

Il contegno della lamella mediana nel trattamento dei legni per semi-cellulosa (*)

A sèguito del crescente bisogno mondiale di cellulosa, che rende ogni giorno più stretta la già feconda collaborazione dei chimici del legno e della cellulosa con i tecnici forestali (*), si è manifestata di recente l'opportunità di approfondire meglio le attuali conoscenze sulla natura e sul contegno della lamella mediana, data la notevolissima importanza che essa riveste nei tessuti legnosi da un duplice punto di vista: dal lato istologico, per la connessione delle singole fibre nei tessuti, dal lato tecnologico nei riguardi della produzione di semi-cellulosa, come si consegue industrialmente appunto con l'eliminazione, totale o parziale, della lamella mediana.

Un'ampia testimonianza dell'interesse destato da tale questione la si ha infatti nei numerosi contributi sperimentali apportati ad essa nell'uno e nell'altro degli indirizzi testè accennati; tuttavia, non si può ancor dire, che ogni punto della complessa questione sia definitivamente chiarito. A parte le difficoltà, davvero considerevoli, che offre lo studio della composizione chimica della lamella mediana, essendo tutt'altro che agevole isolare questo materiale in forma pura dagli altri componenti della membrana cellulare, è certo, che un motivo almeno di confusione nei dati della letteratura è da riferirsi al fatto di una terminologia impropria, non essendosi sempre tenute ben distinte nel loro studio, come si doveva, la sostanza intercellulare vera e propria, che agglutina le fibre, dalle membrane primarie ad essa adiacenti.

Pertanto, ad evitare simile confusione, che fa apparire contraddittori non pochi dati della letteratura, si adotta oggi una terminologia più corretta, facendosi distinzione fra *lamella mediana genuina*, la vera e propria sostanza intercellulare, interposta fra due membrane primarie adiacenti, e *lamella mediana composta*, la quale comprende la sostanza intercellulare (lamella mediana genuina) e le membrane primarie ad essa adiacenti delle cellule contigue (*). Con tutto ciò, poichè sotto molti rispetti la sostanza intercellulare (lamella mediana genuina) e le membrane primarie ad essa adiacenti si comportano come un sol tutto, non deve sorprendere il fatto, che le conoscenze sulla composizione chimica della lamella mediana genuina siano tuttora relativamente scarse, e non tutte attendibili.

(*) Rapporto al XII Congresso dell'Unione Internazionale degli Istituti di ricerche forestali. (Oxford, luglio 1956).

I MODERNI PROCEDIMENTI AL SOLFITO DI SODIO PER LA FABBRICAZIONE DI SEMI-CELLULOSE

Una delle ragioni per le quali la ricerca scientifica sulla lamella mediana non è stata abbastanza approfondita potrebbe vedersi, secondo un recente rilievo di H. W. GERTZ (*), in ciò, che, nel trattamento chimico e meccanico dei legni diretto alla produzione di cellulosa (al bisolfito, o al solfito) o di semi-cellulosa (al solfito neutro), tutta quanta la sostanza intercellulare, o la più gran parte almeno, va perduta. Eppure, proprio questo fatto avrebbe dovuto richiamare la maggiore attenzione dei ricercatori, tanto degli istologi, quanto, e soprattutto, dei tecnologi; giacchè, se è appunto l'eliminazione della sostanza intercellulare che fa così gran giuoco in ogni procedimento industriale diretto alla produzione di fibre, da una più approfondita conoscenza, possibilmente esatta, dei fattori che influenzano quella eliminazione, si sarebbe potuto attendere nel riguardo tecnologico qualche notevole vantaggio.

Soprattutto interessante, da tale punto di vista, appariva perciò un esame critico dei procedimenti al solfito neutro di sodio come si applicano oggidì nella grande industria americana ai legni di latifoglie per la fabbricazione di semi-cellulose su vastissima scala.

Trattasi, com'è noto, di due diversi procedimenti, i quali, tuttavia, nella loro parte sostanziale, si identificano: il procedimento « Chemi-ground-wood », sviluppato nell'Istituto statunitense di Syracuse, nel quale il trattamento al solfito (in soluzione alcalina per carbonato di sodio) si applica *au bois en rondins*, ed il procedimento N.S.S.C. (« Neutral Sulfit Semi Chemical »), nel quale lo stesso trattamento con la soluzione di solfito (anch'essa alcalina per bicarbonato di sodio), si applica invece *au bois en copeaux*.

In entrambi i casi, i rendimenti di semi-cellulosa oscillano dentro limiti relativamente larghi: essi possono, cioè, elevarsi ad un massimo di 80-85%, come abbassarsi fino ad un minimo di 65-60%, secondo che alla *fase di rigonfiamento*, con cui s'inizia in entrambi i casi l'alterazione del tessuto legnoso, segua un'eliminazione soltanto parziale della sostanza intercellulare, oppure la totale dissoluzione di questa.

E poichè rendimenti dell'ordine di 90-85% si conseguono altresì con procedimenti più semplici, indipendenti dall'impiego del solfito, e cioè, per semplice vaporizzazione del legno sotto pressione (secondo MASON, o secondo ASPLUND (**)), i tre tipi di procedimenti per la fabbricazione industriale di semi-cellulose, dal punto di vista dei rendimenti di prodotti, possono disporsi in una serie decrescente; una serie, cioè, nella quale dai processi Mason e Asplund al processo *mécano-chimique sur rondins*, e da questo al processo *mécano-chimique sur copeaux*, essi vanno a decrescere, appunto in rapporto con l'eliminazione parziale o totale della sostanza intercellulare.

Orbene, considerando un po' da vicino tale eliminazione, sembra cosa la più naturale supporre, che la trasformazione del tessuto legnoso in quella congerie di fibre elementari, esente da fasci fibrosi, che caratterizzerà i migliori prodotti, sia il risultato finale di un processo che decorre in due o più fasi: e precisamente, dalla

cenata fase iniziale di *ringonfiamento della sostanza intercellulare* si passa a fasi successive, in cui possono essere più o meno inoltrati i processi di *dissoluzione della sostanza intercellulare rigonfiata*.

Ma, mentre nella semplice vaporizzazione del legno tale dissoluzione è contenuta in limiti molto modesti, essa si intensifica invece, in grado maggiore o minore, allorchè si interviene con l'impiego del solfito: in tal caso, in rapporto con le condizioni — più o meno blande, o più o meno energiche — del trattamento, essa può arrestarsi a dati limiti, oppure procedere oltre, fino alla completa scomparsa della sostanza intercellulare.

LA LAMELLA MEDIANA GENUINA E' SOSTANZIALMENTE FATTA DI EMICELLULOSE

Mentre sulla gradualità della disintegrazione del tessuto legnoso nelle fasi testè accennate non può sorgere dubbio di sorta, rimane invece aperta la questione sul concetto che ci si debba formare del processo medesimo di disintegrazione, dato che questo dipende evidentemente da quel contegno della lamella mediana che è inerente alla natura di essa.

La veduta fino ad oggi espressa circa la disintegrazione del tessuto legnoso nel trattamento dei diversi legni col solfito di sodio in soluzione alcalina (pH iniziale intorno a 8,0-8,5), e, a quanto sembra, generalmente accettata, postula il rammollimento del tessuto — specialmente quello che si verifica nell'intervallo di temperatura 160-180° — come dovuto alla natura termoplastica della lignina della lamella mediana. Tuttavia, anche a prescindere da ciò, che una natura simile non è dimostrata per la lignina nativa, bensì solo per la lignina più o meno degradata come si ottiene dai diversi legni in uno o un altro dei processi impiegati per la fabbricazione della cellulosa, sorge la questione pregiudiziale, se la sostanza intercellulare è realmente fatta di lignina, o possiede invece tutt'altra composizione. Infatti, quando si ci riferisca alla lamella mediana genuina, e non già alla lamella mediana composta, non si vede con quale fondamento si possa sostenere la presunta natura di lignina. Con simile presunzione si verrebbe infatti ad ammettere nei legni due differenti sorta di lignina, con caratteri chimici sostanzialmente diversi: la lignina asportabile dal solfito neutro alla temperatura di 150-160°, e la lignina che, dopo la cottura del legno a tale temperatura, rimane ancora imm-desinata nelle fibre, in quantità tutt'altro che insignificante.

Vero è, che da qualche autore si è attribuita alla liscivia solfitica una specificità di azione sulla lignina, affermandosi, p. es., che nella cottura del pioppo a 170° « no substances other than lignin are removed » (?); ma, nondimeno, in netto contrasto con tale affermazione, sta il fatto, più volte ben constatato da altri autori (?), che, per una resa in semi-cellulosa intorno a 75%, i prodotti hanno in cifra tonda « the same lignin content as the original wood, about 16,5% in the case of aspen » (?). E, recentissimamente, STOCKMANN e LAGERGREN (?), in cotture con solfito sodico neutro

alla temperatura di 150°, hanno ottenuto con un resa di 76% un prodotto il quale contiene ancora ben 15,9% di lignina.

Se tanta lignina rimane dunque nella semi-cellulosa, quanta all'incirca ne era contenuta nel legno di partenza, deve senz'altro concludersi, che nel tessuto legnoso non è già la lignina in qualità di sostanza intercellulare che fa da cemento per le fibre legnose, ma che tale funzione è spiegata invece da tutt'altre sostanze, che nulla propriamente han da fare con la lignina; quelle sostanze, precisamente, di cui da molto tempo già è ben dimostrata la costante presenza in tutti i legni di latifoglie, e cioè, tanto le *sostanze pectiche inalterate*, quanto i singoli componenti di questi complessi polisaccaridi, *xilano, mannano, acidi uronici*.

E un'altra considerazione può ancora farsi al riguardo: se con la cottura solfitica di un legno si riesce ad eliminare da esso ben 24-25% dei suoi costituenti, che per la massima parte non sono lignina (giacchè nel prodotto rimane circa 16% di lignina), che cosa saranno stati i costituenti eliminati dalla cottura alcalino-solfitica, se non delle emicellulose nel senso più largo di questa parola?

Notoriamente, se un fatto del tutto specifico caratterizza la composizione dei legni di latifoglie, differenziandola nettamente da quella dei legni di conifere, esso è certo costituito dall'altissima percentuale di emicellulose, specialmente di pentosani; e così, per non parlare del faggio e limitarsi solo a considerare il pioppo per gli opportuni raffronti, giova ricordare, che nel legno di pioppo, al secco atmosferico, il contenuto totale di pentosani si aggira intorno a 22-23% (*), mentre ammonta solo a 17% il contenuto di lignina (**). Orbene, se da un legno simile la cottura alcalino-solfitica produce, con una perdita di peso di 24-25% una semi-cellulosa che contiene ancora 16% di lignina, dov'è la presunta specificità della liscivia solfitica per la lignina? dove l'eliminazione di una presunta « lignina termoplastica »?

La disintegrazione del tessuto legnoso si è potuta produrre unicamente per la dissoluzione delle sostanze pectiche ed emicellulosiche che agglutinavano le fibre, e se una minima parte del contenuto di lignina della membrana primaria si è potuto eliminare, ciò sarà evidentemente da attribuirsi solo al fatto, che negli ultimi stadii del processo (specialmente nel *procédé mécano-chimique* applicato al *bois en rondins*) all'interno dei *rondins* il pH, che in partenza era stato tamponato al valore di 8,5-9, si trova abbassato a 3,5-4, tuttochè i *rondins* stessi siano circondati da liscivia con pH 8,5 (**); ma, allora, l'acidità organica (acetica e formica), agendo sul solfito neutro, avrà generato un'equivalente quantità di bisolfito, e questo avrà potuto agire allora nel vero senso di una « delignificazione ».

LA DISINTEGRAZIONE DEL TESSUTO LEGNOSO E' UN PROCESSO DI NATURA COLLOIDALE

Accertata così la vera natura della lamella mediana genuina, come costituita sostanzialmente da emicellulose, la disintegrazione del tessuto legnoso nella cottura dei legni al solfito appare senz'altro in una luce ben diversa da quella in cui si è vista

finora; e precisamente, essa appare sotto il profilo di processo prevalentemente fisico, di natura colloidale; giacchè, tanto alle pectine quanto alle emicellulose è da molto tempo già riconosciuta concordemente da tutti gli autori la natura di colloidali, di sostanze, cioè, che, in presenza d'acqua, son capaci di dar luogo a soluzioni colloidali.

Dalle ben note ricerche sperimentali di ENAJCA in materia di pectine risulta, infatti, che questi complessi polisaccaridi possono estrarsi dal materiale delle membrane, senza notevole degradazione, anche per semplice trattamento, sia pure prolungato, con acqua bollente (12). E così pare, da recentissime ricerche di K. FREDENBERG (13) è risultato, che il legno di spruce si scioglie parzialmente in acqua sopra 100°, e, se viene s fibrato con acqua, si scioglie parzialmente formando una soluzione colloidale; da tali soluzioni, o dai loro residui, i solventi organici non estraggono punto lignina.

Infine, un fatto estremamente significativo nei riguardi del quesito in discussione è ancora questo: che l'attenuazione più o meno notevole della resistenza del tessuto legnoso, per effetto di temperature più o meno elevate, si può constatare soltanto quando il materiale assoggettato all'azione di tali temperature si sia trovato in presenza di acqua, o, per lo meno, allo stato umido. Da un recente, approfondito studio di STONE (14), sulle proprietà meccaniche della lamella mediana e sull'aspetto dinamico della disintegrazione del legno, è risultato infatti, che nel legno di *Betula lutea* l'attenuazione della resistenza per effetto del riscaldamento, a 100° circa, è trascurabile se il legno in questione è stato riscaldato in olio, allo stato secco, mentre alla stessa temperatura, ed anche al disotto, la resistenza decresce notevolmente nel legno che sia stato invece sperimentato in un sistema acquoso, allo stato di saturazione con acqua. Detta attenuazione non può quindi interpretarsi come effetto della temperatura su di una sostanza termoplastica, effetto che dovrebbe prodursi anche in seno ad olio, ma solo come conseguenza del rammollimento della sostanza che agglutina le fibre, rammollimento che appare senz'altro dovuto all'intervento dell'acqua.

Adunque, se per le considerazioni fin qui svolte, non è da parlare di « delignificazione », ma solo di eliminazione della sostanza intercellulare per intervento dell'acqua, il processo di disintegrazione del tessuto legnoso — più o meno inoltrato in funzione della temperatura e di eventuali altri fattori concomitanti — non può venire altrimenti interpretato se non come processo tipicamente colloidale; un processo in cui delle sostanze di natura colloidale (di quella natura, cioè, che concordemente si riconosce alla emicellulose) vanno incontro, in grado maggiore o minore, alla « reversione », passando dallo stato di idrogeli allo stato di idrosoli. E tale trasformazione, sostanzialmente fisica, avviene in realtà a quel modo che è tipico per i geli, attraversando, cioè, una fase intermedia di rigonfiamento, che si evolve più o meno celermente, fino a concludersi con un processo di piena « peptizzazione ». Il rigonfiamento cagionato da taluni liquidi è infatti la proprietà più caratteristica delle sostanze colloidali, e costituisce, nella loro evoluzione, la fase che precede la reversione dei geli.

LA PEPTIZZAZIONE DELLA SOSTANZA INTERCELLULARE
ALLA DIPENDENZA DA FATTORI ESSENZIALMENTE FISICI

Orbene, quando al processo al solfito neutro si riconosca la natura di processo essenzialmente fisico (quale è appunto la « peptizzazione » di ogni colloide organico), in cui dei veri e propri fatti chimici, per es. idrolitici, non abbiano, semmai, che una parte subordinata, il processo medesimo dovrà soprattutto ritenersi alla dipendenza da fattori essenzialmente fisici: temperatura, pressione, natura e concentrazione del liquido di rigonfiamento, durata d'azione dei singoli fattori, abbreviazione di tale durata da parte di sostanze capaci di influire sulla velocità di reazione.

Mentre l'inesatta interpretazione data finora al processo che si svolge nel trattamento dei legni al solfito neutro, facendo dipendere la disintegrazione del tessuto legnoso da un'ipotetica lignina termoplastica (che in realtà non è presente nella lamella mediana genuina), non poteva in alcun modo contribuire ad un progresso tecnico nella fabbricazione industriale delle semi-cellulose, la nuova veduta, secondo la quale la disintegrazione del tessuto legnoso va considerata come « peptizzazione » dei geli emi-cellulosici della lamella mediana genuina, può invece suggerire alla tecnologia delle norme capaci di far conseguire risultati di notevole interesse per l'economia della produzione.

Per avere una più concreta idea di tale portata, basta richiamarsi a quelle ben note condizioni alle quali è subordinato il *processo di reversione dei geli*, e cioè, ai diversi fattori, che, o governano da sé soli tale processo, o vi hanno, per lo meno, la più grande influenza.

Così, ad es., è chiaro che, trattandosi di colloidi, allorché sia in presenza un sufficiente contenuto di acqua, la temperatura debba rappresentare un importante fattore per i rapporti tra stato di gelo e stato di solo; e precisamente, l'idrogelo sarà stabile al disotto di un determinato limite di temperatura, mentre a più elevata temperatura avverrà la reversione di esso, la peptizzazione. D'altro canto, poichè la peptizzazione — che per i colloidi è sinonimo di dissoluzione — è sempre preceduta da uno stato di rigonfiamento dovuto all'assorbimento d'acqua da parte del gelo, si comprende altresì come essa peptizzazione possa venire accelerata, oltreché dalla temperatura, da ogni altro fattore il quale favorisca il processo di rigonfiamento: così, nella cosiddetta « serie liotropica » di HOFMEISTER, il solfocianato, che sta ad un estremo di essa, favorisce in alto grado il rigonfiamento della gelatina, e ben più fortemente dell'acqua pura favoriscono il rigonfiamento i sali aloidi, i clorati, i nitrati (¹⁵).

A questo medesimo riguardo non è neppure da tacersi il fatto, che taluni processi possono apparire irreversibili solo in quanto sia piccolissima la velocità della loro reversione; ma da ciò si può allora trarre la conclusione, che, praticamente, sarà talvolta possibile realizzare la peptizzazione di un gelo, in apparenza irreversibile, se da un adatto catalizzatore potrà venire esaltata in grado notevole la velocità di reazione. Di simile concetto si può trovare del resto un esempio anche nel caso prece-

dentemente discusso del trattamento dei legni al solfito neutro per la produzione industriale di semi-cellulose; se in tale trattamento una frazione, sia pure piccola, di lignina viene effettivamente rimossa, ciò si potrà interpretare nel senso che i geli di lignina propri della membrana cellulare non sono in maniera assoluta irreversibili, e perciò, nelle condizioni in cui si svolge il trattamento solfitico, potrebbe venire favorita in certo grado anche la loro reversione sotto l'influenza di qualche sostanza la quale agisca da catalizzatore.

IMPORTANZA DEI CATALIZZATORI NEL TRATTAMENTO DEI LEGNI PER SEMI-CELLULOSE

Ma con simile considerazione si entra già nel vivo del quesito, appena sfiorato da principio, se, cioè, da una conoscenza approfondita del meccanismo di disintegrazione del tessuto legnoso, dei fattori, in altri termini, che presiedono all'eliminazione della sostanza intercellulare, possono veramente attendersi notevoli vantaggi dal lato tecnologico, cioè, nei riguardi della fabbricazione industriale di semi-cellulose.

Che l'A. sappia, la possibilità d'influire sui processi di fabbricazione delle semi-cellulose, e della cellulosa stessa, nel senso di abbreviare più o meno la loro durata con l'impiego di catalizzatori capaci d'incrementare in grado notevole la velocità di reazione, non è stata ancora presa in attenta considerazione dall'odierna tecnologia. Il quesito ha tuttavia un aspetto assai interessante dal lato dell'economia della produzione; e ciò, non soltanto per il risparmio più o meno notevole di vapore che comporta una durata più breve delle cotture, ma, soprattutto, per il fatto che cotture più brevi possono esaltare la potenza di uno stesso impianto, abbreviando più o meno la permanenza del legno nei bollitori.

Da tale punto di vista, essenzialmente economico, i fattori ai quali l'industria ha rivolto finora particolare attenzione sono stati soltanto la temperatura e la concentrazione dei reattivi: così, nelle cotture al bisolfito, si è passati, appunto a fini economici, dal classico, originario processo *MITSCHELICH*, al processo ben più rapido *RITTER-KELLNER*, giovandosi simultaneamente di entrambi i fattori accennati, effettuando, cioè, le cotture a temperature più alte e con liscivie bisolfitiche a più alto tenore di anidride solforosa; e, analogamente, nelle cotture al solfito si riesce ad abbreviare la durata adottando temperature più elevate e più alta concentrazione della liscivia alcalina. Comunque, nell'un caso come nell'altro, anche a non tener conto di qualche inconveniente, non s'impiega, in unione con le rispettive liscivie alcuna sostanza che abbia funzione di catalizzatore. Medesimamente, nell'industria moderna delle semi-cellulose, le cotture al solfito neutro possono venire più o meno abbreviate, o per sé stesse, o effettuandole a temperatura più alta (180°), e impiegando liscivie più concentrate; ma non si può tuttavia affermare, che, seguendo tale indirizzo, l'abbreviazione della cottura sia esente da contropartite: infatti, o il prodotto della cottura si sfibra meno facilmente, e per i suoi caratteri è allora più vi-

cino ad una pasta meccanica che ad una cellulosa, o esso, specialmente nell'impiego di sostanze alcaline, risulta di colorito scuro, anche se proveniente da legni chiari (pioppo, betulla, acero, ailanto, faggio, ontano, carpino), ed esige allora per il candeggio un maggior consumo di cloro o di ossigeno.

Pertanto, allo stato attuale dell'industria delle semi-cellulose, allorchè si tenda ad ottenere buoni prodotti, di colorito piuttosto chiaro, che possano bianchirsi con ipoclorito sodico in una sola fase, o con un consumo relativamente modesto di perossido di sodio (non superiore al 3%), le cotture al solfito neutro di sodio si effettuano per solito a temperature di poco oscillanti intorno a 160°, ed hanno in generale una durata di 3-4 ore (15).

L'A., facendosi guidare dalle considerazioni svolte circa la natura della lamella mediana genuina, e dalla conseguente veduta sul processo di disintegrazione del tessuto legnoso, che egli interpreta come la peptizzazione della sostanza intercellulare, emicellulosica e pectica, è stato indotto, nelle numerose cotture per semi-cellulosa (da lui fatte con oltre una dozzina di specie latifoglie (ailanto, bagolaro, betulla, carpino, castagno, cerro, eucalipto, faggio, frassino, leccio, ontano, orniello, pioppo, platano, robinia, rovere) a sperimentare, in unione col solfito sodico, svariate sostanze che avrebbero potuto spiegare un'azione acceleratrice sulla peptizzazione; e con i numerosi tentativi in proposito ha riconosciuto difatti in alcune di esse la supposta capacità. In tal modo l'A., pur mantenendosi in ogni caso alla medesima temperatura di 160°, ha potuto abbreviare notevolmente la durata delle cotture, limitandola a soli 30-40 minuti.

Pertanto, simile risultato, mentre dal punto di vista biochimico avvalorava l'esattezza delle considerazioni svolte circa la natura ed il contegno della lamella mediana genuina, non è certo meno significante dal lato tecnologico, apportando infatti all'industria delle semi-cellulose un vantaggio assai notevole nei riguardi dell'economia della produzione.

Palermo — Centro sperimentale E. Paternò per l'industria della cellulosa.

Firenze — Laboratorio per la sperimentazione sulla cellulosa.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Cfr. F. C. PALAZZO: Quaderno n. 1 del Centro sperimentale E. Paternò, pagg. 62, 66, Firenze, Tip. Giuntina, 1954.
- (2) Cfr. E. HAGLUND: Holzchemie, pag. 23, Leipzig, 1939; H. W. GUERTZ: Chemistry, morphology and mechanical properties of the compound middle lamella, F.A.O. Technical panel on wood chemistry, Jerusalem-Haifa, april 1956.
- (3) Cfr. H. W. GUERTZ, l.c.
- (4) Cfr. J. P. CASEY: Pulp and Paper, I, 201-205, New York, 1952; H. KNUCHEL: Das Holz, pagg. 189-190, Aarau, 1954.
- (5) Cfr. J. P. CASEY, l.c., pag. 210.
- (6) Cfr. TAPPÉ: 32 440-48 (1949).
- (7) Cfr. J. P. CASEY, l.c., pag. 202.

- (⁶) Cf. L. STOCMANN and S. LAGERGREN: Swedish Forest Products, Research Laboratory, Stockholm.
- (⁷) Cf. C. G. SCHWALBE, E. BOCKER: *Zeitschr. angew. Chemie*, 32 229 (1919).
- (⁸) Cf. J. P. CASEY: *L.C.*, pag. 48.
- (⁹) Cf. J. E. ZUNDEL: *Les pâtes mécano-chimiques de bois feuillus, Papier Carton et Cellulose*, pagg. 45-47, Mars-Avril, 1953.
- (¹⁰) Cf. F. HONCAMP: *Handbuch der Pflanzenernährung*, I, pag. 80-84, Berlin, J. Springer, 1931; K. PAECH, M. V. TRACEY: *Moderne Methoden der Pflanzenanalyse*, pagg. 230-34, 258, J. Springer, 1933.
- (¹¹) Cf. K. FREUDENBERG: *The Problem of Carbohydrate-Lignin Bonding in Wood*, F.A.O. Technical paper on Wood Chemistry, Jerusalem-Halfa, april 1956.
- (¹²) Cf. J. E. STONE, *Tappi*: 38 452 (1955).
- (¹³) Cf. F. CzapEK: *Biochemie der Pflanzen*, 44-43; Jena, 1913.
- (¹⁴) Cf. J. P. CASEY: *L.C.*, pagg. 210-11.