

**Estudio de la aplicación del método de obtención de madera ópticamente transparente para las
maderas de balsa y pauche**

Alexis Emir Llorente Martínez

Iván Javier Soledad Pinilla

Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director

Ramiro Martínez Rey

Ph.D. en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2017

Tabla de contenido

Introducción	10
1. Marco teórico	12
1.1. Madera	12
1.1.1. Celulosa	12
1.1.2. Hemicelulosa	12
1.1.3. Componentes Extraños.....	13
1.2. Lignina.....	13
1.2.1. Extracción de lignina.....	15
1.2.2. Pulpa Kraft.....	16
1.2.3. Pulpa Sulfito.....	16
1.2.4. Proceso de Soda.....	17
1.2.5. Organosolv.....	18
1.3. Clasificación de la madera.....	20
1.4. Estudios recientes sobre la madera transparente	20
2. Metodología	24
2.1. Reactivos y materiales	24
2.2. Pretratamiento.....	24
2.3. Proceso de deslignificación	25
2.4. Blanqueo con peróxido de hidrógeno.....	25
2.5. Preparación de la resina epóxica	26

MADERA ÓPTICAMENTE TRANSPARENTE

2.6.	Infiltración de la resina en vacío y fabricación de la madera transparente.....	27
2.7.	Proceso para la obtención de madera ópticamente transparente a partir de madera pauche o arboloco.....	28
2.8.	Caracterización y mediciones	28
3.	Resultados	30
3.1.	Deslignificación.....	30
3.2.	Blanqueo químico.....	32
3.3.	Infiltración del polímero	34
3.4.	Caracterización	35
3.5.	Propiedades ópticas	36
3.6.	Propiedades mecánicas	37
4.	Conclusiones	38
5.	Recomendaciones	40
	Referencias bibliográficas	41

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Estructura de la celulosa.....	14
<i>Figura 2.</i> Unidades de monómeros que conforman la lignina.....	15
<i>Figura 3.</i> Modelo esquemático de la estructura de la lignina y sus principales enlaces.....	16
<i>Figura 4.</i> Esquema gráfico del proceso de obtención de madera ópticamente transparente.....	29
<i>Figura 5.</i> Muestra de madera después de la deslignificación.....	31
<i>Figura 6.</i> Cambio de coloración de la solución de deslignificación a medida que avanza el tiempo.....	32
<i>Figura 7.</i> UV-visible de transmitancia óptica de madera balsa blanqueada variando la concentración de la solución de blanqueo con peróxido de hidrógeno (0,5 M – 4 M) en un rango de longitudes de onda de 300 nm a 1000 nm.....	34
<i>Figura 8.</i> Madera blanqueada en solución 3.5 M de peróxido de hidrógeno con transmitancia del 50%; b) Degradación de la madera en solución 4 M.....	35

MADERA ÓPTICAMENTE TRANSPARENTE

Figura 9. Efecto del tiempo, cantidad de ciclos y presión de vacío en la infiltración de la resina epóxica a la madera balsa luego del tratamiento con peróxido de hidrógeno.....36

Figura 10. a) SEM de la porosidad de la superficie de la madera balsa sin tratar. b) SEM de un poro de la madera balsa sin tratamiento. c) SEM madera balsa ópticamente transparente.....36

Figura 11. UV-visible de transmitancia óptica en la madera de balsa y pauche antes y después del tratamiento en un rango de longitudes de onda de 300 nm a 1000 nm.....37

Figura 12. a) Madera balsa ópticamente transparente con 71% de transmitancia, espesor de 3 mm; b) Madera pauche ópticamente transparente con 88% de transmitancia, espesor de 3 mm.....38

LISTA DE TABLAS

	Pág.
<i>Tabla 1.</i> Características de los distintos tipos de ligninas.....	20
<i>Tabla 2.</i> Porcentaje de los diferentes monolignoles presentes en la lignina para varios tipos de plantas.....	21

Introducción

El calentamiento global ha causado una variabilidad en los patrones del clima a nivel mundial provocando un aumento de la temperatura de la atmósfera terrestre. Por ello, es fundamental la consideración del aislamiento térmico en sitios que tienen estaciones. Actualmente, el vidrio es el aislante utilizado en la construcción de edificaciones, que a pesar de utilizar con éxito la luz solar para proporcionar la iluminación interior, representan grandes pérdidas de energía en invierno, y lo contrario en el verano, esto lo convierte en un material ineficiente para aislar correctamente en las construcciones.

Por su parte, la madera es un material con excelentes propiedades mecánicas, térmicas, estructurales y decorativas (Zhu et al., 2016). Estas se pueden clasificar de acuerdo a sus propiedades mecánicas en maderas blandas y duras, donde su principal diferencia está en la mesoestructura: estructura interna con poros grandes para las blandas y poros pequeños para las duras. La composición química de la madera va a estar definida de acuerdo al clima, ubicación geográfica, condiciones del suelo y la parte del árbol de donde se extrae (Raíz, tronco o rama) (Russel y Richard, 1984). La madera se conforma principalmente por tres componentes: celulosa y hemicelulosa (65% - 75%), lignina (18% - 35%) y materiales orgánicos e inorgánicos (4% - 10%) (Russel y Richard, 1984).

Así, la celulosa y la hemicelulosa son ópticamente incoloras (Zhu et al., 2016), la lignina se encuentra en las paredes celulares de la planta proporcionando rigidez, y también es la causante de la tonalidad de la madera (Li et al., 2016).

MADERA ÓPTICAMENTE TRANSPARENTE

Para el caso de los países que presentan un clima tropical, la madera transparente por ser un material con propiedades excelentes permite adaptarse a múltiples usos. Con un buen desempeño estructural, su funcionalidad estará más enfocada a sus ventajas decorativas. La madera es un material que desde hace mucho tiempo se ha usado en la construcción y que hoy en día es usado para la decoración de interiores ya que da un toque muy cálido y natural, que resulta duradero y fácil de mantener. Gracias a los avances tecnológicos, actualmente la madera se puede colocar en lugares donde antes no se podía, debido a los factores de humedad y diferencias de temperatura, esto le da la posibilidad a la madera transparente de ser usado en estos determinados lugares. Además en un mundo en donde la arquitectura moderna se basa principalmente en el uso del vidrio, sustituir estos materiales con madera transparente biodegradable podría revolucionar los conceptos de diseño además de ofrecer posibilidades para que arquitectos e ingenieros lo usen como un material de construcción más ecológico (Sjöström, 1993).

El objetivo del presente trabajo es estudiar la posibilidad de procesar la madera de balsa y pauche para lograr la transparencia óptica, y que estas maderas transparentes sean una alternativa del vidrio en la industria de la construcción (Li et al., 2016). por lo tanto, la madera será sometida a tres procesos: deslignificación, usando una disolución de NaOH (2,5 mol/L) y Na₂SO₃ (0,4 mol/L); posteriormente un blanqueo químico en una solución de H₂O₂ variando la concentración (0,5 – 3,5 mol/L). Estos dos procesos serán diluidos en agua destilada a una temperatura de 100°C; finalmente, se llevará a cabo la infiltración de una resina epóxica bajo vacío a las muestras de madera previamente tratadas. Se medirá la transmitancia a las muestras tratadas con H₂O₂ a distintas concentraciones y después de la infiltración con resina epóxica. Los resultados de transmitancia tendrán como punto de referencia el vidrio.

1. Marco teórico

1.1. Madera

La madera es un material anisotrópico con propiedades y características que dependen no sólo de su composición sino de su constitución, de la manera en que están colocados u orientados los diversos elementos que la forman. Está compuesta por tres grupos de macromoléculas que conforman la pared celular: celulosa y hemicelulosa (65% - 75%), y la lignina (18% - 35%), también presentan mínimas cantidades de materiales extraños, como extractos orgánicos y minerales inorgánicos (4% - 10%). En general, la madera tiene una composición elemental de aproximadamente 50% de carbono (C), 6% de hidrógeno (H), 44% de oxígeno (O) y algunos iones metálicos (Pettersen, 1984). Los carbohidratos presentes en la madera están compuestos por celulosa y hemicelulosa. La porción de celulosa oscila entre un 40% - 50% del peso de la madera seca y la hemicelulosa entre un 25% - 35% (Pettersen, 1984).

1.1.1. Celulosa. La celulosa se forma por la unión de moléculas de β -glucosa mediante enlaces β -1,4-O-glucosídico. Es una hexosa que por hidrólisis da glucosa. La celulosa es una larga cadena polimérica de peso molecular variable, con fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$, con un valor mínimo de $n= 200$ (Fonseca, 2006).

1.1.2. Hemicelulosa. La hemicelulosa se ha definido como la porción de celulosa que puede ser extraída de la madera con álcalis diluidos, calientes o fríos, e hidroliza en ácidos o componentes del azúcar utilizando ácidos diluidos. Es una sustancia amorfa compuesta de

polisacáridos tales como manosa, galactosa, arabinosa, xilosa, ácidos urónicos y, en algunos casos, ramnosa (Fonseca, 2006).

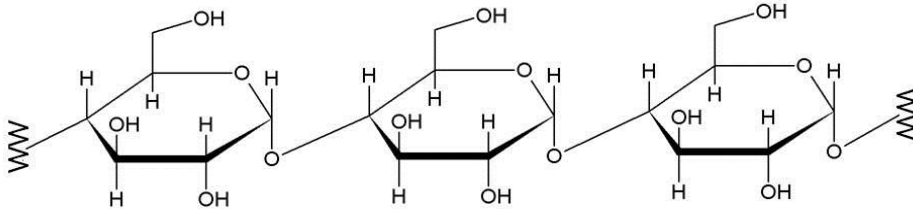


Figura 1. Estructura de la celulosa.

1.1.3. Componentes Extraños. Los componentes extraños en madera son las sustancias distintas de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina. No contribuyen a la estructura de la pared celular, y la mayoría son solubles en disolventes neutros (Pettersen, 1984). Estos pueden ser el extractivo y las cenizas. El extractivo soluble en disolventes neutros constituye entre (4 - 10%) del peso seco de la madera normal de especies que crecen en climas templados, además contribuyen a las propiedades de la madera tales como color, olor, y resistencia de la descomposición. La ceniza es el residuo inorgánico que queda después de la ignición a alta temperatura. Por lo general, es menos del 1% de madera procedente de zonas templadas. Es ligeramente más alto en madera de climas tropicales (Pettersen, 1984).

1.2. Lignina

El botánico suizo A.P. Candolle (1778-1841) utilizó el término "lignina" (derivado del latín *lignum* = madera) por primera vez. Posteriormente en 1865 Schulze y col. utilizaron el término para describir la parte disuelta de madera cuando se trata con ácido nítrico. En la década de 1960 con el desarrollo de herramientas de análisis bioquímico y química orgánica, se acumuló mayor cantidad de información de interés con respecto a este biopolímero. Desde entonces, la

investigación sobre lignina ha crecido a un ritmo acelerado, llamando así la atención predominantemente de las industrias papeleras (Chavez y Domine, 2013).

La lignina es el segundo biopolímero más abundante después de la celulosa y la mayor fuente de grupos aromáticos en la naturaleza. Esta se encuentra en las paredes de las células vegetales y es un componente estructural importante en las plantas leñosas. Las principales funciones de la lignina en las plantas es proporcionar fuerza física, formar redes vasculares que conducen el agua usando interacciones hidrofóbicas y proteger las plantas de microorganismos e insectos. Químicamente, la lignina está compuesta por una red aleatoria de alcoholes fenilpropílicos. Las tres unidades estructurales básicas son los alcoholes cumarílico, coniferílico y sinapílico (Chung y Washburn, 2016).

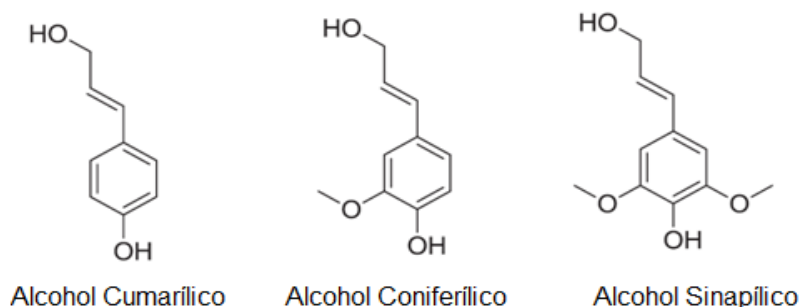


Figura 2. Unidades de monómeros que conforman la lignina.

Debido al acoplamiento aleatorio de estos radicales la lignina adopta estructuras tridimensionales complejas con diversos tipos de funcionalidad. La Figura 3 muestra enlaces C-O como los β -O-4, α -O-4 y 4-O-5 y enlaces C-C como el β -5, 5-5, β -1 y β - β (Koch, 2008; Calvo-Flores y Dobado, 2010). Además, la lignina tiene otros grupos funcionales como el metoxilo, el hidroxilo fenólico y el hidroxilo alifático entre otros (Chung y Washburn, 2016).

La definición estructural de la lignina nunca ha sido tan clara como la de otros polímeros naturales tales como celulosa y proteínas, debido a la complejidad que afecta su aislamiento, su análisis y la caracterización estructural. El problema de una definición precisa para la lignina se asocia con la naturaleza de sus múltiples unidades estructurales, las cuales no suelen repetirse de forma regular, dado que la composición y estructura de la lignina varían dependiendo del origen de la madera y el método de extracción utilizado (Chavez y Domine, 2013).

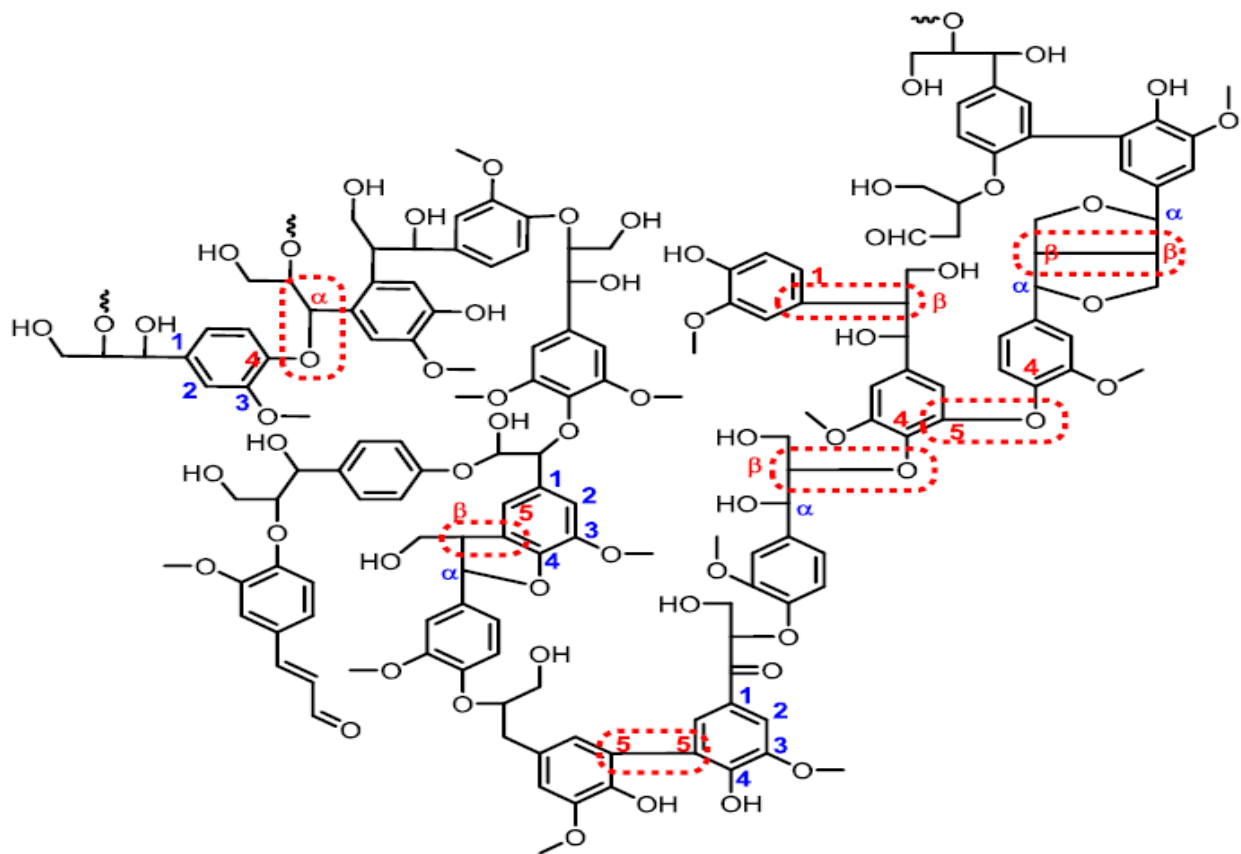


Figura 3. Modelo esquemático de la estructura de la lignina y sus principales enlaces. Nota:

Adaptado de Koch, 2008; Calvo-Flores and Dobado, 2010; Laurichesse and Averous, 2014.

1.2.1. Extracción de lignina. Básicamente la lignina puede ser aislada del material lignocelulósico mediante una variedad de métodos que implican diferentes procesos mecánicos y/o químicos. Estos métodos se pueden agrupar en dos vías principales. El primer grupo incluye

métodos en los que se libera la celulosa y hemicelulosa mediante solubilización, dejando la lignina como residuo insoluble; mientras que el segundo grupo incluye métodos que implican la disolución de la lignina, dejando como residuos insolubles la celulosa y la hemicelulosa, seguido de la recuperación de lignina a partir de la fase líquida.

Los 4 métodos de producción de lignina comercial más comunes son:

1.2.2. Pulpa Kraft. En el proceso kraft, la materia prima se somete a una digestión con una mezcla de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio aproximadamente a 170 °C. Durante la digestión varias reacciones tienen lugar, incluyendo la ruptura de enlaces entre lignina y los carbohidratos, la despolimerización de la lignina, su reacción con iones hidrosulfuro y su recondensación. La despolimerización de lignina mediante el proceso kraft se produce principalmente a través de la ruptura de los enlaces α - y β -aryl éter (C-O).

La solubilidad de la lignina kraft en agua disminuye con el descenso del pH; este principio es utilizado para la separación de la lignina del licor negro. Al reducir el pH también se reduce el grado de ionización de las moléculas favoreciendo la auto-agregación. Dado que otros componentes del licor negro (Por ej. componentes inorgánicos, azúcares y sus productos de degradación) son solubles en agua en un amplio intervalo de pH, la reducción del pH permite la precipitación de la lignina y su recuperación con un contenido relativamente bajo en carbohidratos. Las ligninas kraft industriales no modificadas se caracterizan por un grado relativamente alto de pureza (Chavez y Domine, 2013).

1.2.3. Pulpa Sulfito. En el proceso de obtención de pasta por sulfito, la madera se coloca a digestión a 140-170 °C con una solución acuosa de sulfito o bisulfito de sodio, amonio, magnesio y calcio; el pH de la solución depende del tipo, solubilidad y características de

disociación de la sal utilizada. Durante el proceso de digestión tienen lugar varios procesos químicos, incluyendo la ruptura de los enlaces entre la lignina y los carbohidratos, ruptura de los enlaces C-O que interconectan las unidades de lignina y la sulfonación de las cadenas alifáticas de la lignina. Durante el proceso entre 4-8% por ciento de azufre es incorporado a las moléculas de lignina, la mayor parte en forma de grupos sulfonato.

Este proceso no es selectivo para la remoción de lignina, el licor resultante contiene hemicelulosa y carbohidratos; por lo que para obtener lignina con mayor grado de pureza debe someterse a posteriores procesos de separación (fermentación alcohólica de los azúcares con posterior destilación, precipitación, degradación química de los azúcares, etc.) (Chavez y Domine, 2013).

1.2.4. Proceso de Soda. Este es el método de extracción más antiguo que utiliza hidróxido de sodio como reactivo químico y ahora es utilizado para procesar material no maderero (Chung y Washburn, 2016). En el proceso de fabricación de pasta tipo soda la materia prima fibrosa se digiere con una solución acuosa de hidróxido de sodio. Dado que estas fibras tienen una estructura relativamente accesible y más bajo contenido de lignina, la temperatura para la fabricación de pasta puede ser 160 °C o menor. Hay muchas similitudes entre la fabricación de pasta tipo soda y la pasta tipo kraft, especialmente reacciones tales como la ruptura de enlaces entre la lignina y los carbohidratos, la despolimerización de la lignina y su recondensación (Chavez y Domine, 2013).

La recuperación de la lignina tipo soda se basa en la precipitación con ácido y el ajuste de otras variables del proceso. El pH es reducido con un ácido mineral hasta formar una suspensión

de lignina, la que posteriormente es filtrada, lavada y secada; hasta producir lignina en polvo con una elevada pureza y un porcentaje de humedad menor al 5% (Chavez y Domine, 2013).

1.2.5. Organosolv. La lignina tipo organosolv es obtenida a partir del licor generado en el proceso de obtención de pulpa de madera mediante disolventes orgánicos (pulpa de tipo Organosolv). En este caso, la lignina es precipitada en medio acuoso luego de haber evaporado los disolventes orgánicos que comúnmente suelen ser alcoholes de bajo peso molecular (metanol o etanol). El proceso de deslignificación con disolventes orgánicos puede catalizarse en medio básico o ácido, aunque puede también llevarse a cabo en ausencia de catalizadores, pero requiere de temperaturas más elevadas. El mecanismo de deslignificación en medio básico procede vía ruptura de los enlaces éter tipo β -O-4, mientras que el proceso en medio ácido procede por la ruptura de los enlaces éter tipo α -O-4. Las ligninas de tipo Organosolv contienen cantidades de hemicelulosa entre 0,9-4,3%, bajas cantidades de polisacáridos (azúcares) 4,5-5,3% y sus pesos moleculares están en el rango de 3.960 - 4.340 g.mol⁻¹ (Chavez y Domine, 2013).

Tabla 1.

Características de los distintos tipos de ligninas.

Parámetros \ Tipo de Lignina	Lignina Sulfito	Lignina Kraft	Lignina Soda	Lignina Organosolv
Cenizas (%)	4,0 – 8,0	0,5 – 3,0	0,7 – 2,3	1,7
Humedad (%)	5,8	3,0 – 6,0	2,5 – 5,0	7,5
Carbohidratos (%)	–	1,0 – 2,3	1,5 – 3,0	1,0 – 3,0
Soluble en ácido (%)	–	1,0 – 4,9	1,0 – 11	1,9
Nitrógeno (%)	0,02	0,05	0,2 – 1,0	0,0 – 0,3
Azufre (%)	3,5 – 8,0	1,0 – 3,0	0,0	0,0
Masa molecular	1.000 – 50.000 (hasta 150.000)	1.500 – 5.000 (hasta 25.000)	1.000 – 3.000 (hasta 15.000)	500 – 5.000
Método de Separación	Ultrafiltración	Precipitación (cambio de pH) y ultrafiltración	Precipitación (cambio de pH) y ultrafiltración	Extracción con disolventes orgánicos

Nota: Características de los distintos tipos de ligninas comerciales. Adaptada de “Vishtal & Kraslawski”. Challenges of lignins. BioResources; 2011.

Aunque el proceso Kraft para la fabricación de pulpa de celulosa es uno de los más predominantes en el mercado (85% de la producción mundial), la recuperación de lignina tipo kraft para usos químicos no se practica ampliamente en este momento. Por lo tanto, la cantidad recuperada de lignina por kraft en relación con la cantidad recuperada de lignina por sulfito, para uso de productos químicos es más bien pequeña. Sin embargo, el proceso de fabricación de pasta por sulfito comenzó a perder terreno frente a su competidor, el método kraft, proceso que es más versátil al producir pastas más sólidas y además, permite una mejor recuperación de productos (residuos sólidos). Para la fabricación de pasta tipo soda el licor negro no contiene nucleófilos fuertes (tales como sulfuro o hidrosulfuro) que podrían bloquear la condensación de los intermedios de fragmentación. Por lo tanto, la condensación de la lignina puede ser más frecuente en este proceso que en el proceso kraft (Chavez y Domine, 2013).

1.3. Clasificación de la madera

De manera general la madera se puede clasificar de acuerdo a su dureza en maderas blandas y duras. Las maderas duras son aquellas maderas densas que proceden de arboles de hoja caduca, que tienen un crecimiento lento y pueden tardar décadas, e incluso siglos, en alcanzar el grado de madurez suficiente para ser cortadas y utilizadas. Por otro lado, las maderas blandas proceden de árboles pertenecientes al orden de las coníferas y a comparación de las maderas duras son menos densas y más porosas debido a el rápido crecimiento del árbol del cual provienen.

Tabla 2.

Porcentaje de los diferentes monolignoles presentes en la lignina para varios tipos de plantas.

Tipo de planta		Porcentajes		
		Alc. <i>p</i> -cumarílico	Alc. coniferílico	Alc. sinapílico
Gimnospermas	Coníferas (maderas suaves)	<5	>95	0
Angiospermas	Eucotiledoneas (maderas duras)	0-8	25-50	45-75
	Monocotiledoneas (hierbas)	5-35	35-80	20-55

Nota: Porcentaje de los diferentes monolignoles presentes en la lignina para varios tipos de plantas. “Adaptada de Gellerstedt & Henrinksson”; 2008.

1.4. Estudios recientes sobre la madera transparente

La luz presenta cierto comportamiento al pasar a través de un material parcialmente transparente, este se puede dividir en tres etapas: en primer lugar la luz se refleja en la superficie de adentro y de afuera del material, luego hay una parte de la luz que se absorbe, seguido de una parte que es refractada y finalmente la luz que es transmitida. La absorción de la luz va a depender de la coloración del material, para objetos oscuros la absorción será mayor y para objetos claros será menor (Fink, 1992).

MADERA ÓPTICAMENTE TRANSPARENTE

La absorción de la luz sobre la madera va a estar determinada por la cantidad de lignina presente en ella, ya que esta es la encargada de aportarle coloración oscura a la madera (Li et al., 2016). Fink (1992) planteó en 1992 que la madera puede hacerse casi transparente por medio de un blanqueo químico, seguido de una compensación física mediante la inclusión en una matriz con el mismo índice de refracción (aproximadamente $n=1,56$).

Li, Fu, Yu, Yang y Berglund (2016) usando madera de balsa realizaron el blanqueo químico con una solución al 1% en peso de clorito de sodio y usaron como polímero el metacrilato de metilo prepolimerizado infiltrado en la matriz por medio de vacío.

Zhu et al. (2016) obtuvieron madera transparente con dos características distintas: en una la muestra de madera utilizada tenía corte radial (poros perpendiculares a la superficie) y en la otra el corte era longitudinal (poros a lo largo de la superficie). El proceso de deslignificación se hizo con una solución de NaOH (2,5M) y Na₂SO₃ (0,4M) en agua destilada, seguida de un blanqueo químico en H₂O₂ (2,5M). La infiltración del polímero tipo resina epóxica se llevo a cabo por medio de vacío. Al ser sometidas las dos muestras a un mismo proceso el corte radial presentó mejores resultados que el corte longitudinal.

Li et al. (2016) publicó una investigación que demuestra que la madera transparente deja pasar solo un poco menos de luz que el vidrio, pero proporciona un mejor aislamiento térmico, además de dar una iluminación interior uniforme y consistente ya que los canales de la madera dirigen la luz visible directamente a través del material, pero la estructura celulosa que aún permanece hace que esta también rebote generando un efecto llamado neblina.

Li et al. (2016) obtuvieron madera transparente con una transmitancia del 85% y turbidez del 71% para un espesor de 1.2 mm logrando un balance favorable entre transmitancia óptica y

MADERA ÓPTICAMENTE TRANSPARENTE

turbidez convirtiéndose en un material que permite la transferencia de la luz natural al interior de edificaciones manteniendo su privacidad. Sin embargo, estas propiedades se ven afectadas por el espesor de la madera y la fracción de celulosa presente en la muestra. Más adelante Yaddanapudi, Hickerson, Saini y Tiwari, (2016) mostraron una transmitancia óptica del 70% y turbidez del 49% para muestras de madera con espesor de 0,1 mm y 0,7 mm respectivamente usando poli metil metacrilato como polímero

Zhu et al. (2016) consiguieron transmitancias por encima del 90% con muestras de 3 mm de espesor usando una resina epóxica. Posteriormente en su reciente estudio sobre películas transparente con nano fibras alineadas de celulosa, alcanzaron una transmitancia del 90% para longitudes de onda entre los 400–800 nm empleando un relleno de MoS_2 sobre películas de 50 μm de espesor (Zhu et al., 2016)

Gan et al. (2017) fabricaron madera magnética transparente infiltrando una mezcla de poli metil metacrilato con nanopartículas de Fe_3O_4 . La transmitancia para muestras de madera con espesor de 0,5 mm fue de 90,4%. Sin embargo, cuando la concentración de Fe_3O_4 incrementa de 0,1 a 0,5 wt% la transmitancia decrece de 63,8 a 19,5%.

De esta manera nos damos cuenta que es posible realizar madera transparente mediante ciertos procesos químicos; sin embargo en los estudios previos no reportan información detallada que permita conocer los parámetros y las condiciones adecuadas para realizar este tratamiento a la madera. En este trabajo se le hará a la madera tres procesos con el fin de alcanzar su transparencia óptica: deslignificación, usando una disolución de NaOH (2,5 mol/L) y Na_2SO_3 (0,4 mol/L); posteriormente se hará un blanqueo químico que para el balsa será en una solución de H_2O_2 variando la concentración entre (0,5 – 3,5 mol/L) y para el pauche se usara una solución

MADERA ÓPTICAMENTE TRANSPARENTE

de una concentración fija de 3,5 M de H_2O_2 . Finalmente se someterán ambas maderas a una infiltración al vacío con una resina epóxica comercial.

2. Metodología

2.1. Reactivos y materiales

La madera de balsa (*Ochroma pyramidale*) fue adquirida en Balsa de Colombia Ltda, Café Madrid, Bucaramanga, y la madera pauche o Arboloco (*Montanoa Quadrangularis*) fue traída de Zapatoca, Santander. Los reactivos utilizados para eliminar el contenido de lignina de la madera fueron: hidróxido de sodio (NaOH, 99%, Arquilab Ltda), sulfito de sodio (Na₂SO₃, 99%, Arquilab Ltda) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂, 35%, Arquilab Ltda). Para el proceso de infiltración se hace uso de una resina epóxica (Crystal clear epoxy resin; parte A, resina epóxica, parte B, endurecedor con base polimercaptano, East Coast Resin, USA). Los disolventes utilizados fueron IPA (2-propanol, 98%, Arquilab Ltda) y agua destilada (Laboratorio Escuela de Ingeniería Química).

2.2. Pretratamiento

La madera de balsa con una densidad de 250 kg/m³ utilizada en el presente estudio fue cortada de forma radial empleando una sierra sin fin para obtener muestras de 25 mm x 25 mm con un espesor de 3mm, luego se pesó cada una de las muestras con el fin determinar la masa perdida después de la extracción de lignina. Posteriormente los bloques de madera se lavaron con agua destilada en ebullición para eliminar algunas impurezas y luego fueron secadas en un horno a 100 °C durante 10 min antes de la deslignificación.

2.3. Proceso de deslignificación

El proceso de extracción de lignina se llevó a cabo en dos etapas experimentales; deslignificación y blanqueo. La primera etapa consistió en preparar una disolución de NaOH (2,5 mol/L) y Na₂SO₃ (0,4 mol/L) en agua destilada con el fin de disolver parte de la lignina presente en las paredes celulares. Cada bloque de madera se sumergió en un vaso de precipitado con 40 ml de solución extractora.

La temperatura favorece el proceso de extracción de lignina; por esta razón, se utilizó una placa calefactora para calentar la solución a 100 °C. Las muestras permanecieron en la solución extractora y en constante ebullición durante 3 horas. El proceso se repite para 6, 9 y 12 horas. Debido a que el solvente utilizado fue agua destilada, ésta puede evaporarse, ya que la solución se encuentra en constante ebullición. Por lo tanto, se agregó agua destilada de manera intermitente para mantener el volumen original de 40 ml. Como la densidad de las muestras de madera es inferior a la densidad del agua parte de la superficie de los bloques no estaban en contacto con la solución; por consiguiente, fue necesario emplear varillas de policía para sumergir completamente las muestras. Los bloques retirados de la solución de extracción de lignina fueron lavadas en agua destilada en ebullición durante 5 minutos para remover la mayor parte de los productos químicos y preparar las muestras para el proceso de blanqueo.

2.4. Blanqueo con peróxido de hidrógeno

A continuación, se llevó a cabo la segunda etapa de deslignificación. Se preparó una solución blanqueadora de peróxido de hidrógeno (H₂O₂, 35%) diluido en agua destilada y se distribuye en vasos de precipitados de 40 ml al igual que en la primera etapa del proceso. Las pruebas se realizaron variando la concentración de la solución en un rango de 0.5M – 4M y se mantuvieron en constante ebullición a 100 °C, sin agitación, durante 3 horas o hasta desaparecer el color

MADERA ÓPTICAMENTE TRANSPARENTE

marrón presente en los bloques de madera. De la misma forma, se agregó agua destilada intermitentemente a medida que la solución empezaba a evaporarse. Para los bloques de madera que aún preservaban un tono marrón al finalizar el proceso de blanqueo fue necesario sumergir las muestras en solución de H_2O_2 a la misma molaridad con la que se blanqueó inicialmente, pero esta vez a temperatura ambiente durante 24 horas o hasta quedar totalmente incoloras. Cuando desapareció el color marrón, las muestras se retiraron de la solución blanqueadora y se enjuagaron con agua destilada fría. Se recomienda tomar precauciones de seguridad al iniciar la reacción por la alta producción de espuma que conlleva al derramamiento de la solución, salpicaduras y corrosión de la placa calefactora. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la primera etapa de deslignificación, el proceso de blanqueo solo se le realizó a las muestras deslignificadas durante 6 horas.

2.5. Preparación de la resina epóxica

Para la fabricación de la madera transparente se debe infiltrar los bloques de madera previamente deslignificados y deshidratados con un sustituto polimérico para la lignina extraída, resistente a los rayos UV y al deterioro por humedad.

Inicialmente se preparó el polímero sustituto mezclando la resina epóxica con el agente catalizador en un vaso de precipitado; ésta mezcla se hizo en proporción 1 a 2 respectivamente a temperatura ambiente. Cualquier variación de esta relación hará que el epóxido nunca se polimerice completamente o dificultar la infiltración del polímero en la madera. El mezclado es la parte más importante de este procedimiento; dependiendo de la cantidad mezclar durante 3 a 5 minutos continuamente sin hacer movimientos bruscos, debido a que aparecerán burbujas de aire indeseables. Durante la mezcla el epóxido tendrá un color blanco opaco; se debe seguir

mezclando hasta que todos los signos de turbidez y rayas blancas adquirieran un color completamente transparente.

2.6. Infiltración de la resina en vacío y fabricación de la madera transparente

Para la selección de las muestras a infiltrar se tuvo en cuenta la cantidad de lignina extraída y las muestras más incoloras. Antes de la infiltración del polímero las muestras fueron deshidratadas sumergiéndolas en 20 ml de IPA durante 10 minutos. Seguidamente, la infiltración de la resina epóxica líquida en la madera deslignificada se hizo bajo vacío con la ayuda de un sistema compuesto por un desecador de 300mm, placa de porcelana (vidrio borosilicato 3.3, SIMAX con válvula para conexión de vacío), un vacuómetro de conexión vertical de 2.5" y una bomba de vacío de membrana. La cantidad de vacío que se aplica, así como el tiempo de infiltración al vacío son variables críticas para obtener una madera transparente, pues una presión excesiva causa un colapso en la estructura interna de la madera y una presión insuficiente tienen como consecuencia la pérdida de la forma original de la muestra o una infiltración incompleta. La madera se sumerge en la solución de resina epóxica por 2 horas con 4 repeticiones a 25 inHg de presión. Durante los primeros 10 minutos la solución se desgasificó para liberar completamente el aire que está presente en los poros de la madera. Una vez que la solución junto con la madera se estabiliza (no hay presencia de generación de burbujas) la cámara de vacío se desconecta de la bomba y es sellada con la válvula. Seguidamente, el vacío se mantuvo durante 30 minutos y se observa una disminución en el nivel de la solución debido a la infiltración del polímero; pasado este tiempo, se liberó el vacío para permitir que la resina llenara la estructura de madera por presión atmosférica. La infiltración al vacío se repitió tres veces más para garantizar que el polímero se infiltrara completamente. Por último, el bloque de madera polimerizado se retiró de la cámara de vacío. A continuación, se procedió con el proceso de curado o endurecimiento del

MADERA ÓPTICAMENTE TRANSPARENTE

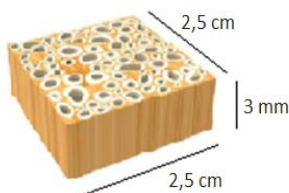
polímero durante 12 horas en un horno a 40 °C; un aumento en la temperatura acelera el endurecimiento de las muestras pero afecta la tonalidad de las mismas. Finalmente, la muestra de madera polimerizada se retira del horno y se deja en reposo a temperatura ambiente hasta que la resina se solidifique completamente.

2.7. Proceso para la obtención de madera ópticamente transparente a partir de madera pauche o arboloco

El mismo tratamiento que se le hizo a la madera balso se repitió para la madera pauche. Las condiciones de tratamiento se establecieron a partir de los mejores resultados obtenidos en el balso, a excepción del blanqueo químico que se realizó a una concentración fija de H_2O_2 3,5 M.

1. Muestra de madera

Madera de balso con corte radial perpendicular a la dirección de crecimiento de la madera.



2. Deslignificación

Se sumergieron las muestras en una solución con NaOH 2,5M y Na_2SO_3 0,4M a 100 °C durante 6 horas para disolver la lignina de la pared celular.



3. Lavado

Se limpian las muestras con agua destilada a 100°C durante 5 minutos para remover los reactivos.



4. Blanqueo químico

Las muestras se sumergieron en una solución de H_2O_2 3,5M a 100°C durante 3 horas.



5. Infiltración del polímero en vacío

Finalmente se realiza la infiltración de la resina epóxica mediante 4 ciclos de vacío de 30 minutos cada uno a 25 inHg.



Cámara de vacío

6. Madera ópticamente transparente

La muestra presenta mejores propiedades mecánicas que la natural con una alta transparencia (transmitancia >70%).



Figura 4. Esquema gráfico del proceso de obtención de madera ópticamente transparente.

2.8. Caracterización y mediciones

Las mediciones de transmitancia se realizaron usando el espectrofotómetro SPECORD 210 PLUS UV / VIS en un rango de longitud de onda de 390 nm a 850 nm. Para mediciones de

MADERA ÓPTICAMENTE TRANSPARENTE

transmitancia de muestras sólidas es necesario utilizar una esfera de integración (“Manual de manejo,” 2016) Las muestras se colocaron delante del puerto de entrada de la esfera y se midió la cantidad de luz transmitida.

La morfología de la madera natural, deslignificada e infiltrada con el polímero se caracterizaron con un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 650 FEG ambiental (ESEM) con un detector BSED de electrones retrodispersados en modo de alto vacío. Inicialmente todas las muestras fueron recubiertas con nanopartículas de oro antes de la caracterización SEM, ya que la madera no es un material conductor; este procedimiento se hizo con un metalizador/evaporador QUORUM Q150R ES con bomba rotatoria de vacío.

3. Resultados

3.1. Deslignificación

Las muestras de madera al ser sumergidas en la solución de deslignificación (NaOH y Na_2SO_3) inmediatamente no presentan ningún tipo de cambio en su coloración. Al alcanzar una temperatura de 100°C la solución toma una coloración naranja oscura que se va intensificando a medida que avanza el tiempo debido a la lignina que se disuelve en la solución como se observa en la figura 6. La cantidad de la lignina presente en la muestra se disuelve en su mayoría en la primera hora (Zhu et al., 2016). Al pasar las primeras 3 horas se ha retirado la mayor parte de la lignina, sin embargo, para garantizar una mejor extracción de lignina el proceso se dejó hasta las 6 horas donde la solución presentó cambios considerables en la coloración.



Figura 5. Muestra de madera después de la deslignificación.

Las muestras que se sometieron a 9 y 12 horas no presentaron cambios significativos en la coloración con respecto a las de 6 horas, por lo tanto no se tuvieron en cuenta y se escogió un tiempo óptimo de deslignificación de 6 horas (ver figura 5). El análisis de la coloración anteriormente descrito se hizo de forma cualitativa.

MADERA ÓPTICAMENTE TRANSPARENTE

Existen 2 factores que dificultan la extracción de la lignina de la madera. El primer factor es el grosor de la madera, porque será más difícil la extracción de la lignina en la parte interna de la muestra y el segundo es la forma en la que se cortó la muestra, ya que puede ser un corte longitudinal si se realiza a lo largo del tronco del árbol o radial si es cortado de manera transversal, para el caso de el corte radial los poros estarán de manera perpendicular a la superficie de la muestra y va permitir una mejor extracción de lignina, mientras que en el longitudinal los poros estarán de forma paralela a la superficie de la muestra y se dificultará la extracción de lignina (Zhu et al., 2016).

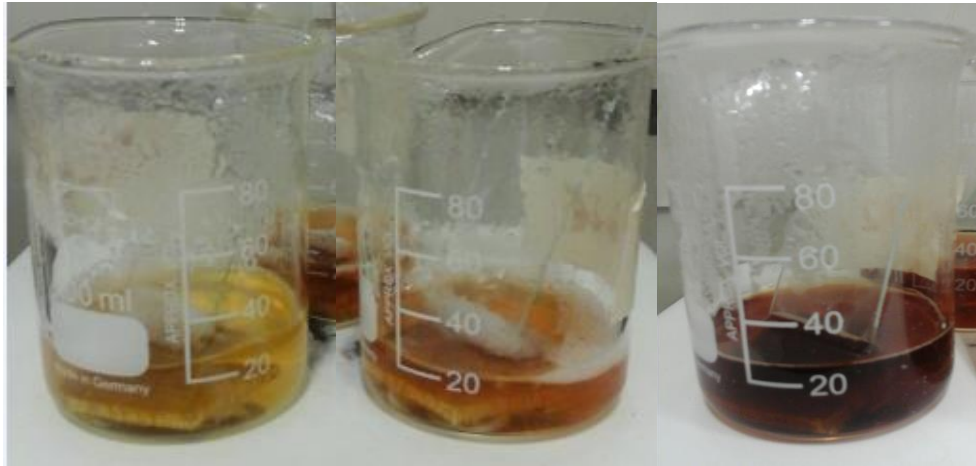


Figura 6. Cambio de coloración de la solución de deslignificación a medida que avanza el tiempo.

La anisotropía de la madera dificultó el análisis de los resultados, ya que se obtienen coloraciones distintas en cada solución así se sometían al mismo proceso bajo las mismas condiciones.

3.2. Blanqueo químico

Al ser el H_2O_2 un reactivo fuerte para la madera, las muestras se degradaron en un tiempo mayor de 3 horas cuando estaban en solución a $100^\circ C$. Por lo tanto se eligió un tiempo de blanqueo químico de 3 horas para evitar efectos no deseados.

En este estudio las muestras fueron analizadas de acuerdo a la coloración que estas presentaban. Para concentraciones más altas (2,5M – 4M) de solución de H_2O_2 las muestras perdían el color marrón más rápido y presentaron mejores resultados ópticos, ya que al cabo de 3 horas las muestras quedaban incoloras permitiendo parcialmente el paso de la luz. Mientras que a bajas concentraciones (0,5M – 2M) las muestras preservaban un color amarillo haciendo necesario mantener las muestras en solución de H_2O_2 a temperatura ambiente hasta quedar incoloras. Luego de este tratamiento las muestras quedaron con una estructura más porosa y débil.

La figura 7 muestra el resultado de las mediciones UV-visible de transmitancia óptica para las muestras de madera balsa con un espesor de 3 mm variando la concentración de la solución de blanqueo con peróxido de hidrógeno (0,5 M – 4 M) en un rango de longitudes de onda de 300 nm a 1000 nm. Se puede observar que el porcentaje de transmitancia es directamente proporcional a un aumento de la concentración de la solución blanqueadora, describiendo una tendencia logarítmica similar entre cada una de las tomas.

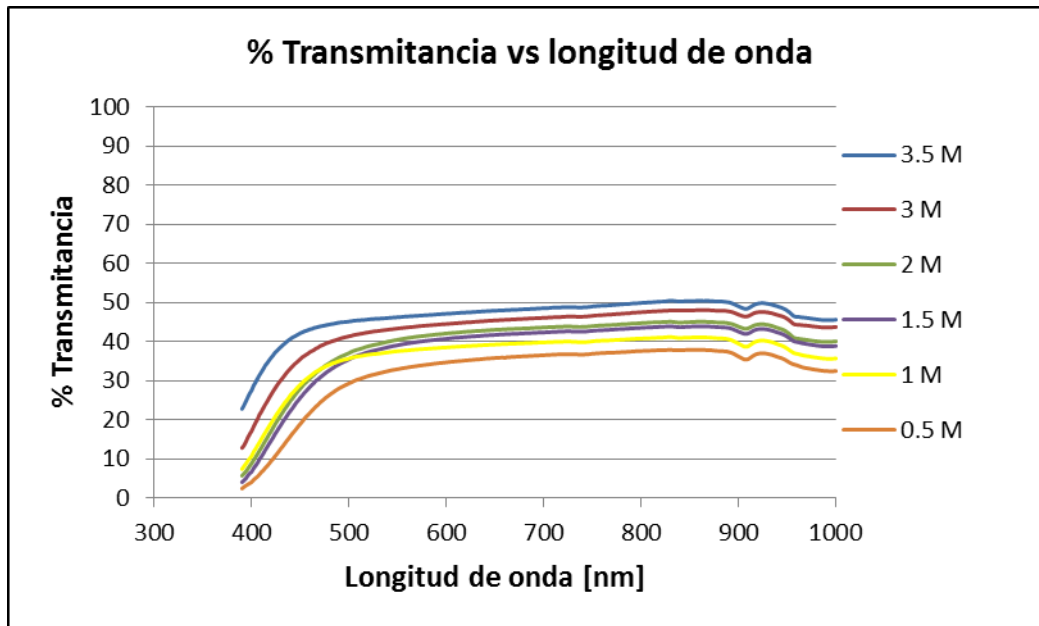


Figura 7. UV-visible de transmitancia óptica de madera balsa blanqueada variando la concentración de la solución de blanqueo con peróxido de hidrógeno (0,5 M – 4 M) en un rango de longitudes de onda de 300 nm a 1000 nm.

Todas las muestras permiten el paso de la luz a una longitud de onda de 390 nm con un 3% de transmisión a una molaridad de 0,5 y del 22% para muestras 3.5 M, siendo ésta última la mejor concentración para el tratamiento de la madera llegando a reportar 50% de transmitancia por encima de 800 nm (ver figura 8, a). Se podría decir que al aumentar la concentración de la solución se favorecería la transmisión de la luz, pero no se pudo evidenciar, ya que al tratar la madera balsa con una solución 4 M de peróxido, la madera se degrada en pequeños pedazos tal como se puede ver en la figura 8 b.

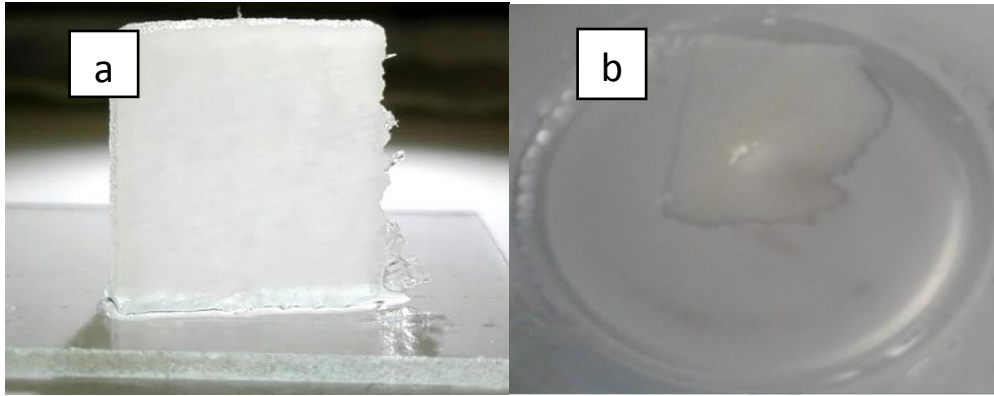


Figura 8. a) Madera blanqueada en solución 3.5 M de peróxido de hidrógeno con transmitancia del 50%; b) Degradación de la madera en solución 4 M.

3.3. Infiltración del polímero

La presión óptima de infiltración de la resina epóxica fue de 25 inHg aplicando 4 ciclos de vacío con una duración de 30 minutos cada uno. Se evidenció que estas condiciones de vacío son variables críticas en la fabricación de la madera transparente, pues una presión superior a 25 inHg por más de 4 ciclos causó agrietamiento y deformación en la estructura interna de la madera (ver figura 9, a); sin embargo, cuando las pruebas se realizan a bajas presiones y por un corto periodo de tiempo ocurre una infiltración imparcial del polímero y la madera se seca como se puede observar en la figura 9, b. No obstante, llevar el proceso por más de 2 horas o un tiempo indefinido bajo las condiciones óptimas de presión favorece la inmersión completa, pero esto tiene un efecto secundario, ya que la resina se polimeriza con presencia de burbujas de aire (ver figura 9, c).



Figura 9. Efecto del tiempo, cantidad de ciclos y presión de vacío en la infiltración de la resina epóxica a la madera balsa luego del tratamiento con peróxido de hidrógeno.

3.4. Caracterización

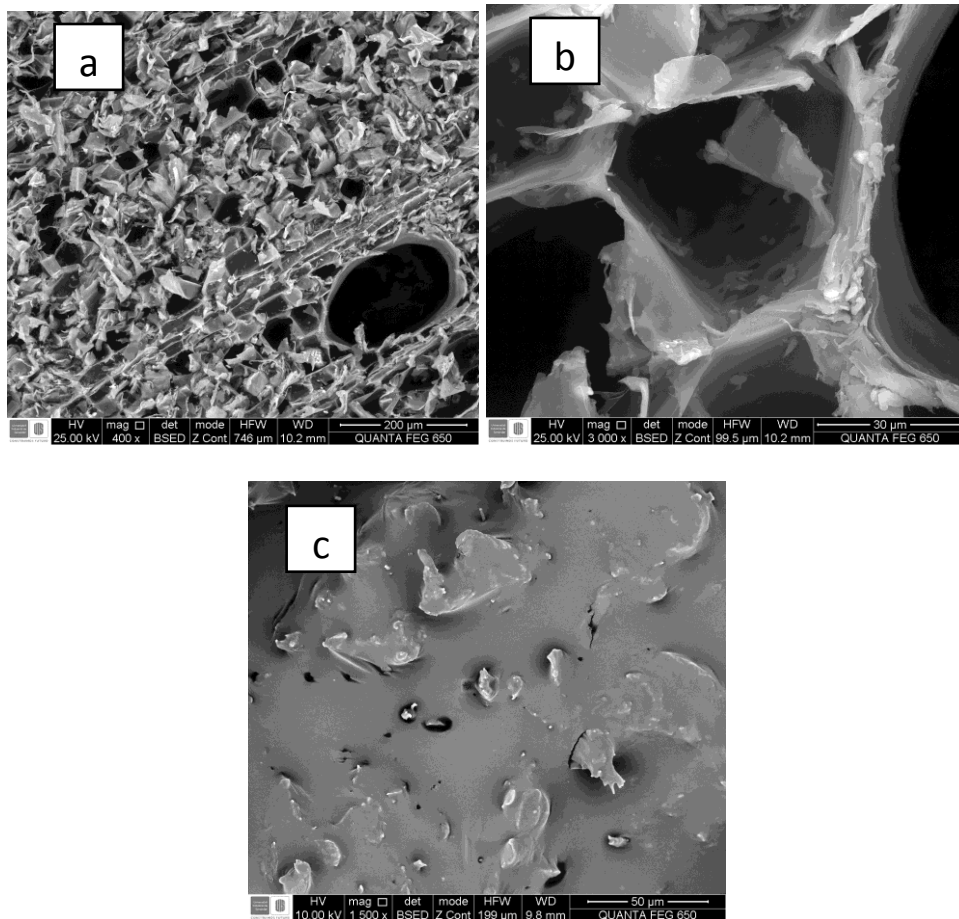


Figura 10. a) SEM de la porosidad de la superficie de la madera balsa sin tratar. b) SEM de un poro de la madera balsa sin tratamiento. c) SEM madera balsa ópticamente transparente.

La figura 10 muestra las imágenes de la microscopia electrónica de barrido de la madera balsa sin tratamiento y con la resina epóxica. En la figura 10 b se evidencia la presencia de la lignina entre las paredes de los poros; además por ser una madera blanda se observa una alta porosidad en su estructura 10 a, así mismo, al ser anisotrópica los poros no están distribuidos simétricamente y presentan distintos tamaños. Luego de la infiltración con resina epóxica se observa que el polímero ha recubierto la estructura interna y externa de la madera como se ve en la figura 10 c.

3.5. Propiedades ópticas

La figura 11 muestra las medidas de transmitancia óptica de la madera transparente con balsa y pauche después del proceso de infiltración al vacío con resina epóxica y de la madera sin ningún tipo de tratamiento respectivamente. Se obtuvo una transmitancia máxima de aproximadamente el 71% por encima de 900 nm en el caso del balsa. Para el pauche se observa una transmitancia mayor al 80% a partir de los 500 nm alcanzando un punto máximo de transmitancia del 88%.

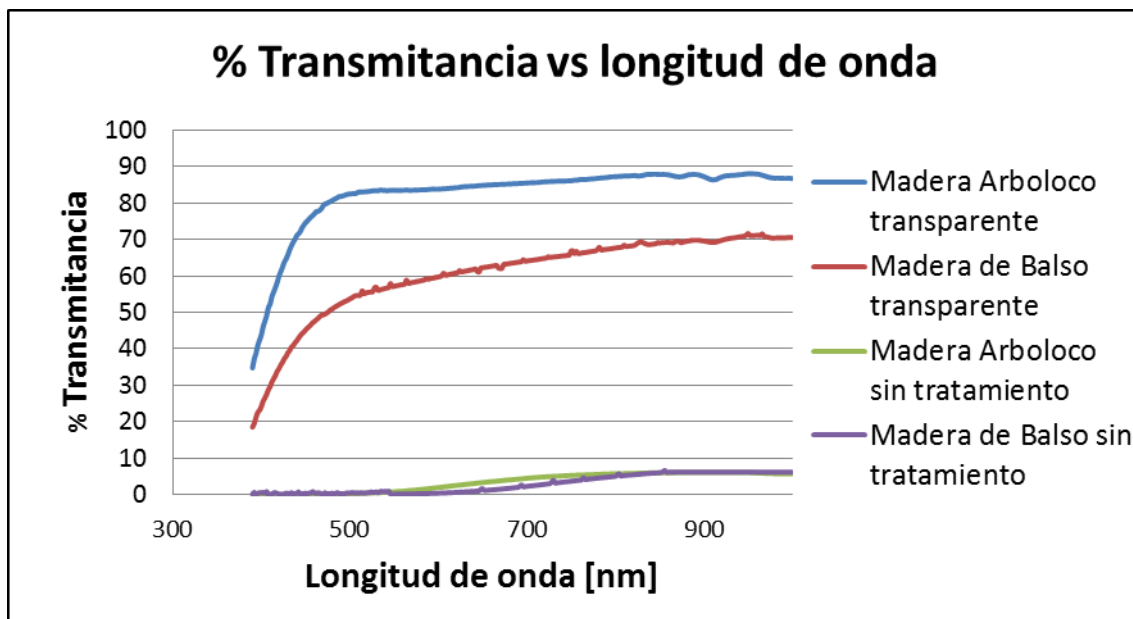


Figura 11. UV-visible de transmitancia óptica en la madera de balsa y pauche antes y después del tratamiento en un rango de longitudes de onda de 300 nm a 1000 nm.

Por otro lado, se puede ver que la madera de balsa y pauche sin tratamiento alguno exhiben una transmitancia casi del 0%. Esto se debe a la presencia de celulosa, lignina y hemicelulosa que absorben la mayor parte de la luz (Karlinasari, Sabed, Wistara, Purwanto, 2014). y solo hay un cambio de 6% de transmisión para longitudes de onda superiores a 800 nm. Los resultados finales para la madera de balsa y pauche transparente se observan en la figura 12.

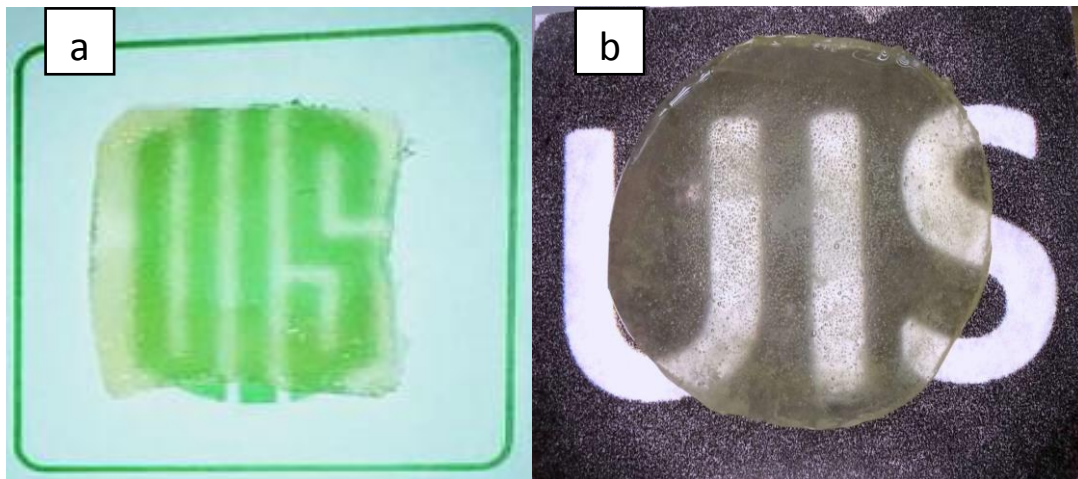


Figura 12. a) Madera balsa ópticamente transparente con 71% de transmitancia, espesor de 3 mm; b) Madera pauche ópticamente transparente con 88% de transmitancia, espesor de 3 mm.

3.6. Propiedades mecánicas

Se pudo observar que las muestras de madera transparente son más resistentes que la madera sin tratar. Cuando esta madera transparente se manipuló manualmente se pudo evidenciar que presentaba mayor resistencia a la fractura que la madera natural, de la misma forma se pudo observar que la madera transparente era más resistente a las deformaciones por esfuerzos normales que las presentadas por la madera natural. Sin embargo, no podemos reportar valores numéricos de estas propiedades mecánicas por que no se pudieron hacer las probetas con las medidas específicas para utilizar los equipos adecuados y realizar dichas mediciones.

4. Conclusiones

En la deslignificación encontramos que tiempos de tratamientos mayores a 6 horas no presentaban mejoras en el proceso de extracción de lignina de la madera balsa.

El blanqueo es un paso determinante en el proceso de deslignificación porque está directamente relacionado con el porcentaje de transmitancia de la madera transparente. A medida que aumenta la concentración de H_2O_2 , la transmitancia presenta mejores resultados para longitudes de onda determinados.

No se recomienda tratamientos de blanqueo por encima de concentraciones 4 M porque la madera se degrada rápidamente.

La proporción de mezclado de la resina epóxica junto con el endurecedor es un factor crítico. La relación debe ser exacta, cualquier variación tendrá efectos no deseables en el proceso de infiltración o en el curado de la madera transparente. No todos los mecanismos de polimerización se producen de la misma forma; por lo tanto, el uso de otros tipos de polímeros requiere de un estudio previo que permita determinar las condiciones óptimas para favorecer la fabricación de la madera transparente.

El tiempo, la cantidad de ciclos y la presión de vacío en la infiltración de la resina epóxica genera resultados indeseados en la madera cuando el procedimiento se lleva a cabo fuera de los parámetros reportados en este trabajo.

MADERA ÓPTICAMENTE TRANSPARENTE

Las maderas pauche y balsa transparentes presentan mejores propiedades ópticas respecto a la madera sin tratar. Para el caso del pauche la transmitancia máxima fue del 88% mientras que la del balsa del 71%. Teniendo en cuenta que la transparencia es el objeto de estudio más importante, podemos concluir que la madera pauche transparente podría ser una mejor alternativa para futuras aplicaciones.

5. Recomendaciones

Se debe hacer una investigación más exhaustiva en el tipo de polímero transparente que se vaya a usar y en la infiltración del mismo.

Se recomienda usar distintos tipos de madera preferiblemente blandas para llevar a cabo este proceso.

Analizar el comportamiento de la madera cuando se usen grosores más pequeños teniendo en cuenta que las concentraciones de las soluciones juegan un papel importante.

Estudiar las condiciones de presión y temperatura a las cuales se debe llevar a cabo el tratamiento de la madera y de esta manera optimizar el proceso.

Referencias bibliográficas

Chávez-Sifontes, M. y Domine, M. (2013). *Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial*. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia.

Chung, H. and Washburn, N. (2016). Extraction and Types of Lignin. *Lignin in Polymer Composites*, 2(1), 13-25.

Fink, S. (1992). Transparent Wood – A New Approach in the Functional Study of Wood Structure. *Holzforschung*, 46(5), 403-408.

Fonseca, M. (2006). *Determinación de la composición química de la madera de pino candelillo (Pinus maximinoi H. E. Moore) procedente de la finca río frío, Tactic, Alta Verapaz*. (tesis de pregrado). Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala.

Gan, W., Gao, L., Xiao, S., Zhang, W., Zhan, X. and Li, J. (2017). Transparent magnetic wood composites based on immobilizing Fe₃O₄ nanoparticles into a delignified Wood template. *Journal of Materials Science*, 52(6), 3321-3329.

Karlinasari, L., Sabed, M., Wistara, I. and Purwanto, Y. (2014). Near Infrared (NIR) Spectroscopy for Estimating the Chemical Composition of (Acacia Mangium Willd.) Wood. *Journal of Indian Academy of Wood Science*, 11(2), 162-167.

Li, T., Zhu, M., Yang, Z., Song, J., Dai, j., Yao, Y., Pastel, G., Yang, B. and Hu, L. (2016). Wood Composite as an Energy Efficient Building Material: Guided Sunlight Transmittance and Effective Thermal Insulation. *Advanced Energy Materials*, 6(22), 1-7.

Li, Y., Fu, Q., Yu, S., Yang, M. and Berglund, L. (2016). Optically Transparent Wood from a Nanoporous Cellulosic Template: Combining Functional and Structural Performance. *Biomacromolecules*, 17(4), 1358-1364

Manual de manejo. SPECORD PLUS. UV VIS Spectrophotometer. (2016). Analytikjena.

Pettersen, R. (1984). The Chemical Composition of Wood. *Advances in Chemistry*, 207(2), 57-126.

Russel, A. and Richard, L.G. (1984). Formation and Structure of Wood. *Advances in Chemistry*, 207(1), 3-56.

Sjöström, E. (1993). *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. San Diego, USA: Academic Press.

Yaddanapudi, H., Hickerson, N., Saini, S. and Tiwari, A. (2016). Fabrication and characterization of transparent wood for next generation smart building applications. *Vacuum*, 30(1), 1-6.

Zhu, M., Song, J., Li, T., Gong, A., Wang, Y., Dai, J., Yao, Y., Luo, W., Henderson, D. and Hu, L. (2016). Highly Anisotropic, Highly Transparent Wood Composites. *Advanced Materials*, 28(26), 5181-5187.

Zhu, M., Wang, Y., Zhu, S., Xu, L., Jia, C., Dai, J., Song, J., Yao, Y., Wang, Y., Li Y., Henderson, D., Luo, W., Li, H., Minus, M., Li, T. and Hu L. (2017). Anisotropic, Transparent Films With Aligned Cellulose Nanofibers. *Advanced Materials*, 29(21), 1-8.

BIBLIOGRAFÍA

Askeland, D. (1998), *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, México, International Thomson.

Byrne, C. and Nagle, D. (1997), Carbonization of wood for advanced materials applications. *Carbon*, 35(2), 259-266.

Crawley, D.B., Hand, J.W., Kummert, M., Griffith, B.T. (2008), Contrasting the capabilities of building energy performance simulation programs. *Build. Environ*, 43, 661-673.

Fang, Z., Zhu, H., Bao, W., Preston, C., Liu, Z., Dai, J., Li, Y. and Hu, L. (2014), Highly transparent paper with tunable haze for green electronics. *Energy Environ. Sci*, 7, 3313-3319.

Hansen, J., Ruedy, R., Sato, M. and Lo, K. (2010), Global surface temperature change. *Rev. Geophys*, 48(1), 4004.

Mansur, E.T., Mendelsohn, R. and Morrison, W. (2008), Climate change adaptation: A study of fuel choice and consumption in the US energy sector. *J. Environ. Econ. Manag*, 55, 175-193.

Okahisa, Y., Yoshida, A., Miyaguchi, S. and Yano, H. (2009), Optically transparent woodcellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic lightemitting diode displays, *Compos. Sci.Technol*, 69, 1958-1961.

Ortiz, J. and Pout, C. (2008), A review on buildings energy consumption information. *Energy Build*, 40(1), 394-398.

Shen, J., Zhou, J. and Vazquez, O. (2000), Experimental study of optical scattering and fiber orientation determination of softwood and hardwood with different surface finishes. *Appl. Spectrosc*, 54, 1793-1804.

Vermeer, M. and Stefan, R. (2009), Global sea level linked to global temperature. *Proc. Natl.Acad. Sci*, 106, 21527-21532.

Zhu, H., Fang, Z., Preston, C., Li, Y. and Hu, L. (2014), Transparent paper: fabrications, properties, and device applications. *Energy Environ. Sci*. 7, 269-287.

Zhu, M., Song, J., Li, T., Gong, A., Wang, Y., Dai, J., Yao, Y., Luo, W., Henderson, D. and Hu, L. (2016), Highly Anisotropic, highly transparent wood composites. *Adv. Mater*, 28, 5181-5187.