O_3$  en la resina precursora, los andamios C/SiC sintetizados presentan un aumento en la señal para la banda de  $780\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la banda de absorción de  $930\text{ cm}^{-1}$  disminuye. La primera señal se atribuye a la vibración de estiramiento fundamental de Si-C, mientras que la segunda está relacionada con las vibraciones de estiramiento simétrico del enlace de Si-O de la sílice (Qian et al., 2004). Por otra parte, la tabla en la *Figura 10* muestra estimaciones de área de pico de los espectros FT-IR, se puede observar que a medida que aumenta el %p/v de  $Al_2O_3$  usado también aumenta

la relación de área de pico Si-C/ Si-O indicando un menor contenido de SiO<sub>2</sub> residual en la muestra. Además, el área de pico relativa de Si-C obtenida para una relación %p/v de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 2,5 fue de 33,65 u.a la cual es superior a la mayor área obtenida en el ensayo anterior (23,59 u.a) lo cual sugiere que se lograron conversiones de SiC más altas con el uso de aditivo en la resina. Estos resultados son consistentes con trabajos anteriores que han indicado que el rol principal del óxido de aluminio como aditivo es reducir las temperaturas de densificación formando fases líquidas y gaseosas que extienden y humedecen los granos de SiC, aumentando así la conversión de SiC (Zhang, Yang, & De Jonghe, 2003).

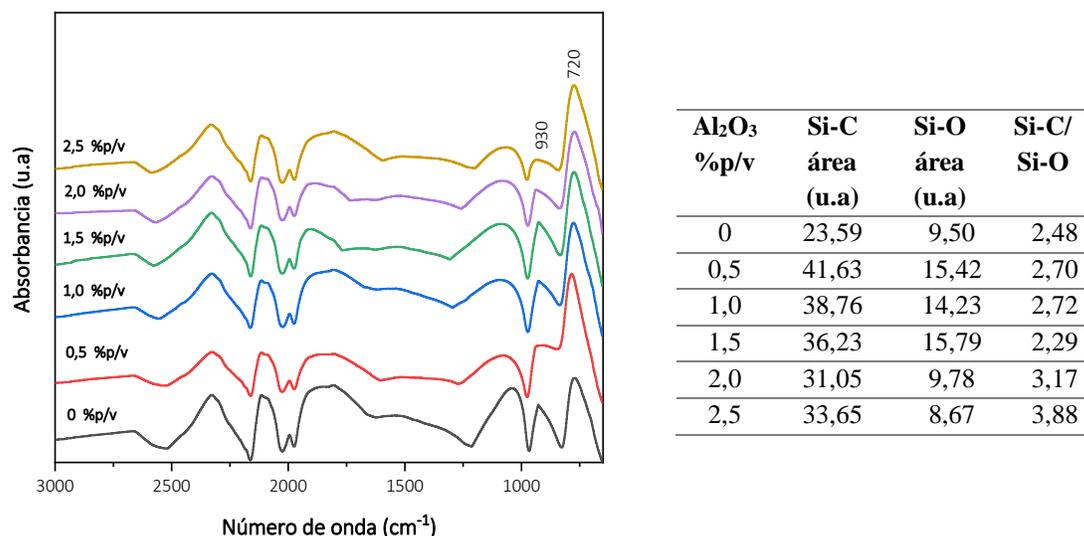
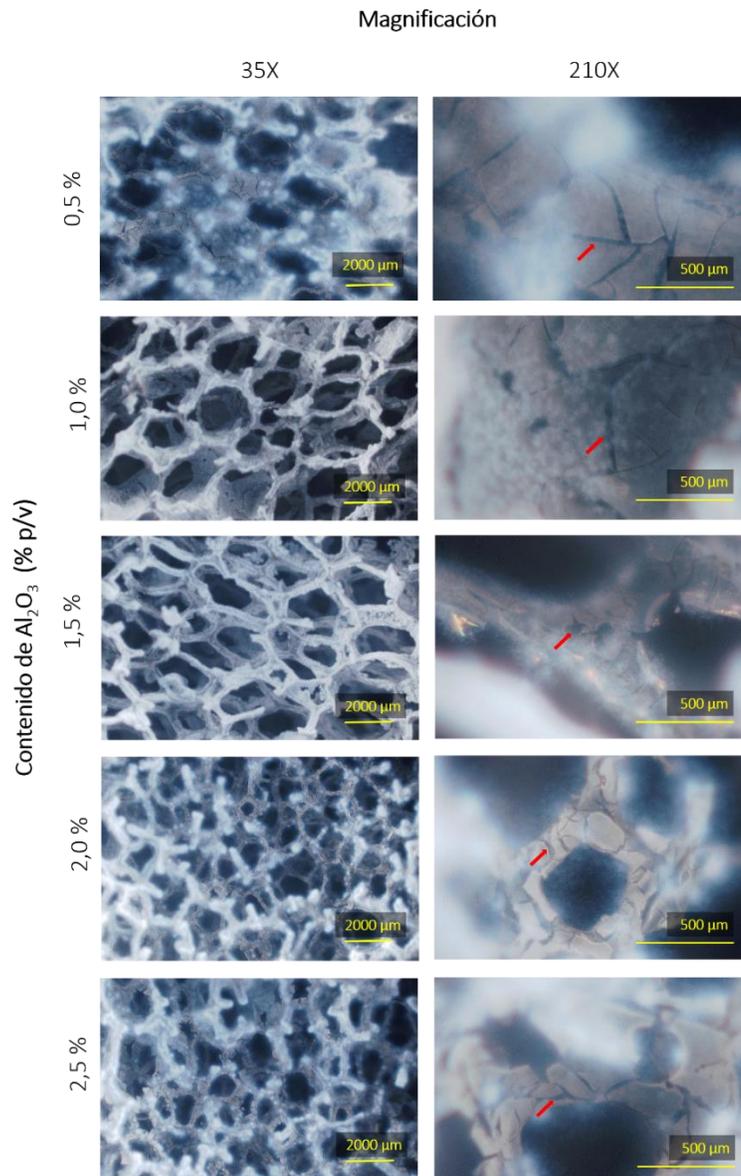


Figura 10. Análisis FT-IR de andamios C/SiC preparados usando una resina precursora con diferente contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

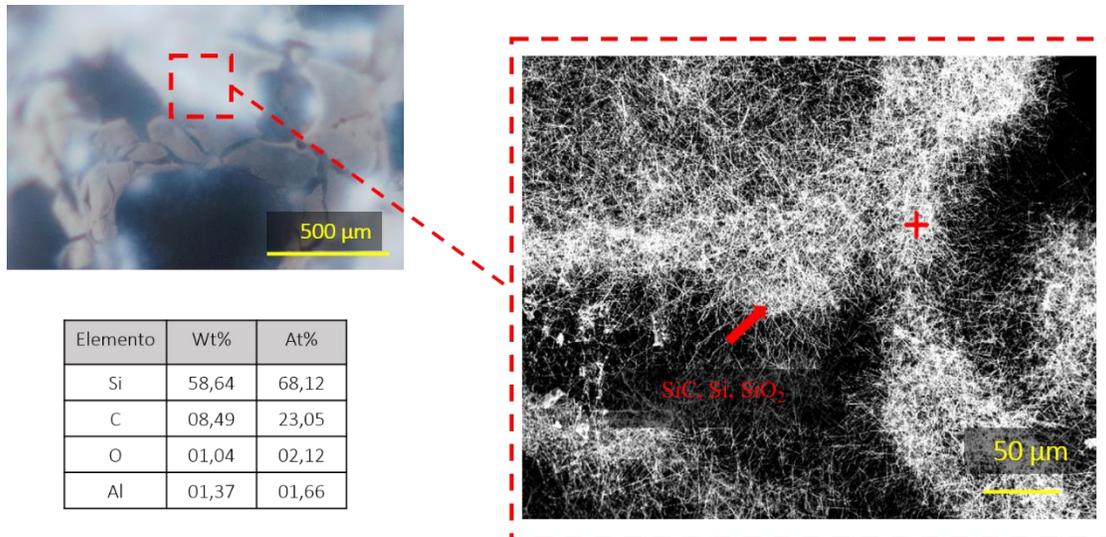
Por otra parte, en la Figura 11 se muestran imágenes representativas de microscopía confocal para los diferentes andamios sintetizados con la adición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en concentraciones variables. En general, se observaron grietas superficiales significativas y una mayor formación de núcleos y fibras (indicado por las flechas rojas), los cuales estuvieron principalmente compuestos de SiC, y en menor grado por Si y SiO<sub>2</sub>, resultado revelado por

un análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) en la superficie de los andamios (*Figura 12*). La presencia de Si y SiO<sub>2</sub> sugirió un atrapamiento de Si durante la sinterización, favorecido posiblemente por la retención de óxido ejercida por el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo cual a su vez aumentó la conversión de SiC.



*Figura 11.* Imágenes de microscopía confocal para andamios C/SiC preparados usando diferentes % p/v de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Sin embargo, a pesar de que el uso de un aditivo de sinterización pareció favorecer el rendimiento de SiC, la resistencia a la compresión de los andamios sintetizados no mejoró con respecto a lo observado para andamios fabricados sin  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , resultado evidenciado cualitativamente por el agrietamiento persistente en la estructura.



*Figura 12.* Micrografía MEB-EDS de andamios C/SiC preparados usando una resina precursora con 2,5 %p/v de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En este sentido, estudios previos han reportado que la formación compacta de SiC a partir de  $\text{SiO}_2$  nanométrico y una solución precursora de carbono esta limita por la porosidad de la  $\text{SiO}_2$ , produciendo de manera aislada SiC comprometiendo así la continuidad del material (An et al., 2019). Adicionalmente, estudios previos han reportado que uno de los principales inconvenientes en cerámicas reticuladas derivadas de suspensiones cerámicas es la generación de grietas después de la pirólisis del material (Dressler, Reinsch, Schadrack, & Benemann, 2009).

A partir de estos resultados, y con el objetivo de buscar métodos alternativos que permitieran la síntesis de andamios C/SiC con propiedades morfológicas y mecánicas mejoradas, se ahondó en la revisión de la literatura científica. Estudios muy recientes han sugerido que el uso de un polímero precerámico, en lugar de suspensiones cerámicas, puede permitir la obtención de materiales más densos y homogéneos, debido a la mejor humectación y fusión parcial del polímero reticulado durante la pirólisis, lo cual en conjunto implicaría un aumento en el rendimiento de la reacción y por tanto, la obtención de andamios con menos defectos superficiales y mayor resistencia a la compresión (Choudhary et al., 2019). En este contexto, se exploró el uso de un polímero precerámico preparado a partir de tetraetil ortosilicato (TEOS), como fuente de Si en la síntesis de los andamios. Los detalles del procedimiento alternativo desarrollado se describen a continuación.

#### **4.2 Fabricación de andamios C/SiC a partir de sacarosa y TEOS**

En la *Figura 13* se describe esquemáticamente la formación de una resina precursora de impregnación, preparada a partir de sacarosa y un polímero precerámico de TEOS. La resina final constituye un co-polímero de estos dos componentes. Inicialmente, el TEOS es hidrolizado en una solución etanólica para dar lugar a sílice hidrolizada ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ), la cual eventualmente reacciona con la sacarosa (ver *Figura 13 a*) y consigo misma (ver *Figura 13 b-c*), formando una cadena co-polimérica (ver *Figura 13 d*) (L. M. Manocha, Basak, Manocha, & Darji, 2011). Posteriormente, este co-polímero obtenido es usado como resina precursora para la impregnación de plantillas de sacrificio, las cuales después de ser sometidas a tratamiento térmico de carbonización y sinterización, permitieron la obtención de andamios C/SiC.

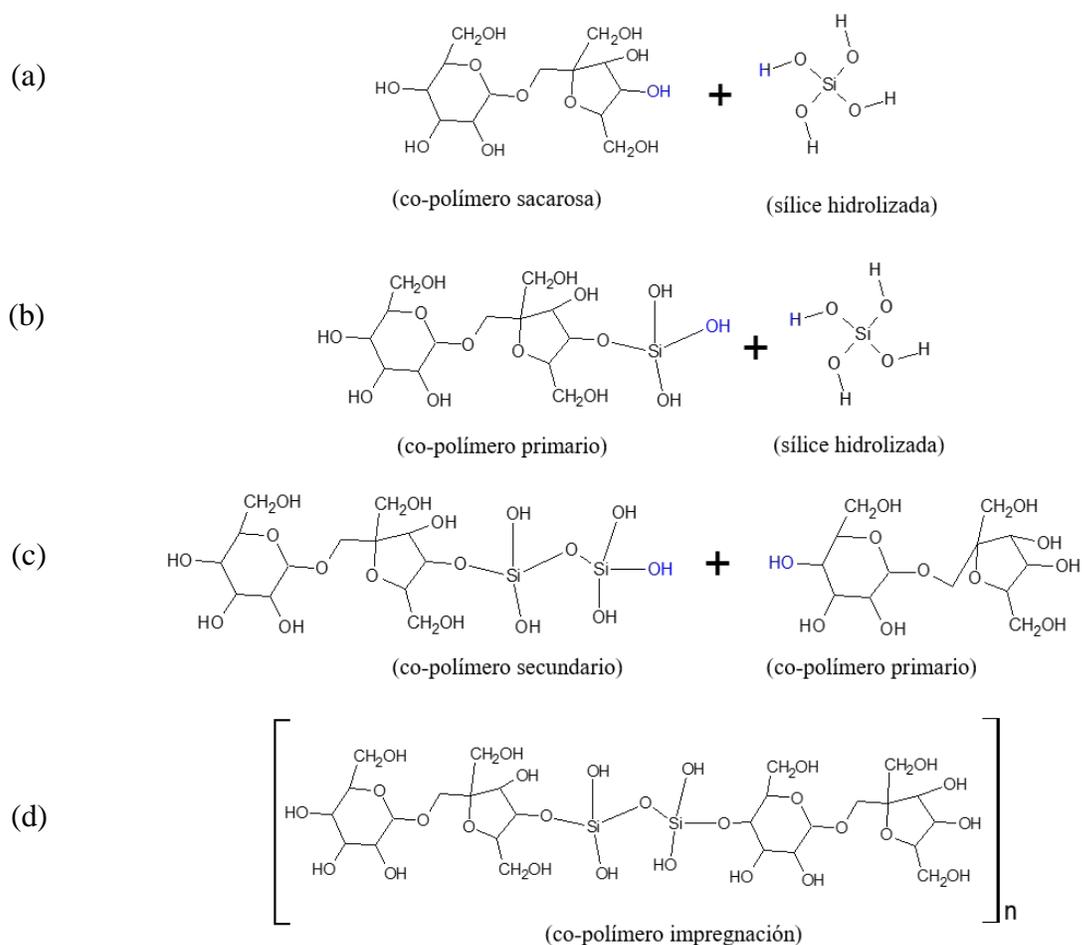


Figura 13. Reacción de co-polimerización de sacarosa y polímero precerámico de TEOS. Formación de la resina precursora.

#### 4.2.1 Efecto del tiempo de hidrólisis de la resina de sacarosa

De acuerdo con lo ilustrado en las Figuras 4 y 13, el nivel de avance de la reticulación de la resina de sacarosa puede influir directamente en el rendimiento de SiC, ya que los productos generados durante las diferentes etapas de hidrólisis y polimerización de la sacarosa tendrán diferentes sitios activos para el entrecruzamiento con el precursor de Si, resultando en diferentes interacciones (ver Figura 14).

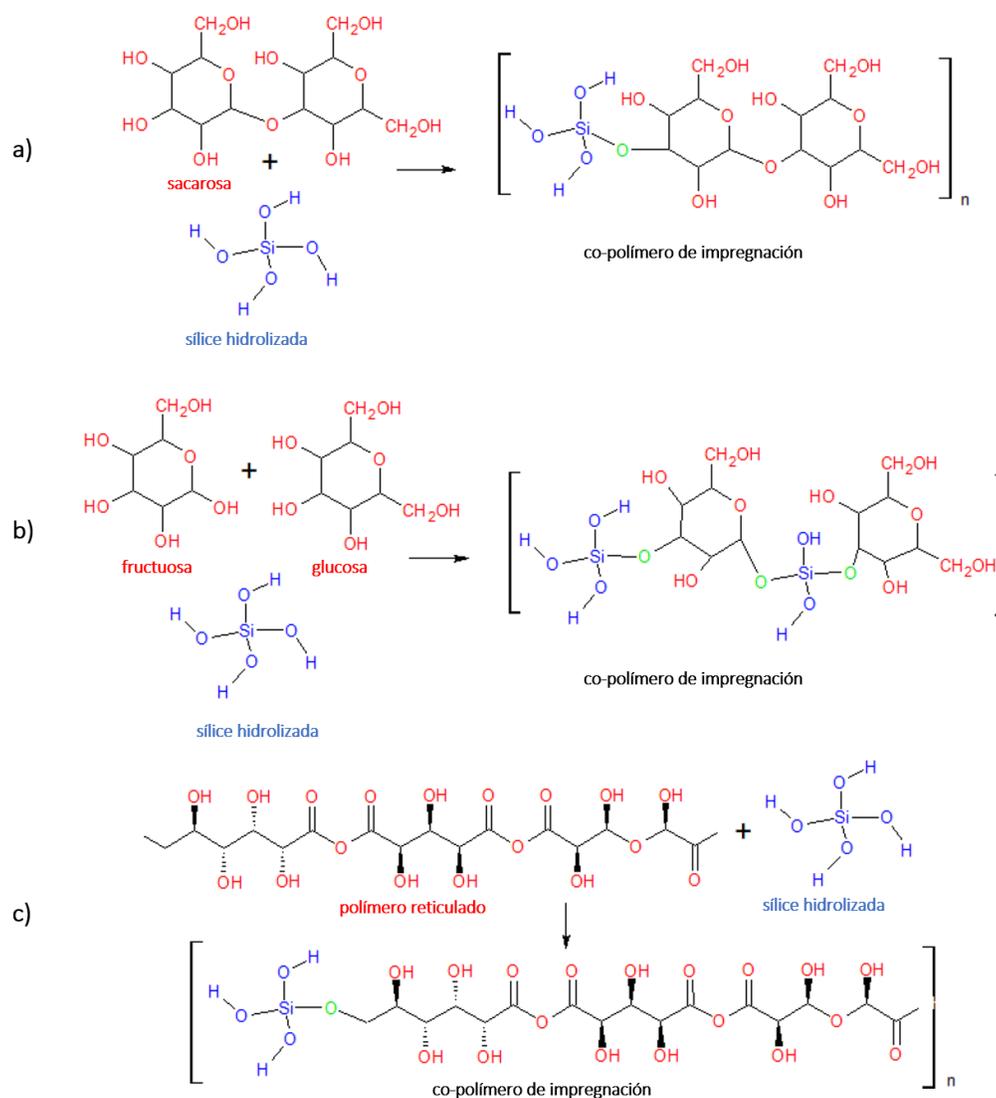
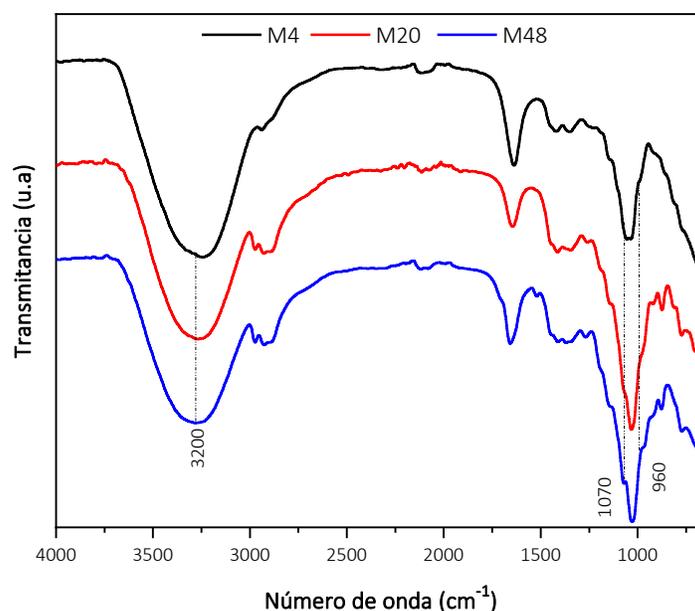


Figura 14. Reacción de co-polimerización de polímero precerámico de TEOS y sacarosa a diferentes tiempos de hidrólisis: a) 4 horas, b) 20 horas y c) 48 horas.

Debido al hecho de que el polímero precerámico de TEOS puede combinarse con cualquiera de éstas resinas de sacarosa (ver Figura 14), dando formación a resinas de impregnación (o co-polímeros) de composición variable, se consideró relevante evaluar la influencia del tipo de resina de sacarosa usada (4 h, 20 h, o 48 h) en las características químicas, morfológicas y mecánicas de los andamios C/SiC resultantes.

En primer lugar, una vez se añadió el precursor de Si a cada una de las resinas de sacarosa (4 h, 20 h y 48 h), se realizó un análisis FT-IR de estas mezclas de impregnación, el cual se muestra en la *Figura 15*. Se puede observar una banda ancha alrededor de  $3200\text{ cm}^{-1}$  la cual se atribuye a la frecuencia de estiramiento Si-OH y a la frecuencia de estiramiento OH provenientes del agua presente en las muestras (Schmidt et al., 1991). La intensidad de esta banda aumenta al disminuir el tiempo de preparación de la resina de sacarosa, lo cual puede estar asociado al entrecruzamiento entre la sacarosa y el TEOS, el cual forma múltiples enlaces Si-OH (*Figura 15*). Adicionalmente, el pico a  $960\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al estiramiento Si-OH (Schmidt et al., 1991).



*Figura 15.* Espectros FT-IR de resinas de impregnación (co-polímeros) preparadas por combinación del polímero precerámico de TEOS con resinas de sacarosa preparadas por 4, 20 o 48 horas.

Por otra parte, los picos alrededor de  $1070\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la formación de sílice (-O-Si-O-). Éstos tienen mayor intensidad a medida que aumenta el tiempo de preparación

de la resina de sacarosa, sugiriendo que, a medida que la resina de sacarosa es más reticulada, su grado de interacción con el polímero precerámico de TEOS es menor, y por lo tanto, éste se combina principalmente consigo mismo para formar sílice (S. Manocha, Darji, & Manocha, 2011).

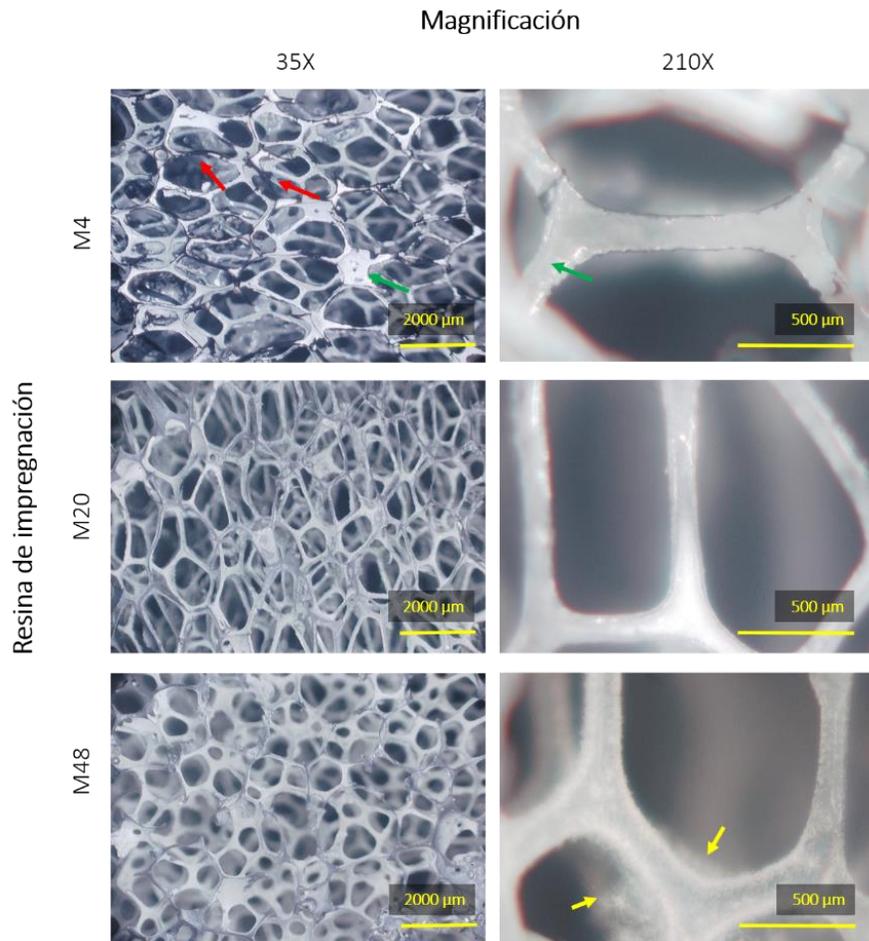
#### Caracterización de los andamios C/SiC sintetizados

Los andamios sintetizados en esta parte de la investigación, a partir de las diferentes resinas, fueron tratados térmicamente bajo las siguientes condiciones, temperatura de sinterización 1450 °C (durante 2 horas) en atmósfera inerte.

#### *Morfología*

En la *Figura 16* se presentan imágenes de microscopía confocal de los andamios resultantes, las cuales revelan estructuras reticuladas, con ligamentos y superficies más homogéneas, sin grietas, en comparación con lo observado previamente (ver *Figura 11*). Se puede apreciar que los andamios C/SiC producidos con la resina de impregnación de 48 h (M48), la cual contenía una resina de sacarosa más reticulada, exhibieron formación de depósitos en forma de agujas sobre su superficie (ver flechas de color amarillo). Estos resultados son consistentes con lo analizado en la sección anterior, ya que una resina de sacarosa altamente reticulada tiene una interacción limitada con el polímero precerámico de TEOS, forzando entonces la formación de agujas de Si, SiC y SiO<sub>2</sub>. Por su parte, la resina de impregnación de 4 h (M4) produjo andamios más heterogéneos, con áreas diferenciadas ricas en carbono (flechas de color rojo) y otras ricas en SiC (flechas de color verde). Este resultado pudo haber sido causado por la baja reticulación de la resina, lo cual a su vez se tradujo en

una viscosidad significativamente baja (ver información de viscosidad en anexo 1) que limitó la impregnación adecuada de la plantilla de sacrificio.

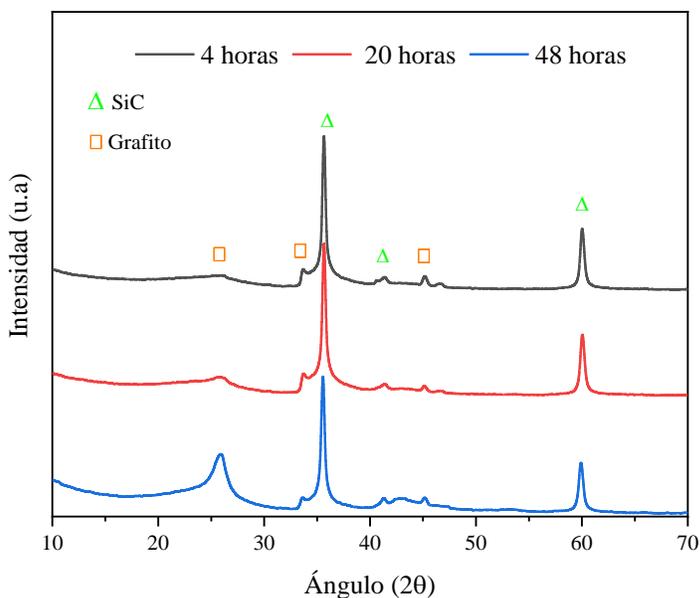


*Figura 16.* Imágenes de microscopia confocal de andamios C/SiC preparados a partir de mezclas del polímero precerámico de TEOS y resinas de sacarosa hidrolizadas por diferentes tiempos.

Finalmente, los andamios C/SiC fabricados utilizando la resina de impregnación de 20 h (M20) mostraron la superficie más homogénea, libre de depósitos, lo cual sugirió una interacción química favorable entre la resina de sacarosa y el polímero precerámico de TEOS, así como una impregnación adecuada de la plantilla de sacrificio.

### Composición

El análisis DRX realizado para los andamios fabricados (*Figura 17*), muestra la presencia de picos a  $2\theta = 26^\circ$ ,  $33^\circ$  y  $45^\circ$  que corresponden a la presencia de carbono (grafito) (Bao et al., 2000). Además, se observaron tres picos característicos en  $2\theta = 36^\circ$ ,  $42^\circ$  y  $61^\circ$ , los cuales corresponden a los planos (111) y (220) de  $\beta$ -SiC, respectivamente (Popova, 2017). Un análisis cuantitativo reveló que, a medida que aumentó el tiempo de preparación de la resina de sacarosa presente en la resina de impregnación, la cantidad de  $\beta$ -SiC en el andamio final disminuyó, mientras que la cantidad de grafito en éste aumentó (ver Tabla en *Figura 17*). Esto puede ser explicado por la disminución del grado de interacción entre el polímero precerámico de TEOS y la resina de sacarosa, a medida que ésta última es más reticulada.



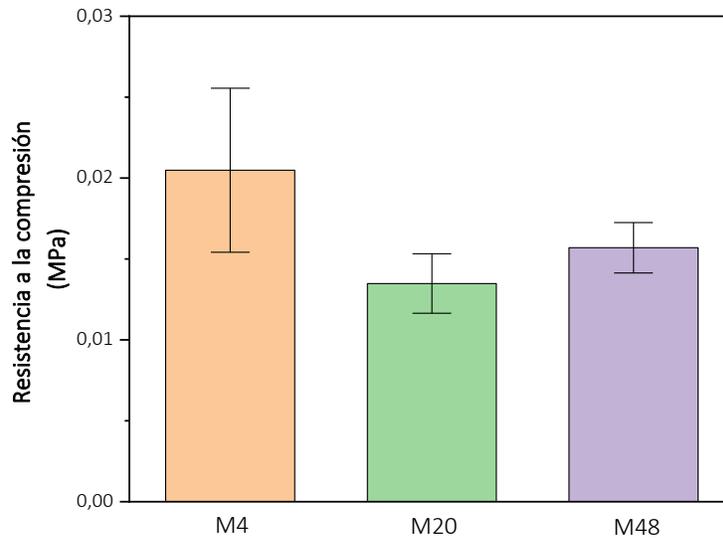
Muestra	SiC	C
M4	96,4 %	3,6 %
M20	95,8 %	4,2 %
M48	84 %	16 %

*Figura 17.* Análisis DRX de andamios C/SiC fabricados utilizando diferentes resinas de impregnación.

En otras palabras, relacionando los análisis de DRX (*Figura 17*) y FT-IR (*Figura 15*), se puede concluir que un aumento en el tiempo de preparación (hidrólisis) de la resina de sacarosa, disminuyó la interacción entre el polímero precerámico de TEOS y ésta, debido a los enlaces fuertes generados durante la reticulación de los carboxilos provenientes de la hidrólisis de la sacarosa (ver *Figura 4*), los cuales generan menos enlaces hidroxilos disponibles para reaccionar con el  $\text{Si(OH)}_4$ , producto de la hidrólisis del TEOS (ver *Figura 14*). Por consiguiente, la resina de impregnación obtenida a partir de la resina de sacarosa de 4 horas produjo el mayor rendimiento de SiC, ya que ésta se encontraba en su fase inicial de hidrólisis, y por lo tanto, ofreció un mayor número de enlaces hidroxilo disponibles para reaccionar con el polímero precerámico de TEOS (Yang et al., 2018). En conjunto con los resultados de microscopía confocal, estos datos sugieren que debe existir un balance entre el grado de reticulación de la resina de sacarosa y el rendimiento de SiC para favorecer la homogeneidad morfológica de los andamios sintetizados.

#### *Propiedades mecánicas*

Con el fin de evaluar el potencial efecto del tipo de resina de impregnación sobre las propiedades mecánicas de los andamios C/SiC fabricados, se realizó un ensayo de resistencia a la compresión, con base en la norma ASTM C1424-15, usando una velocidad de compresión de 0,5 mm/min. Por cada tipo de andamio, se ensayaron un total de 12 muestras. Se encontró que la resistencia a la compresión de éstas varió entre 0,013 y 0,021 MPa. Sin embargo, el análisis estadístico Kruskal-Wallis no evidenció diferencias significativas entre los diferentes tipos de andamios, tal y como se puede observar en la *Figura 18*.



*Figura 18.* Ensayo de compresión para andamios C/SiC sintetizados usando diferentes resinas de impregnación. Con un nivel de significancia de 0,05 las poblaciones no son significativamente diferentes.

Adicionalmente, la *Figura 19* presenta los resultados del análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB), los cuales revelan la presencia de núcleos de filamentos de SiC en forma de agujas sobre la estructura del ligamento (ver flechas color naranja). Además, un análisis EDS indicó un contenido de hierro en dos de los tres tipos de muestras (ver *Figura 19*). Esto ha sido previamente asociado a la presencia de hierro como impureza en el TEOS. Estudios anteriores han reportado la formación de catalizadores de Fe (Fe – C) en la síntesis de espumas de SiC (Yoon, Park, Kim, & Koh, 2007). Estos catalizadores proporcionan sitios preferenciales para la deposición de gases de SiO y CO durante la pirólisis del polímero precerámico, causando así la sobresaturación de las especies de Si y C, después de lo cual los cristales de SiC se nuclean por precipitación y crecen a lo largo de la dirección termodinámicamente favorable, es decir, la dirección [111] (Ver *Figura 20*) (Yoon et al., 2007).

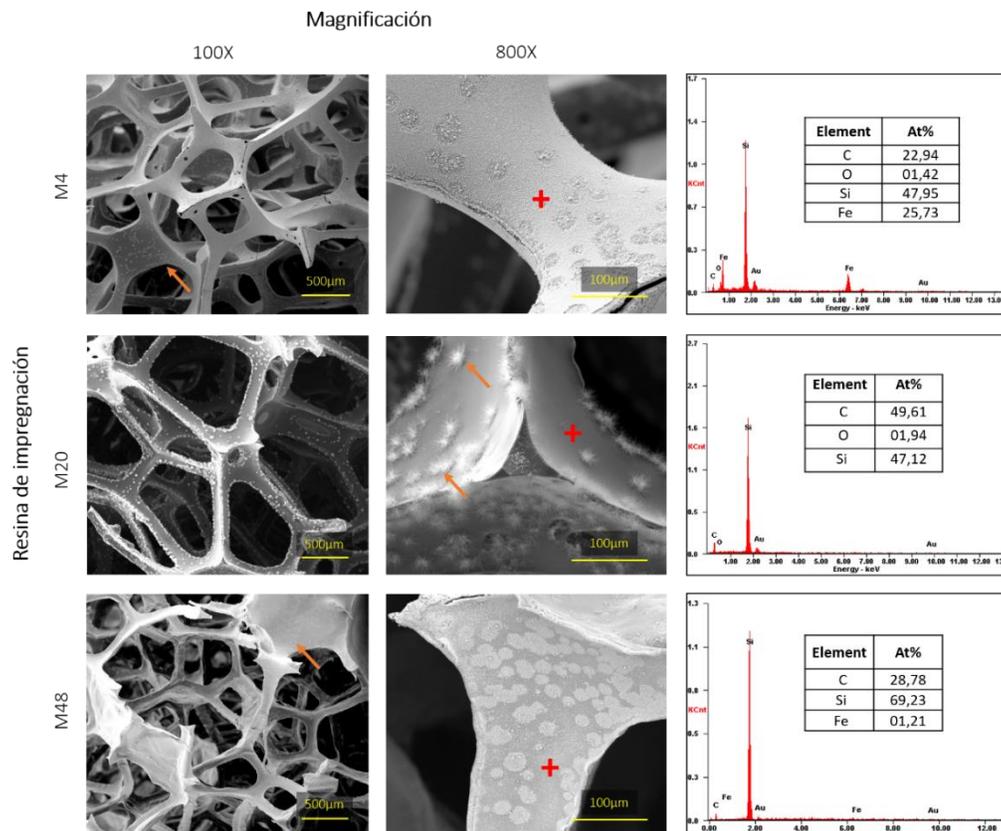


Figura 19. Micrográficas MEB-EDS de andamios C/SiC preparados usando diferentes resinas de impregnación.

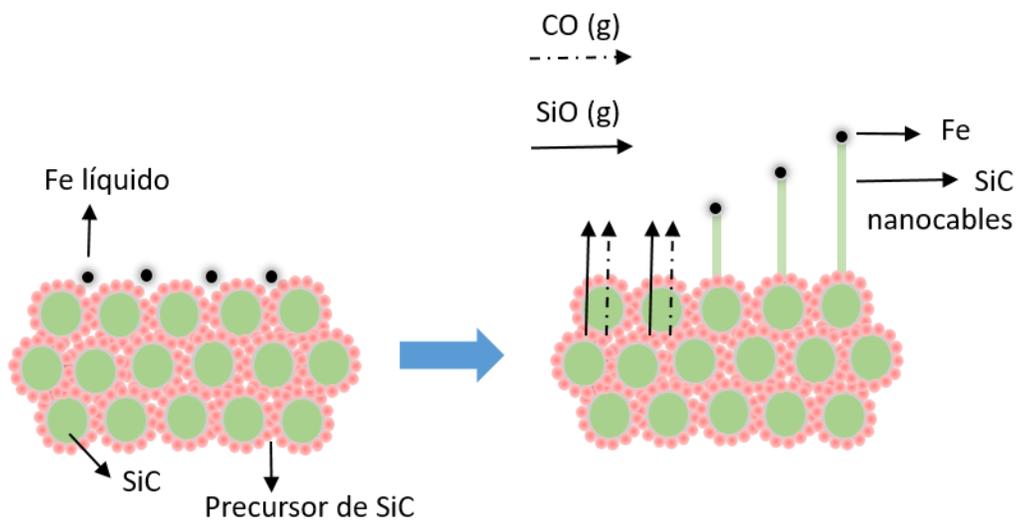
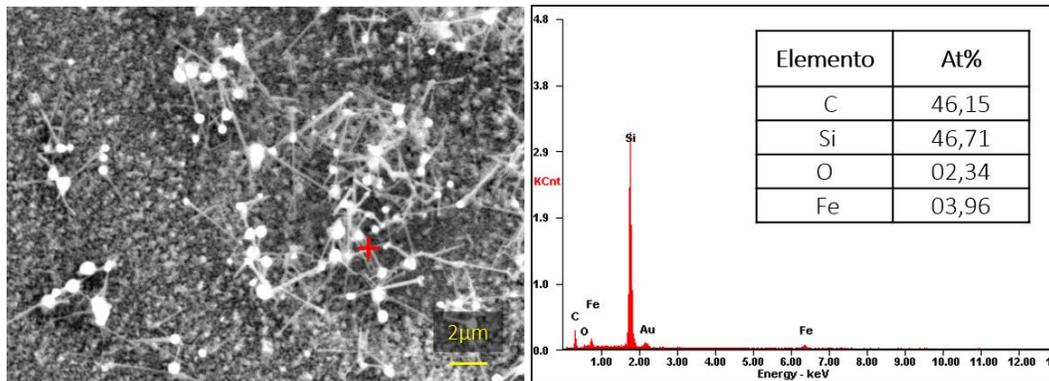


Figura 20. Formación de nanocables de SiC con Fe como catalizador.

Para verificar la composición de los nanocables presentes en la superficie de los ligamentos de los andamios sintetizados, se realizó un análisis MEB-EDS sobre uno de los nanocables, el análisis elemental evidencia que la composición de estos filamentos es de SiC y que las puntas redondeadas de estos están compuestas por Fe, lo cual comprueba que su formación se produce según como se muestra en el esquema propuesto en la *Figura 20*.

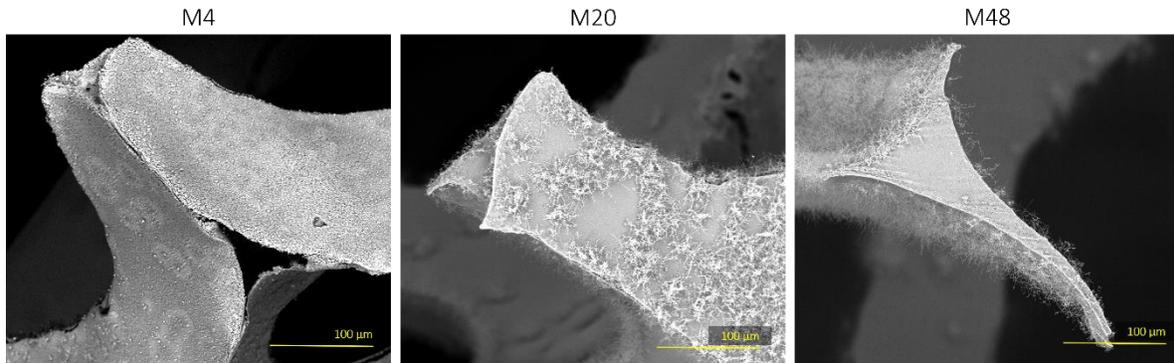


*Figura 21.* Micrografía MEB-EDS de nanocables sobre la superficie de andamios C/SiC.

Con base en lo anterior, se puede deducir que los núcleos de agujas de SiC formados se deben a la presencia de hierro en el polímero precerámico de TEOS contenido en la resina de impregnación, y que la formación de núcleos en la superficie de los andamios se favoreció al aumentar el tiempo de hidrólisis de la resina de sacarosa. Esto se debe a que una mayor reticulación de la resina de sacarosa limitó la interacción de esta con el TEOS dejando así una mayor cantidad de Fe sobre la superficie de las muestras (ver *Figura 22*).

Con base en los resultados acumulativos, los cuales demostraron que los andamios C/SiC producidos utilizando la resina de impregnación M20 presentaron una morfología de superficie más homogénea, manteniendo un rendimiento de SiC superior al 95%, se

seleccionó esta resina precursora para realizar los estudios posteriores que se presentan a continuación.



*Figura 22.* Micrografías MEB-EDS de andamios C/SiC preparados usando diferentes resinas de impregnación. Ampliación 800 X.

#### ***4.2.2 Efecto de la relación molar TEOS:Sacarosa***

Dado que la abundancia relativa de ambos precursores en la resina de impregnación (es decir, el polímero precerámico de TEOS y la resina de sacarosa) influye directamente sobre la reacción química entre estos, se estudió también el potencial efecto de la relación molar TEOS:Sacarosa de la resina de impregnación M20 (relación TEOS:Sacarosa igual a 1:1,25), en las características morfológicas y mecánicas de los andamios C/SiC resultantes.

La *Figura 23* muestra la caracterización morfológica realizada por medio de microscopía confocal. Se puede observar que los andamios obtenidos con una relación TEOS:Sacarosa de 1:1 presentaron filamentos en forma de agujas sobre su superficie, debido posiblemente al exceso de silicio (ver flechas color naranja). Dichos filamentos pudieron haber causado fragilización de la estructura de los andamios, tal como lo indicaron los ensayos de resistencia a la compresión (Resistencia a la compresión = 0,0066 MPa, *Figura*

24). Por su parte, para la relación TEOS:Sacarosa de 1:1,5 se observa un andamio de apariencia irregular, con fases diferenciadas de SiC y C debido a las diferentes tonalidades de las fases (ver flechas color rojo y color azul, respectivamente), lo cual posiblemente fue una consecuencia de la limitada cantidad de Si disponible para reaccionar con el carbono en la resina de sacarosa que se encontraba en exceso, generando abundante carbono residual en el andamio final.

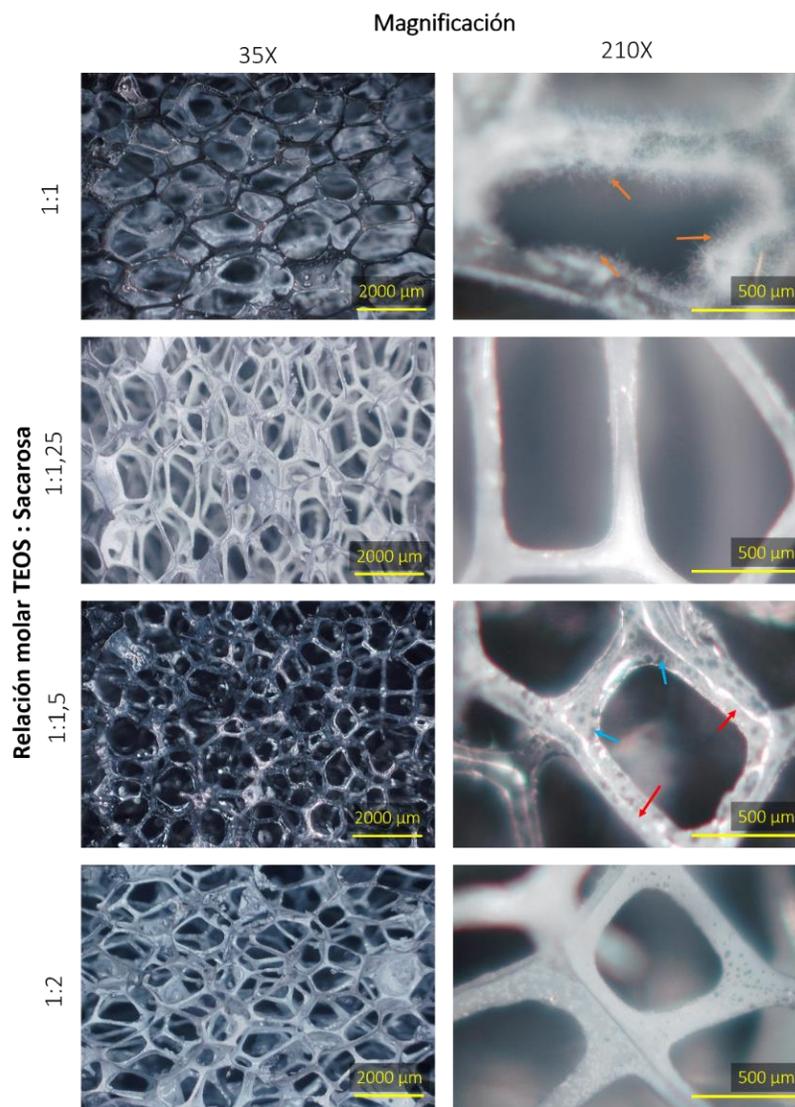
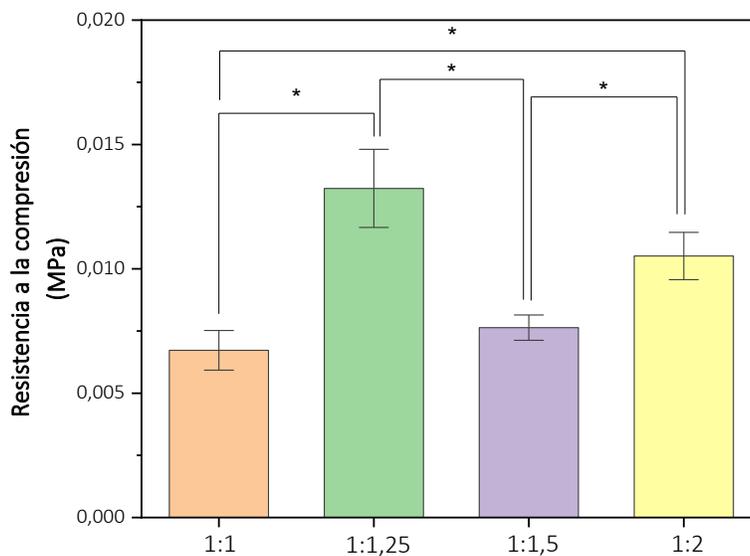


Figura 23. Imágenes de microscopía confocal de andamios C/SiC sintetizados a partir de resinas con diferentes relaciones molares TEOS:Sacarosa.

Adicionalmente, para los andamios fabricados a partir de resinas de impregnación con relaciones TEOS:Sacarosa igual a 1:1,25 y 1:2, la superficie apareció más uniforme, lo cual coincidió con una resistencia a la compresión significativamente mayor, comparada con la observada para los otros dos tipos de andamios (1:1 y 1:1,5 ; ver *Figura 24*), de acuerdo con la prueba de Kruskal-Wallis. Una cantidad insuficiente de carbono en la resina precursora provocaría la baja conversión de TEOS y sacarosa a SiC, lo cual afectó las propiedades morfológicas y mecánicas de los andamios sintetizados con una relación TEOS:Sacarosa de 1:1, igualmente, una relación TEOS:Sacarosa de 1:1,5 afectó las propiedades de los andamios sintetizados debido al exceso de carbono utilizado en la resina precursora.



*Figura 24.* Propiedades mecánicas de andamios C/SiC sintetizados con diferentes relaciones molares TEOS:Sacarosa. \*Con un nivel de significancia de 0,05 las poblaciones son significativamente diferentes.

De esta forma, los andamios C/SiC obtenidos a partir de una resina de impregnación con relación molar TEOS:Sacarosa igual a 1:1,25 presentaron la morfología más homogénea

y el mayor valor promedio de resistencia a la compresión (0,0132 MPa, ver *Figura 24*). Por lo tanto, esta relación molar fue seleccionada para evaluar el efecto del tratamiento térmico durante la síntesis sobre la morfología y propiedades mecánicas de los andamios C/SiC fabricados.

#### ***4.2.3 Efecto del tratamiento térmico***

El tratamiento térmico es una etapa importante en la síntesis de materiales cerámicos, ya que es en esta etapa en la que se consigue que pequeñas partículas de un material se mantengan unidas por difusión al estado sólido, dando paso así a la formación de un material compacto. Estudios previos han reportado que la reducción carbotérmica de SiOC y C para la conversión de SiC se da a partir de 1250°C (Chae, Kim, Song, Kim, & Narisawa, 2009; Kim, Eom, Wang, & Park, 2008). La temperatura de sinterización para todos los andamios sintetizados anteriormente fue de 1450 °C. En este sentido, se evaluó entonces el efecto de dos temperaturas de tratamiento térmico, 1450 °C y 1500 °C, en las propiedades de los andamios C/SiC sintetizados. Por otra parte, estudios recientes indican que al aumentar el tiempo de sostenimiento en la temperatura de sinterización de SiC, se disminuyen las impurezas del material final y aumenta la fase cristalina de SiC (Hung, Wu, Xu, & Wu, 2019). Con base en esta información, se evaluaron también tiempos de sostenimiento de 2, 4 y 8 horas (Ver Tabla 1).

Los resultados de estas pruebas se muestran en la *Figura 25*. Se puede observar que los andamios sintetizados a 1450 °C presentan la formación de núcleos (ver flechas de color rojo) y una superficie heterogénea, en comparación con los andamios sintetizados a 1500 °C.

Esto se relaciona con el rendimiento de la conversión de la resina de impregnación (precursora) a SiC, ya que estudios previos han reportado que al incrementar la temperatura de sinterización aumenta también el rendimiento de la reacción (Bao, Nangrejo, & Edirisinghe, 1999). También se pudo observar que al aumentar el tiempo de sostenimiento en la etapa de sinterización, aumento la cantidad de núcleos de SiC sobre la superficie de los andamios lo cual indicaría que el aumento de la temperatura de sinterización y del tiempo de sostenimiento de esta, aumenta la conversión de SiC tal como lo indica la literatura (Hung et al., 2019).

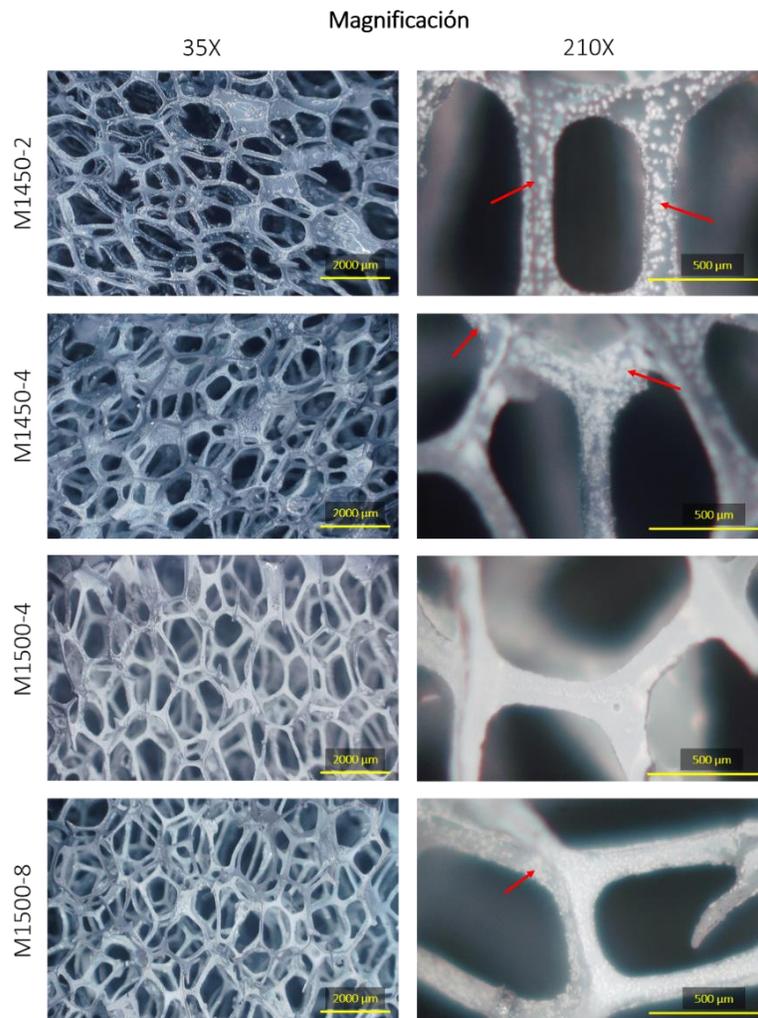
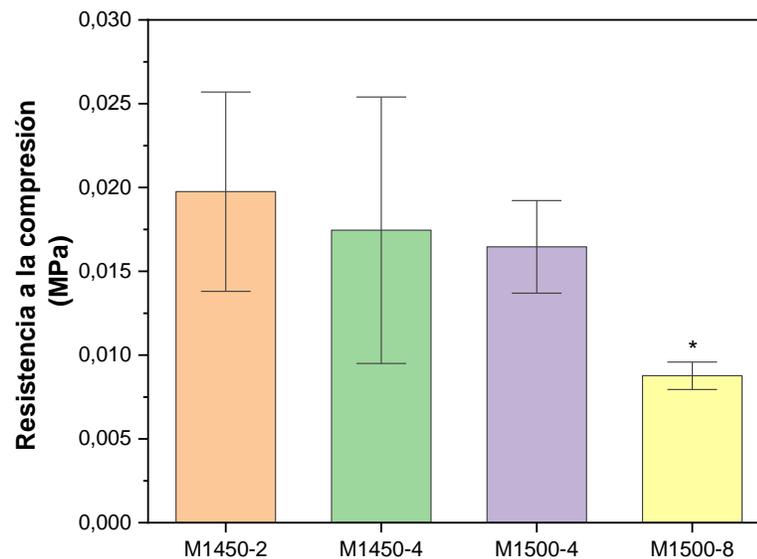


Figura 25. Microscopia confocal de andamios C/SiC sintetizados a diferentes condiciones de tratamiento térmico.

Por otro lado, los resultados de los ensayos de compresión ( $n = 12$ ) se presentan en la *Figura 26*. Aunque no se encontraron diferencias significativas entre las muestras M1450-4 y M1500-4, se pudo observar que a mayor temperatura de sinterización, menor fue la dispersión en los valores de resistencia a la compresión de los andamios. Esto es consistente con lo observado previamente en la caracterización morfológica de los andamios, ya que aquellos obtenidos a 1500 °C exhibieron una superficie con menos impurezas y más homogénea que la de aquellos obtenidos a 1450 °C (ver *Figura 25*).



*Figura 26.* Propiedades mecánicas de andamios C/SiC sintetizados utilizando diferentes condiciones de tratamiento térmico. \*Con un nivel de significancia de 0,05 existen diferencias significativas.

Adicionalmente, la muestra M1500-8 mostró una resistencia a la compresión significativamente más baja que la del grupo M1500-4. Esto es explicado por publicaciones recientes, las cuales afirman que la pirolización de las muestras a temperaturas altas durante tiempos prolongados provoca la formación de estructuras parcialmente porosas

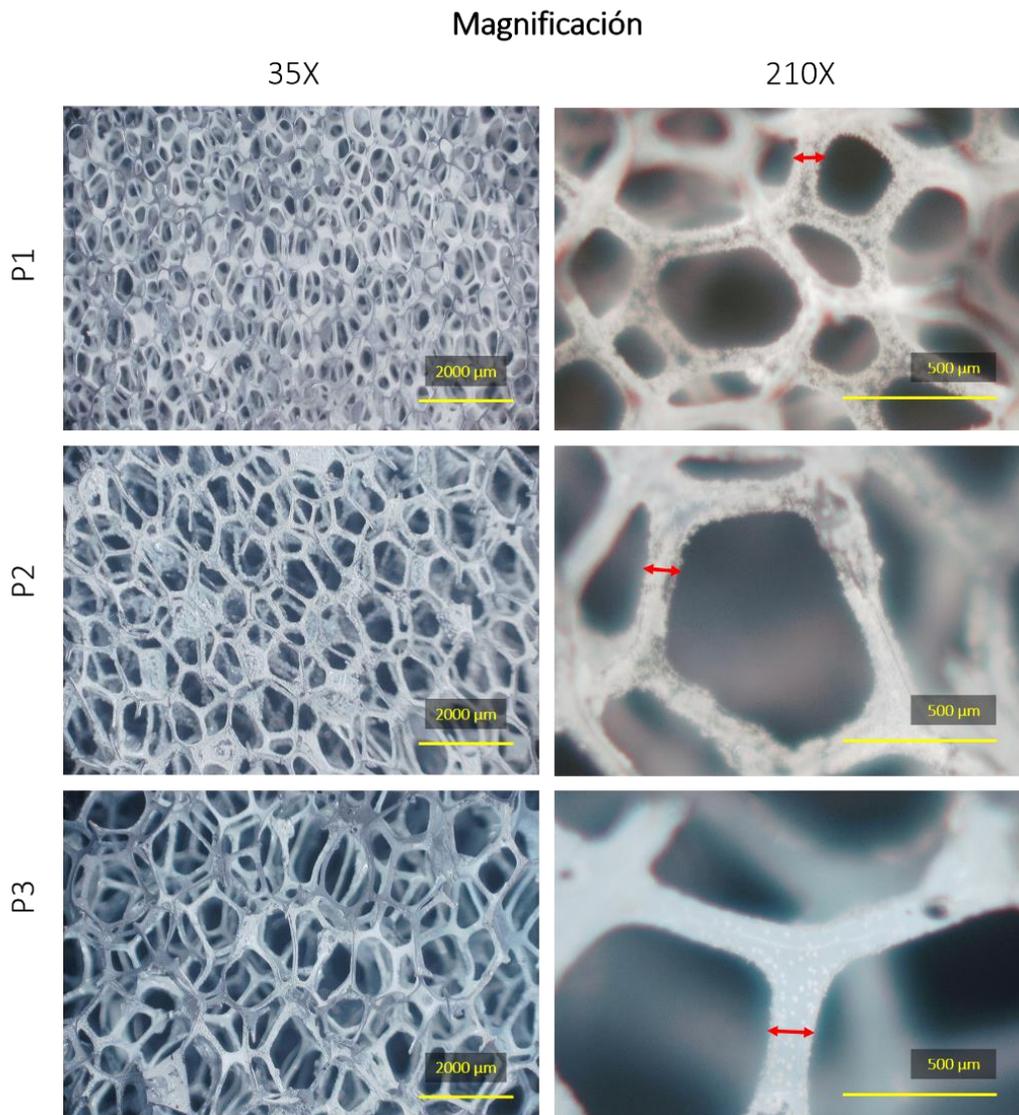
(microgrietas), formadas como resultado de la liberación de varios componentes gaseosos como CO y SiO durante la reducción carbotérmica (Thuoc, My, Loan, & Sudesh, 2019). Por lo cual, una temperatura de sinterización de 1500 °C y un tiempo de sostenimiento de 4 horas fueron las condiciones evaluadas de tratamiento térmico con las cuales se obtuvieron las mejoras propiedades morfológicas y mecánicas en los andamios sintetizados.

#### ***4.2.4 Efecto del tamaño de poro de la plantilla polimérica de sacrificio***

Debido al hecho de que la porosidad del andamio puede afectar sus propiedades mecánicas, se consideró relevante evaluar el efecto de esta propiedad en las características de los andamios finales. Con este fin, se utilizaron plantillas de sacrificio del mismo material trabajado hasta el momento (espuma de poliuretano usada en filtros de acuario) con los diferentes tamaños de poros disponibles comercialmente:  $564 \pm 196 \mu\text{m}$ ,  $718 \pm 219 \mu\text{m}$  y  $1068 \pm 409 \mu\text{m}$ . Los resultados de estas pruebas se muestran en la *Figura 27*, la cual presenta micrografías representativas de los andamios C/SiC sintetizados. En general, se pueden observar superficies libres de grietas, aunque con evidentes diferencias en las dimensiones de los ligamentos (ver flechas color rojo).

La *Tabla 2* resume estos resultados. Como puede observarse, para todas las condiciones, los andamios fabricados exhibieron un diámetro promedio de celda menor, en comparación con el de su correspondiente plantilla de sacrificio, el porcentaje de reducción del diámetro de celda estuvo entre 8 y 16 %. Esta contracción es generada por la liberación de gases que ocurre durante el proceso de degradación de la plantilla de sacrificio (Fey, Betke, Rannabauer, & Scheffler, 2017). Por otro lado, el ancho del ligamento de la plantilla

de sacrificio aumenta con el tamaño de poro (así son fabricadas estas espumas de poliuretano), lo cual a su vez evidenció la misma tendencia en los andamios finales. Esto debido al hecho de que la plantilla con ligamento más ancho favoreció la impregnación de la resina precursora y, por lo tanto, fue capaz de retener más material de síntesis en su superficie.

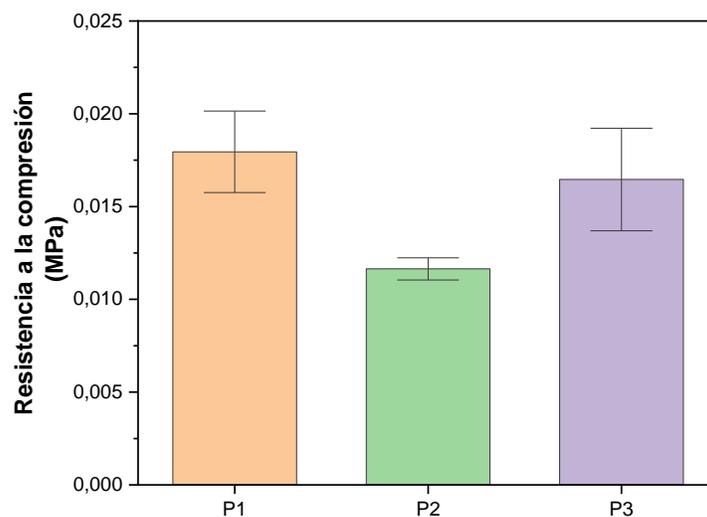


*Figura 27.* Microscopia confocal de andamios C/SiC sintetizados utilizando diferentes plantillas de sacrificio.

Tabla 2. Características morfológicas de andamios C/SiC sintetizados con diferentes plantillas de sacrificio.

Muestra	Diámetro de celda plantilla ( $\mu\text{m}$ )	Diámetro de celda andamios C/SiC ( $\mu\text{m}$ )	Ancho de ligamento ( $\mu\text{m}$ )	Reducción de diámetro de celda (%)
P1	$564 \pm 196$	$516,66 \pm 169,22$	$85,56 \pm 10,63$	8,51
P2	$718 \pm 219$	$599,62 \pm 237,46$	$117,23 \pm 29,03$	16,57
P3	$1068 \pm 409$	$962,42 \pm 285,71$	$128,20 \pm 31,74$	9,92

Adicionalmente, los datos de los ensayos mecánicos se presentan en la *Figura 28*. No se encontraron diferencias significativas entre las muestras estudiadas. Aunque era de esperarse que la resistencia a la compresión de los andamios C/SiC aumentara a medida que se redujera el diámetro de celda, en este caso no fue así.



*Figura 28*. Propiedades mecánicas de andamios C/SiC sintetizados utilizando diferentes plantillas de sacrificio: P1( $564 \pm 196 \mu\text{m}$ ), P2( $718 \pm 219 \mu\text{m}$ ) y P3( $1068 \pm 409 \mu\text{m}$ ).

Lo anterior puede explicarse por el hecho de que el andamio de tamaño de poro mayor presentó ligamentos más anchos, mientras que el andamio con tamaño de poro menor tuvo ligamentos más delgados. En otras palabras, hubo una compensación entre tamaño de poro y

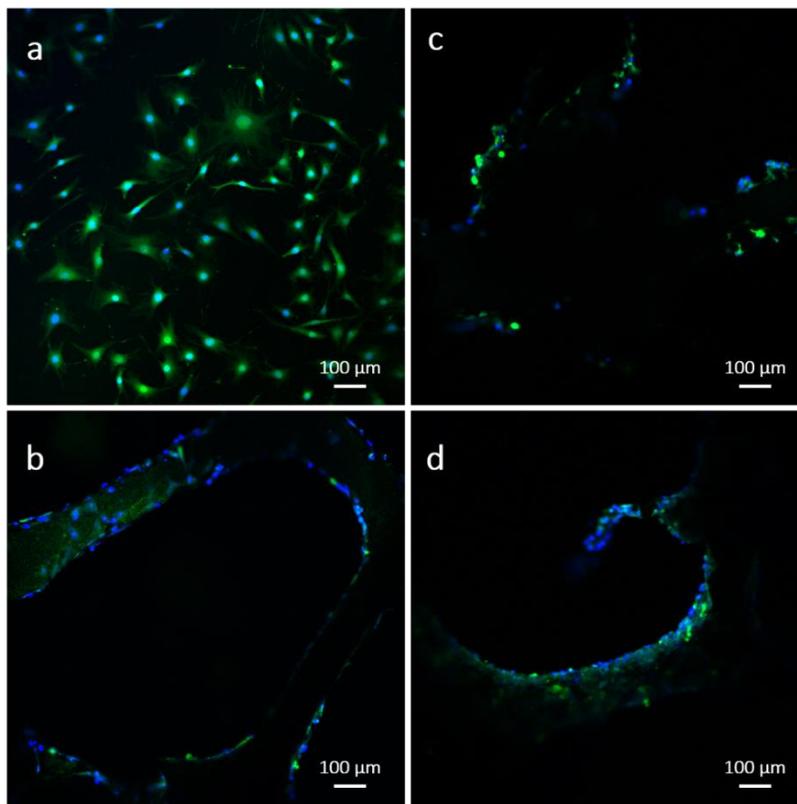
ancho de ligamento, de manera que no fue posible mejorar las propiedades mecánicas de los andamios, reduciendo su tamaño de poro. Estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura, la cual indica que la resistencia a la compresión de andamios cerámicos está influenciada por una variedad de defectos microestructurales como grietas y poros, además del tamaño de celda y el grosor de los ligamentos (Zhu et al., 2002).

### **4.3 Ensayos de adhesión celular**

Los procesos de proliferación y diferenciación celular necesarios para regeneración de tejidos dependen en gran medida de la extensión y fuerza de adhesión de las células sobre el biomaterial utilizado. La ausencia del anclaje apropiado, el cual está determinado por las propiedades físicas y químicas de la superficie del material (Bacakova, Filova, Parizek, Ruml, & Svorcik, 2011; Discher, Janmey, & Wang, 2005), genera apoptosis o muerte celular. Propiedades típicas de las espumas SiC como alta área superficial y porosidad, estructura rígida y regular, baja resistencia al flujo de fluidos e hidrofobicidad, resultan favorables para los procesos de adhesión celular (Coletti, Jaroszeski, Hoff, & Sadow, 2006; López-Álvarez, De Carlos, González, Serra, & León, 2010).

Con el fin de evaluar de forma preliminar la capacidad de los andamios C/SiC fabricados para promover la adhesión celular, se sembraron células madre de ratón (línea 10T1/2) en estos y se cultivaron por 48 horas, de acuerdo con la metodología previamente descrita, con el apoyo del laboratorio de la Dra. Mariah Hahn del Rensselaer Polytechnic Institute (NY, USA). Los ensayos de tinción fluorescente y microscopia confocal láser permitieron comprobar adhesión celular favorable sobre la superficie de estos andamios, tal

como se muestra en la *Figura 29*. Aunque se requieren más pruebas biológicas para confirmar el potencial bioactivo de estos materiales, estos resultados preliminares muestran un adecuado punto de partida. Se pueden evidenciar resultados favorables de adhesión celular para todos los andamios sintetizados, independientemente del tiempo de hidrólisis de sacarosa de la resina de impregnación.



*Figura 29.* Imágenes de fluorescencia para identificación por tinción con calceína (verde) y DAPI (azul). (a) Control (poliestireno), y para andamios sinterizados con diferentes tiempos de hidrólisis de sacarosa (b) 4 h, (c) 20 h y (d) 48 h.

## 5. Conclusiones

Fue posible establecer una metodología para la fabricación de andamios C/SiC a partir de sacarosa, precursor no contaminante y biorenovable como fuente de carbono, y de SiO<sub>2</sub> o TEOS como fuente de Si, utilizando el método de réplica sobre plantillas de poliuretano utilizadas comercialmente en filtros de acuarios. Los andamios obtenidos mostraron una estructura poliédrica e interconectada, con una alta porosidad y un tamaño de celda ajustable según la plantilla de sacrificio utilizada.

Las propiedades morfológicas, composicionales y mecánicas de los andamios resultantes dependieron fuertemente del precursor de Si utilizado, así como de la proporción entre éste y el precursor de carbono contenidos en la resina de impregnación. El uso de un polímero precerámico mejora las propiedades de los andamios sintetizados, ya que favorece la humectación y fusión parcial durante la pirólisis.

Aunque el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> actúa como aditivo de sinterización, disminuyendo la temperatura de sinterización y aumentando así el rendimiento de SiC a una misma temperatura, su uso para la fabricación de estructuras poliédricas reticuladas no fue favorable, debido a que la retención de óxido ejercida sobre el material puede aumentar los depósitos de impurezas sobre la superficie de los ligamentos, comprometiendo la morfología y la resistencia a la compresión de los andamios resultantes.

El tiempo de hidrólisis de la resina de la sacarosa usada como fuente de carbono, afecta morfológica y químicamente los andamios resultantes. Mediante las condiciones

establecidas, fue posible sintetizar andamios con una composición de SiC entre 96,4 y 84% variando únicamente el tiempo de hidrólisis de la resina de sacarosa. Siendo 20 horas de hidrólisis de la resina de sacarosa el tiempo adecuado para la fabricación de andamios con mejores propiedades morfológicas y mecánicas.

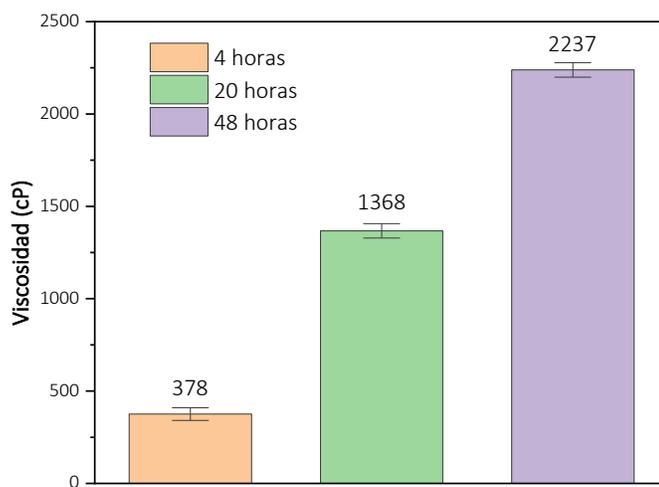
Aunque inicialmente se esperaba que las propiedades mecánicas de los andamios C/SiC fueran superiores a las propiedades mecánicas de los andamios CVR, ya que las propiedades mecánicas del SiC son superiores a las del carbono vítreo, no fue así, debido a las impurezas y a los depósitos sobre los ligamentos que se generaron a causa de las fuentes de Si utilizadas, estos depósitos fragilizaron la estructura disminuyendo la resistencia a la compresión de los andamios sintetizados. Se recomienda realizar un tratamiento de limpieza posterior a la sinterización de los andamios para disminuir la cantidad de impurezas y evaluar su efecto en las propiedades mecánicas de los andamios.

Los resultados preliminares de adhesión celular muestran un adecuado punto de partida para la posible aplicación de este material en la regeneración de tejido óseo, aunque se recomienda realizar estudios más detallados cuando se obtengan mejores propiedades mecánicas de los andamios.

## Apéndices

### Apéndice A. Viscosidad resinas de impregnación

Las viscosidades de las resinas de impregnación para los diferentes tiempos de hidrólisis de sacarosa se presentan en la *Figura 30*, no se logró igualar la viscosidad de las resinas debido a la diferencia en el avance de polimerización y en el contenido de agua de cada muestra. Estudios previos reportaron que las soluciones que tienen un contenido de agua por encima de la cantidad estequiométrica, tienen un tiempo de reacción similar, mientras que soluciones con menor contenido de agua, tienen tasas de gelación claramente más lentas (Estella, Echeverría, Laguna, & Garrido, 2007; Hu, Chung, & Mackenzie, 1993).



*Figura 30.* Viscosidad de resinas de impregnación preparadas a diferentes tiempos de hidrólisis de sacarosa.

**Referencias bibliográficas**

- Adina, C., Florinela, F., Abdelmoumen, T., & Carmen, S. (2010). Application of FTIR spectroscopy for a rapid determination of some hydrolytic enzymes activity on sea buckthorn substrate. *Romanian Biotechnological Letters*, 15(6), 5738–5744.
- Agarwal, R., & García, A. J. (2015). Biomaterial strategies for engineering implants for enhanced osseointegration and bone repair. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 94, 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2015.03.013>
- Agrafiotis, C. C., Mavroidis, I., Konstandopoulos, A. G., Hoffschmidt, B., Stobbe, P., Romero, M., & Fernandez-Quero, V. (2007). Evaluation of porous silicon carbide monolithic honeycombs as volumetric receivers/collectors of concentrated solar radiation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(6), 474–488. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.10.021>
- Amini, A. R., Laurencin, C. T., & Nukavarapu, S. P. (2012). Bone tissue engineering: Recent advances and challenges. *Critical Reviews in Biomedical Engineering*, 40(5), 363–408. <https://doi.org/10.1615/CritRevBiomedEng.v40.i5.10>
- An, Z., Wang, H., Zhu, C., Cao, H., & Xue, J. (2019). Synthesis and formation mechanism of porous silicon carbide stacked by nanoparticles from precipitated silica/glucose composites. *Journal of Materials Science*, 54(4), 2787–2795. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-3039-0>
- Bacakova, L., Filova, E., Parizek, M., Ruml, T., & Svorcik, V. (2011). Modulation of cell adhesion, proliferation and differentiation on materials designed for body implants. *Biotechnology Advances*, 29(6), 739–767.

<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.06.004>

Bao, X., Nangrejo, M. R., & Edirisinghe, M. J. (1999). Synthesis of silicon carbide foams from polymeric precursors and their blends. *Journal of Materials Science*, 34(11), 2495–2505. <https://doi.org/10.1023/A:1004666326039>

Bao, X., Nangrejo, M. R., & Edirisinghe, M. J. (2000). Preparation of silicon carbide foams using. *Journal of Materials Science*, 35, 4365–4372. <https://doi.org/10.1023/A:1004805023228>

Böhme, K., Einicke, W. D., & Klepel, O. (2005). Templated synthesis of mesoporous carbon from sucrose—the way from the silica pore filling to the carbon material. *Carbon*, 43(9), 1918–1925. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.043>

Borrajo, J. P., Serra, J., Liste, S., González, P., Chiussi, S., León, B., & Pérez-Amor, M. (2005). Pulsed laser deposition of hydroxylapatite thin films on biomorphic silicon carbide ceramics. *Applied Surface Science*, 248(1–4), 355–359. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.03.051>

Bose, S., Vahabzadeh, S., & Bandyopadhyay, A. (2013). Bone tissue engineering using 3D printing. *Materials Today*, 16(12), 496–504. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.11.017>

Bouet, G., Marchat, D., Cruel, M., Malaval, L., & Vico, L. (2015). In vitro three-dimensional bone tissue models: From cells to controlled and dynamic environment. *Tissue Engineering - Part B: Reviews*, 21(1), 133–156. <https://doi.org/10.1089/ten.teb.2013.0682>

Campana, V., Milano, G., Pagano, E., Barba, M., Cicione, C., Salonna, G., ... Logroscino,

- G. (2014). Bone substitutes in orthopaedic surgery: from basic science to clinical practice. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 25(10), 2445–2461. <https://doi.org/10.1007/s10856-014-5240-2>
- Chae, S. H., Kim, Y. W., Song, I. H., Kim, H. D., & Narisawa, M. (2009). Porosity control of porous silicon carbide ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(13), 2867–2872. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.027>
- Chen, C. Y., Lin, C. I., & Chen, S. H. (2000). Kinetics of synthesis of silicon carbide by carbothermal reduction of silicon dioxide. *British Ceramic Transactions*, 99(2), 57–62. <https://doi.org/10.1179/bct.2000.99.2.57>
- Choudhary, A., Pratihari, S. K., & Behera, S. K. (2019). Single step processing of polymer derived macroporous SiOC ceramics with dense struts. *Ceramics International*, 45(6), 8063–8068. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.102>
- Coletti, C., Jaroszeski, M. J., Hoff, A. M., & Sadow, S. E. (2006). Culture of mammalian cells on single crystal SiC substrates. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 950, 46–51. <https://doi.org/10.1557/proc-0950-d04-22>
- Darus, F., Isa, R. M., Mamat, N., & Jaafar, M. (2018). Techniques for fabrication and construction of three-dimensional bioceramic scaffolds: Effect on pores size, porosity and compressive strength. *Ceramics International*, 44(15), 18400–18407. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.056>
- Dawson, J. I., & Oreffo, R. O. C. (2008). Bridging the regeneration gap: Stem cells, biomaterials and clinical translation in bone tissue engineering. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 473(2), 124–131.

<https://doi.org/10.1016/j.abb.2008.03.024>

Díaz-Rodríguez, P., Gómez-Amoza, J. L., & Landin, M. (2015). The synergistic effect of VEGF and biomorphic silicon carbides topography on in vivo angiogenesis and human bone marrow derived mesenchymal stem cell differentiation. *Biomedical Materials (Bristol)*, *10*(4). <https://doi.org/10.1088/1748-6041/10/4/045017>

Discher, D. E., Janmey, P., & Wang, Y. L. (2005). Tissue cells feel and respond to the stiffness of their substrate. *Science*, *310*(5751), 1139–1143. <https://doi.org/10.1126/science.1116995>

Dressler, M., Reinsch, S., Schadrack, R., & Benemann, S. (2009). Burnout behavior of ceramic coated open cell polyurethane (PU) sponges. *Journal of the European Ceramic Society*, *29*(16), 3333–3339. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.07.025>

El-Ghannam, A., Greenier, M., Johnson, M., & Marriott, I. (2020). Synthesis and Characterization of Porous Bioactive SiC Tissue Engineering Scaffold. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36973>

Eom, J. H., Kim, Y. W., & Raju, S. (2013). Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review. *Journal of Asian Ceramic Societies*, *1*(3), 220–242. <https://doi.org/10.1016/j.jascr.2013.07.003>

Estella, J., Echeverría, J. C., Laguna, M., & Garrido, J. J. (2007). Silica xerogels of tailored porosity as support matrix for optical chemical sensors. Simultaneous effect of pH, ethanol:TEOS and water:TEOS molar ratios, and synthesis temperature on gelation time, and textural and structural properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *353*(3), 286–294. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.006>

- Faour, O., Dimitriou, R., Cousins, C. A., & Giannoudis, P. V. (2011). The use of bone graft substitutes in large cancellous voids: Any specific needs? *Injury*, *42*(SUPPL. 2), S87–S90. <https://doi.org/10.1016/j.injury.2011.06.020>
- Fey, T., Betke, U., Rannabauer, S., & Scheffler, M. (2017). Reticulated Replica Ceramic Foams: Processing, Functionalization, and Characterization. *Advanced Engineering Materials*, *19*(10), 1–15. <https://doi.org/10.1002/adem.201700369>
- Filsinger, D. H., & Bourrie, D. B. (1990). Silica to Silicon: Key Carbothermic Reactions and Kinetics. *Journal of the American Ceramic Society*, *73*(6), 1726–1732. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb09820.x>
- Fukushima, M., & Colombo, P. (2012). Silicon carbide-based foams from direct blowing of polycarbosilane. *Journal of the European Ceramic Society*, *32*(2), 503–510. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.09.009>
- Fukushima, M., Nakata, M., Zhou, Y., Ohji, T., & Yoshizawa, Y. ichi. (2010). Fabrication and properties of ultra highly porous silicon carbide by the gelation-freezing method. *Journal of the European Ceramic Society*, *30*(14), 2889–2896. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.03.018>
- Giachello, A., Martinengo, P. C., Tommasini, G., & Popper, P. (1979). Sintering of silicon nitride in a powder bed. *Journal of Materials Science*, *14*(12), 2825–2830. <https://doi.org/10.1007/BF00611461>
- González, P., Serra, J., Liste, S., Chiussi, S., León, B., Pérez-Amor, M., ... Varela-Feria, F. M. (2003). New biomorphic SiC ceramics coated with bioactive glass for biomedical applications. *Biomaterials*, *24*(26), 4827–4832. <https://doi.org/10.1016/S0142->

9612(03)00405-8

Gruskin, E., Doll, B. A., Futrell, F. W., Schmitz, J. P., & Hollinger, J. O. (2012).

Demineralized bone matrix in bone repair: History and use. *Advanced Drug Delivery Reviews*, *64*(12), 1063–1077. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.06.008>

Hu, Y., Chung, Y. J., & Mackenzie, J. D. (1993). Gelation kinetics of an organically modified

silicate. *Journal of Materials Science*, *28*(24), 6549–6554. <https://doi.org/10.1007/BF00356392>

Hung, K. C., Wu, T. L., Xu, J. W., & Wu, J. H. (2019). Preparation of biomorphic porous

SiC ceramics from bamboo by combining sol-gel impregnation and carbothermal reduction. *Polymers*, *11*(9). <https://doi.org/10.3390/polym11091442>

Jana, P., Zera, E., & Sorarù, G. D. (2017). Processing of preceramic polymer to low density

silicon carbide foam. *Materials and Design*, *116*, 278–286. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.12.010>

Jang, Y. S., Jank, M., Maier, V., Durst, K., Travitzky, N., & Zollfrank, C. (2010). SiC ceramic

micropatterns from polycarbosilanes. *Journal of the European Ceramic Society*, *30*(13), 2773–2779. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.019>

Karageorgiou, V., & Kaplan, D. (2005). Porosity of 3D biomaterial scaffolds and

osteogenesis. *Biomaterials*, *26*(27), 5474–5491. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.02.002>

Kim, Y. W., Eom, J. H., Wang, C., & Park, C. B. (2008). Processing of porous silicon carbide

ceramics from carbon-filled polysiloxane by extrusion and carbothermal reduction. *Journal of the American Ceramic Society*, *91*(4), 1361–1364.

<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02280.x>

Kotani, M., Nishiyabu, K., Matsuzaki, S., & Tanaka, S. (2011). Processing of polymer-derived porous SiC body using allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) and PMMA microbeads. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 119(1391), 563–569. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.119.563>

López-Álvarez, M., De Carlos, A., González, P., Serra, J., & León, B. (2010). Cytocompatibility of bio-inspired silicon carbide ceramics. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 95(1), 177–183. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31700>

López-Álvarez, M., Rodríguez-Valencia, C., Serra, J., & González, P. (2013). Bio-inspired ceramics: Promising scaffolds for bone tissue engineering. *Procedia Engineering*, 59, 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.05.093>

Luo, Y., Wu, C., Lode, A., & Gelinsky, M. (2013). Hierarchical mesoporous bioactive glass/alginate composite scaffolds fabricated by three-dimensional plotting for bone tissue engineering. *Biofabrication*, 5(1). <https://doi.org/10.1088/1758-5082/5/1/015005>

Manocha, L. M., Basak, A., Manocha, S., & Darji, A. (2011). Morphological studies on CNT reinforced SiC/SiOC composites. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 13(1–2), 41–47.

Manocha, S., Darji, A., & Manocha, L. M. (2011). *Formation of Silicon Carbide Whiskers from Organic Precursors Via Sol-Gel Method*. 13, 27–33.

Max, J. J., & Chapados, C. (2001). Sucrose hydrates in aqueous solution by IR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(47), 10681–10688.

<https://doi.org/10.1021/jp012809j>

Mendoza, M. E. (2012). *FTIR aplicada durante la deshidratación osmótica de mango Ataulfo (Magnífera indica L.)*. 25(1), 8–13.

Mistry, A. S., & Mikos, A. G. (2005). Tissue engineering strategies for bone regeneration. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 94, 1–22.  
<https://doi.org/10.1007/b99997>

Mouazer, R., Mullens, S., Thijs, I., Luvten, J., & Buekenhoudt, A. (2005). Silicon carbide foams by polyurethane replica technique. *Advanced Engineering Materials*, 7(12), 1124–1128. <https://doi.org/10.1002/adem.200500163>

Navarro, M., Aparicio, C., Charles-Harris, M., Ginebra, M. P., Engel, E., & Planell, J. A. (2006). Development of a biodegradable composite scaffold for bone tissue engineering: Physicochemical, topographical, mechanical, degradation, and biological properties. *Advances in Polymer Science*, 200(1), 209–231.  
[https://doi.org/10.1007/12\\_068](https://doi.org/10.1007/12_068)

Navarro, M., Michiardi, A., Castaño, O., & Planell, J. A. (2008). Biomaterials in orthopaedics. *Journal of the Royal Society Interface*, 5(27), 1137–1158.  
<https://doi.org/10.1098/rsif.2008.0151>

Negita, K. (1986). Effective Sintering Aids for Silicon Carbide Ceramics: Reactivities of Silicon Carbide with Various Additives. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(12), C-308-C-310. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07398.x>

Pilliar, R. M., Filiaggi, M. J., Wells, J. D., Grynepas, M. D., & Kandel, R. A. (2001). Porous calcium polyphosphate scaffolds for bone substitute applications - In vitro

- characterization. *Biomaterials*, 22(9), 963–972. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00261-1](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00261-1)
- Popova, A. N. (2017). Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction. *Coke and Chemistry*, 60(9), 361–365. <https://doi.org/10.3103/S1068364X17090058>
- Qian, J., Wang, J., & Jin, Z. (2004). Preparation of biomorphic SiC ceramic by carbothermal reduction of oak wood charcoal. *Materials Science and Engineering A*, 371(1–2), 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.11.051>
- Rosas Mendoza, M. E., & Fernández Muñoz, J. L. (2012). FTIR aplicada durante la deshidratación osmótica de mango Ataulfo (*Magnífera indica* L.). *Superficies y Vacío*, 25(1), 8–13.
- Schmidt, W. R., Doremus, R. H., Interrante, L. V., Trout, T. K., Marchetti, P. S., & Maciel, G. E. (1991). Pyrolysis Chemistry of an Organometallic Precursor to Silicon Carbide. *Chemistry of Materials*, 3(2), 257–267. <https://doi.org/10.1021/cm00014a011>
- Serra, T., Planell, J. A., & Navarro, M. (2013). High-resolution PLA-based composite scaffolds via 3-D printing technology. *Acta Biomaterialia*, 9(3), 5521–5530. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.10.041>
- Shcherban, N., Filonenko, S., Sergiienko, S., Yaremov, P., Skoryk, M., Ilyin, V., & Murzin, D. (2018). Morphological features of porous silicon carbide obtained via a carbothermal method. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 15(1), 36–41. <https://doi.org/10.1111/ijac.12757>
- Sobral, J. M., Caridade, S. G., Sousa, R. A., Mano, J. F., & Reis, R. L. (2011). Three-dimensional plotted scaffolds with controlled pore size gradients: Effect of scaffold

- geometry on mechanical performance and cell seeding efficiency. *Acta Biomaterialia*, 7(3), 1009–1018. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.11.003>
- Terán- Acuña, N. T., & Córdoba-tuta, E. (2020). *Reticulated Vitreous Carbon Foams from Sucrose : Promising Materials for Bone Tissue Engineering Applications*. 28(10), 888–895. <https://doi.org/10.1007/s13233-020-8128-7>
- Thavornnyutikarn, B., Chantarapanich, N., Sitthiseripratip, K., Thouas, G. A., & Chen, Q. (2014). Bone tissue engineering scaffolding: computer-aided scaffolding techniques. In *Progress in Biomaterials* (Vol. 3). <https://doi.org/10.1007/s40204-014-0026-7>
- Thuoc, D. Van, My, D. N., Loan, T. T., & Sudesh, K. (2019). ur na l P Jo. *International Journal of Biological Macromolecules*, e00509. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.09.063>
- Van Zandvoort, I., Wang, Y., Rasrendra, C. B., Van Eck, E. R. H., Bruijninx, P. C. A., Heeres, H. J., & Weckhuysen, B. M. (2013). Formation, molecular structure, and morphology of humins in biomass conversion: Influence of feedstock and processing conditions. *ChemSusChem*, 6(9), 1745–1758. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300332>
- Vix-Guterl, C., & Ehrburger, P. (1997). Effect of the properties of a carbon substrate on its reaction with silica for silicon carbide formation. *Carbon*, 35(10–11), 1587–1592. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00117-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00117-6)
- Vogli, E., Sieber, H., & Greil, P. (2002). Biomorphic SiC-ceramic prepared by Si-vapor phase infiltration of wood. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(14–15), 2663–2668. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00131-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00131-0)
- Wang, K., Wang, H., & Cheng, Y. B. (2010). Synthesis of nanostructured silicon carbide

- spheres from mesoporous C-SiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Chemical Communications*, 46(2), 303–305. <https://doi.org/10.1039/b912326a>
- Willie, B. M., Yang, X., Kelly, N. H., Merkow, J., Gagne, S., Ware, R., ... Bostrom, M. P. G. (2010). Osseointegration into a novel titanium foam implant in the distal femur of a rabbit. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 92(2), 479–488. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31541>
- Woodard, J. R., Hilldore, A. J., Lan, S. K., Park, C. J., Morgan, A. W., Eurell, J. A. C., ... Wagoner Johnson, A. J. (2007). The mechanical properties and osteoconductivity of hydroxyapatite bone scaffolds with multi-scale porosity. *Biomaterials*, 28(1), 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.08.021>
- Wu, L., Lin, L., & Qin, Y. X. (2015). Enhancement of cell ingrowth, proliferation, and early differentiation in a three-dimensional silicon carbide scaffold using low-intensity pulsed ultrasound. In *Tissue Engineering - Part A* (Vol. 21). <https://doi.org/10.1089/ten.tea.2013.0597>
- Yang, J., Xu, W., He, C., Huang, Y., Zhang, Z., Wang, Y., ... Shu, D. (2018). One-step synthesis of silicon carbide foams supported hierarchical porous sludge-derived activated carbon as efficient odor gas adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.056>
- Yao, X., Tan, S., Huang, Z., & Jiang, D. (2006). Effect of recoating slurry viscosity on the properties of reticulated porous silicon carbide ceramics. *Ceramics International*, 32(2), 137–142. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.01.008>
- Yoon, B. H., Park, C. S., Kim, H. E., & Koh, Y. H. (2007). In situ synthesis of porous silicon

carbide (SiC) ceramics decorated with SiC nanowires. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(12), 3759–3766. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02037.x>

Zhang, X. F., Yang, Q., & De Jonghe, L. C. (2003). Microstructure development in hot-pressed silicon carbide: Effects of aluminum, boron, and carbon additives. *Acta Materialia*, 51(13), 3849–3860. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00209-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00209-X)

Zhu, X., Jiang, D., & Tan, S. (2002). Preparation of silicon carbide reticulated porous ceramics. *Materials Science and Engineering A*, 323(1–2), 232–238. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01352-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01352-1)