

Nuove vedute sulla delignificazione dei legni di latifoglie nelle cotture acide per cellulosa

1) Preambolo.

Sono ben noti agli esperti, anche nei minuti particolari, i più recenti progressi della tecnologia nel campo delle cotture acide dei legni, progressi che possono brevemente riassumersi nei termini che seguono:

1) Notevole *abbreviazione del ciclo di cottura*, anche al paragone con le cotture ai bisolfiti secondo RITTER-KELLNER; e cioè, da cotture di 12-15 ore a cotture rapide (« quick-cook ») della durata di sole 8 ore;

2) Adozione di *temperature insolitamente alte*, anche di 155-160°;

3) Adozione di *liscivie bisolfittiche ad alto tenore di anidride libera*, da 4-5% a 8, e finanche a 10%;

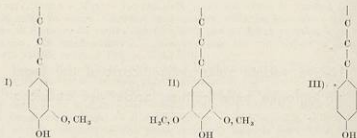
4) Adozione di *basi diverse* da quella (calce) adoperata al tempo di AL. MITSCHERLICH, e precisamente, della *magnesia*, della *soda*, dell'*ammoniaca*.

L'insieme di tali progressi, che si riflette con più di un vantaggio sull'economia della produzione, è dovuto, a sua volta, ad un insieme di nozioni che non si possedevano ancora al tempo di AL. MITSCHERLICH (spentosi nel 1918), quali ad es., i concetti sulla *catalisi* e sulla *velocità di reazione*, nonché alle conoscenze che si sono via via acquistate sulla chimica delle cotture ai bisolfiti.

Assai notevoli sono stati certo negli ultimi decenni i contributi sperimentali apportati alla conoscenza della *lignina*, o, più precisamente, delle *lignine*, essendosi infatti riconosciuti diversi composti della serie aromatica quali precursori di altrettanti prodotti di natura ligninica: così, ad es., nei legni delle conifere il progenitore della lignina sarebbe un *derivato guaiacilico* (I) del *fenil-propano*, mentre

(*) Accademico.

nei legni delle latifoglie il progenitore della lignina sarebbe invece un derivato *siringico* (II) dello stesso *fenil-propano* :



senza escludere, peraltro, che in una molecola gigante di lignina possano essere presenti « unità » guaiaciliche e « unità » siringiliche, nonché piccole quantità di derivati del tipo III.

Ma, benché al riguardo dei processi chimici che si svolgono nella « delignificazione » delle fibre cellulose, cioè, nel corso della cottura dei legni ai bisolfiti, si siano corrette alcune interpretazioni erronee del passato, non si può certo affermare, che quei processi siano ancora del tutto chiariti nel loro complesso meccanismo. Non poche incertezze rimangono infatti al riguardo di questioni pur sostanziali, per es., circa il diverso contegno dei legni di conifere al paragone con i legni di latifoglie, e, per una stessa famiglia, circa il decorso medesimo della delignificazione, in rapporto con una diversa composizione della liscivia di cottura, come con la diversità delle condizioni adottate per la cottura (temperatura e durata).

Nel quadro delle cotture con liscivie acide, contenenti anidride solforosa semi-combinata (bisolfiti) e anidride solforosa libera, un interessante particolare è poi rimasto fino ad oggi oscuro; precisamente, il compito da attribuirsi alle basi che sono legate all'anidride solforosa in forma di bisolfiti. Su tale riguardo, infatti, le vedute appaiono tutt'altro che concordi: mentre si ritiene inderogabile la presenza di una certa quantità di basi, per la quale si precisa addirittura un minimo (0,9-1% di CaO), nel trattato di J. P. CASEY (1), pure aggiornatissimo, si trovano espresse circa l'ufficio di tali basi delle vedute contraddittorie; mentre (a pag. 159) il meccanismo principale della cottura bisolfitica si fa consistere in una « solfonazione » dovuta all'azione dell'anidride solforosa *libera*, e mentre all'anidride *semi-combinata* (cioè, ai bisolfiti) non si riconosce un compito sostanziale nella delignificazione, ma soltanto l'ufficio di « prevenire la polimerizzazione dell'acido ligno-solfonico forte, in prodotti insolubili, di colore scuro », poco più oltre, alla pagina 163, ne, riferire un recente sviluppo delle cotture bisolfitiche industriali, si cita proprio,

(1) Pulp and Paper, vol. I. 2ª edizione (1969).

come ultimo progresso, l'impiego del bisolfito di sodio (o di magnesio) quale esclusivo agente di cottura, cioè, in assenza di anidride solforosa libera.

A questo proposito, anzi, l'A. trova curioso, « sorprendente », il fatto che siano occorsi all'industria ben 70 anni per apprendere, che non è necessario riciclare grandi quantità di anidride solforosa libera, ritenuta in passato essenziale per il processo al bisolfito. Tuttavia, la spiegazione — soggiunge l'A. — sta nel fatto, che in passato si impiegava come base soltanto la calce, e per mantenerla in soluzione come bisolfito (specialmente in cotture a temperature elevate), si richiedeva un forte eccesso di anidride solforosa libera. Comunque, tale risultato *industriale*, anche se in evidente contrasto con la veduta teorica espressa dall'A. a pag. 159, non può non accettarsi; e pertanto, si viene così a restituire ai bisolfiti il compito essenziale della *solforazione* già loro attribuito in passato, e che porta in sostanza all'eliminazione della lignina dalle fibre cellulosiche.

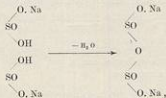
2) La questione sulla struttura dell'acido solforoso libero e dei suoi sali acidi.

Ma se da codeste recenti esperienze industriali viene giustamente riconosciuto ai bisolfiti un ruolo sostanziale, determinante, nella solforazione della lignina, ruolo che, fino ad oggi quasi, si attribuiva a torto all'anidride solforosa libera, con tutto ciò il quesito sulla delignificazione delle fibre cellulosiche non è risolto che solo a metà. Infatti, se non può cader dubbio, che la grossa molecola della lignina viene rimossa dalla sua associazione con le fibre cellulosiche in forma di derivato « ligno-solfonico », non è men certo che al bisolfito di sodio compete la struttura simmetrica $\text{HO}-\text{SO}-\text{ONa}$, la quale *non* contiene il gruppo solfonico. Vero è, che da taluni autori e sperimentatori è stata attribuita all'acido solforoso libero ed ai bisolfiti la struttura asimmetrica:

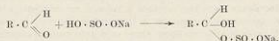


ma una supposizione simile è in realtà del tutto arbitraria, giacché, come ho dimostrato nella mia precedente Nota, nessuno dei vari argomenti addotti in favore della struttura asimmetrica può, a giusto titolo, ritenersi valido.

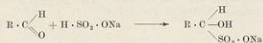
Diversi argomenti, da me già illustrati, militano infatti a favore della struttura simmetrica, e ad essi se ne possono aggiungere ancora due, di valore determinante, inoppugnabile. Dal bisolfito sodico, con la massima facilità, per semplice eliminazione di 1 molecola di acqua da 2 di sale, si ottiene il cosiddetto « meta-bisolfito », che è in sostanza piro-solfito:



e, d'altronde, è notorio, che i bisolfiti alcalini danno prodotti di addizione, ben cristallizzati, con sostanze organiche a funzione aldeidica o chetonica, i quali prodotti, con la massima facilità, per azione di blandi reattivi, acidi o alcalini, si scindono nei componenti rigenerando solfiti; cosa che non potrebbe certo verificarsi se il residuo solforoso, in luogo di essere legato al carbonio aldeidico o chetonico mediante ossigeno:



lo fosse invece mediante lo zolfo, come esigerebbe la struttura asimmetrica:

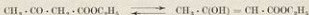


Nella mia citata Nota non ho mancato certo di prendere in considerazione l'idea, che è stata anche affacciata da alcuni AA., di una possibile tautomeria dell'acido solforoso (che si rifletterebbe naturalmente sulla struttura dei sali); ma, tuttavia, ho creduto bene di fare a tal proposito una netta distinzione fra due ordini di fenomeni, che pur vengono non di rado confusi, i fenomeni di « trasposizione » ed i fenomeni di « tautomeria ».

« Trasposizioni » possono verificarsi, e non di rado si verificano, sotto l'influenza di svariati fattori, per solito di temperature più o meno alte, ma esse portano semplicemente alla trasformazione univoca di una data forma in un suo isomero, com'è, per es., la trasformazione di un nitrile nella corrispondente carbilammina:



ma il concetto di tautomeria presuppone, invece, la simultanea coesistenza di due isomeri (« tautomeri »), i quali stanno fra di loro, per una determinata temperatura, in un determinato equilibrio, e caratterizzano con ciò il fenomeno della « allelotropia », come si può facilmente constatare, ad es., nel caso tipico dell'estere acetilacetico:



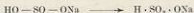
Orbene, nel caso dell'acido solforoso, un rapporto simile di allelotropia:



non è stato affatto dimostrato, e quindi per i sali acidi, almeno nelle reazioni che si compiono a temperatura ordinaria, non si può prendere in considerazione che unicamente la struttura simmetrica:



Conseguentemente, per rendersi conto della formazione di «ligno-solfonati» nella cottura dei legni con i bisolfiti (alla temperatura elevata di 140-160°), si deve invocare appunto una «trasposizione» dalla loro struttura simmetrica in quella dissimmetrica:



Come si può già arguire da questo semplice cenno, la questione sulla struttura dell'acido solforoso libero e dei suoi sali acidi, anche se possa sembrare una questione di carattere puramente teorico, assume nella realtà una notevole importanza per il suo riflesso tecnologico, dato che i solfiti acidi di varie basi (e cioè, non soltanto di calcio, ma anche di sodio, di magnesio, di ammonio) sono oggi impiegati industrialmente, su vastissima scala, per la fabbricazione della cellulosa.

3) L'importanza tecnologica della questione.

Tale importanza è presto spiegata: se l'eliminazione della lignina dalle fibre cellulosiche dei legni può conseguirsi indipendentemente dalla trasformazione di essa in derivato solfonico, cioè, per la sola azione dell'acido solforoso di struttura simmetrica, — se, più precisamente, quest'acido può agire da delignificante per la sola azione dei suoi joni H⁺, un simile fatto, nei riguardi dell'economia del processo industriale, avrebbe in realtà una notevolissima importanza, dappoiché l'anidride solforosa non verrebbe allora ingaggiata in una combinazione stabile (acido ligno-solfonico, risp. ligno-solfonati), mentre, per la sua tanto facile volatilità, essa potrebbe, al termine delle cotture, venire recuperata integralmente. In sostanza, sfruttandosi la semplice azione del catione idrogeno, si riaverebbe dal legno cellulosa greggia senza alcun consumo di reattivi, né di basi, né di anidride solforosa.

A vero dire, non si può certo affermare, che una simile via non sia stata battuta, e battuta già da tempo; ma, tuttavia, sempre infruttuosamente, tanto che, nella grande industria della cellulosa, questo processo puramente «catalitico» non è stato mai applicato, ed anzi, più o meno severamente censurato.

L'idea, ventilata già dal pioniere dell'industria della cellulosa al bisolfito, l'americano B. C. TILGHMANN, ma attuata solo ad alta temperatura e pressione, e poi brevettata in Inghilterra circa un secolo fa (nel 1867), fu ripresa più tardi (1883) da R. PICTET e G. L. BRÉLAZ, i quali, a loro volta, brevettavano il procedimento in Germania (D.R.P. 26.331); tuttavia, anche dopo gli esperimenti industriali effettuati nel 1883 nel Laboratorio universitario di Ginevra, nel 1884-85 nella Cartiera Vendel di Pontarlier, nel 1885-86 nella fabbrica Cowan in Edinburgh, e finalmente, su scala industriale, nella fabbrica di cellulosa della Ditta Becke, Klagges e Reuter in Wildshaufen (Vestfalia), il procedimento, pur applicato con varie modalità, era completamente fallito, tanto che, già nel 1900, nella bella monografia di A. HARPFS sull'anidride solforosa liquida (1) si potevano senz'altro smentire

(1) Cfr. A. Harpfs, Flüssiges Schwefeldioxyd, Stuttgart, Verlag F. Henke (1900) pag. 95 e segg.

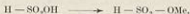
i vantaggi attribuiti al processo P.B. da CROSS e BEVAN nella loro monografia del 1887 (1), ed esso poteva già considerarsi del tutto ripudiato, mentre si erano andate invece affermando sempre più, industrialmente, le cotture al bisolfito di calcio e al bisolfito di magnesio.

Il più grande svantaggio, fra gli altri, di cui si faceva addebito al processo P.B., più o meno modificato nelle applicazioni successive alla prima, era il fatto che da esso si otteneva un prodotto di colorito bruno, il qual colorito non poteva d'altronde attribuirsi a formazione di *acido solforico*, come supposta da alcuni Autori, né a formazione di *catrame* come supposta da P.B., né ad una « inversione dell'idrolisi », immaginata da CROSS e BEVAN, ma, ben più semplicemente, alla decomposizione, più o meno inoltrata, dell'*acido ligno-solfonico « libero »*, che TOLLENS e STREER avevano isolato nel 1892 dalle sottoliscevie bisolfitiche di cottura, ed a cui era stata da loro già attribuita la formula $C_{34}H_{48}S_2O_{11}Ca_2$ (2).

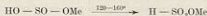
Dal 1900 ad oggi il quesito non ha poi formato oggetto di ulteriore discussione, né poteva del resto esserlo, finché non era chiarita in modo ineccepibile la struttura da attribuire all'*acido solforoso libero* ed ai suoi sali acidi (bisolfiti). Contro tutta una serie di fatti inoppugnabili, che parlano, come si è visto, in favore della struttura simmetrica dell'*acido libero* e dei suoi sali acidi :



si è attribuita invece all'*acido libero* ed ai suoi sali acidi la struttura asimmetrica :



e quindi, per rendersi conto della solfonazione della lignina, è giocoforza invocare, come già detto, una *trasposizione dei bisolfiti* di struttura simmetrica negli isomeri di struttura asimmetrica, dovuta essenzialmente alla temperatura più o meno alta (140-60°) delle cotture :



Tuttavia, una trasposizione analoga dell'*acido solforoso libero*, di struttura simmetrica, nel suo isomero asimmetrico si sarebbe potuto affermare solo nel caso che nelle cotture con liscive bisolfitiche, acide per anidride solforosa libera, si fosse dimostrato che la « solfonazione » della lignina si dovesse proprio all'anidride libera, e non ai bisolfiti. Ma è ovvio, che una dimostrazione simile si sarebbe potuto dare solo sperimentandosi l'azione dei bisolfiti separatamente da quella dell'anidride libera. Infatti, un corretto metodo sperimentale esige, che, nello studio di fenomeni i quali si manifestano in presenza di due o più fattori, l'influenza di un dato fattore va studiata o escludendo, volta a volta, uno dei fattori (se si tratta solo di

(1) « Das Pictet-Brélaz Verfahren ».

(2) Una formula in verità poco verosimile, poiché sopra due atomi di zolfo, corrispondenti a 2 gruppi solfonici SO_2OH , essa conterrebbe, non 1, ma 2 atomi di calcio.

2 fattori), o, nel caso che siano presenti più fattori, facendone volta a volta variare un solo (quello di cui si vuole studiare l'influenza), e mantenendo costanti tutti gli altri. Orbene, nel caso che qui interessa, una simile condizione sperimentale si è potuto realizzare solo recentemente. Le cotture industriali con soli bisolfiti (di sodio, di magnesio, di ammonio), in completa esclusione dell'anidride solforosa libera, hanno nettamente dimostrato, che non l'anidride solforosa libera, ma solo quella semi-combinata, in forma di bisolfiti, è essenziale per la solfonazione della lignina, mentre, parallelamente quasi, le mie più recenti esperienze con la sola anidride solforosa libera, in esclusione di basi, hanno, con altrettanta nettezza, dimostrato, che, alla temperatura rigorosamente mantenuta a 105-108°, la lignina viene rimossa dalla sua associazione con le fibre cellulose per un semplice fatto *idrolitico*, del tutto indipendente dalla solfonazione.

Ciò che non fu possibile a PICTET-BRÉLAZ, nè ai loro precursori, o a quanti dopo di loro tentarono in vario modo le cotture all'acido solforoso, si è potuto invece realizzare oggi con esperienze molto più rigorose, le quali, applicate ai più diversi *legni di latifoglie* (orniello, faggio, ailanto, pioppo, eucalipto) hanno condotto a delle cellulose greggie con rendimenti del tutto normali, aggirantisi fra 48-53%. Nelle condizioni sperimentali da me adottate, la lignina viene infatti in massima parte rimossa, e poiché essa non è stata menomamente ingaggiata in una reazione di solfonazione, che avrebbe consumata l'anidride solforosa libera, ma solo in fatti idrolitici dovuti al catione idrogeno, si comprende bene come possa venire recuperata con resa praticamente quantitativa.

4) Il vario decorso della delignificazione, in dipendenza dalle condizioni di cottura.

Simile risultato, anche se può sembrare in contrasto con il concetto che si ha finora del meccanismo delle cotture bisolfitiche, trova invece una spiegazione quanto mai semplice, e plausibile, se della delignificazione, nelle condizioni da me realizzate, ci si forma un concetto alquanto diverso da quello finora invalso.

1. — *I processi idrolitici a carico dei polioxi del legno* (associati o no alla cellulosa), essendo dovuti al catione idrogeno dell'acido solforoso libero, non possono ovviamente decorrere in maniera diversa da quanto avviene nelle ordinarie cotture acide con liscivie che contengono percentuali di anidride solforosa libera del medesimo ordine, per es., da 5 a 8%. Semmai, si potrebbe pensare, come unica differenza, a un decorso meno veloce dell'idrolisi, per quel che è noto dalla cinetica circa la dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura, essendo state infatti realizzate da me le cotture all'acido solforoso solo alla temperatura alquanto più bassa di 105-108°.

2. — *Ma del processo di delignificazione vero e proprio delle fibre cellulose*, appunto in base alle mie esperienze dalle quali è risultato fuori di ogni dubbio che *il consumo di anidride solforosa è nullo*, ci si deve necessariamente formare ben altra

idea; se l'anidride solforosa non è menomamente ingaggiata nella formazione di un derivato ligno-solfonico $R \cdot SO_2OMe$, se ne deve concludere, che la delignificazione può ben verificarsi *indipendentemente dalla solfonazione della lignina*, ed allora essa non potrà riferirsi ad altro se non a *processi puramente idrolitici a carico della lignina stessa*, i soli, che, essendo dovuti al catione idrogeno dell'acido solforoso, non possono ovviamente dar luogo ad alcun consumo di reattivo.

Secondo ogni verosimiglianza, l'intero ciclo della cottura, che, in definitiva, sbocca in una cellulosa greggia con rese e caratteri del tutto normali, nelle particolari condizioni di temperatura da me adottate, consisterà, dunque, in *pure e semplici azioni idrolitiche*. Precisamente, queste avranno il loro inizio con la facile rottura del legame poliosi-lignina (1), mentre in un secondo tempo (o, sia pure, simultaneamente) interesseranno, in grado più o meno alto, i due diversi tipi di prodotti generati da tale rottura; e così, mentre i poliosi verranno saccarificati, la lignina posta in libertà — anche se non « solfonata » come nelle cotture convenzionali ai bisolfiti a temperatura elevata (140-160°) — subirà anch'essa ulteriormente l'azione idrolitica del catione idrogeno, per dar luogo a derivati solubili, di essa medesima più semplici, o, quanto meno, a derivati ligninici di più o meno avanzata degradazione.

Tale interpretazione della cottura solforosa dei legni rende allora esatto conto del fatto, a prima vista sorprendente, che si può, in pratica, realizzare un grado anche inoltrato di delignificazione senza il menomo consumo di basi, e senza incorrere per questo in « cotture nere ». Infatti, se la dissociazione della lignina dalle fibre cellulose si verifica per un processo indipendente dalla fissazione dell'anidride solforosa al nucleo aromatico della lignina, senza che si formi cioè acido ligno-solfonico, facilmente resinificabile, è senz'altro scongiurato il rischio di quelle « cotture nere », quali si verificano invariabilmente alla temperatura di 140-160°, allorchè le cotture siano effettuate con la sola anidride solforosa, in completa assenza di basi.

D'altronde, con la stessa interpretazione viene anche chiarito il fatto, esso pure a prima vista sorprendente, come per la sorte dell'anidride solforosa possano essere tanto diversi i risultati, *in dipendenza dalle condizioni di temperatura che si adottano per le cotture*, e come nelle cotture bisolfitiche classiche, a temperature più o meno elevate (140 fino a 160°), si possa veramente parlare di anidride solforosa *debolmente combinata*, accanto ad anidride solforosa *stabilmente combinata*.

L'anidride solforosa debolmente combinata, che da principio fu supposta erroneamente fissata anch'essa dalla lignina, è in realtà ingaggiata invece dai poliosi, in una reazione la quale può ben avvenire anche a temperature relativamente poco elevate (inferiori a 100°), e che, al pari di ogni reazione, reversibile, di esterificazione,

(1) Un legame questo, che, più volte supposto in passato, è stato più tardi dimostrato con argomenti ineccepibili da autorevoli ricercatori. Trattasi, del resto, di un legame così poco saldo, che può venire spezzato anche con mezzi relativamente blandi, come l'acqua stessa, appena acidulata, a temperature più o meno superiori a 100°, o, come sali, anche neutri, di acidi anche organici (p. es. salicilico).

può soggiacere a stati diversi di equilibrio, per liberare in definitiva, a temperature più elevate, l'anidride stessa, a motivo della completa idrolisi dell'estere (o degli esteri):



Ma, per essere invece « stabilmente combinata », l'anidride solforosa dovrebbe trovarsi unita alla complessa molecola della lignina non già mediante ossigeno, alla maniera degli esteri, bensì con un legame più saldo, zolfo-carbonio, alla maniera degli acidi solfonici $\text{R} \cdot \text{SO}_3\text{H}$. Ed anche in una struttura come quella che suol dirsi « semi-sviluppata » della lignina (nella quale, cioè, restino in ombra taluni aggruppamenti, e siano non ben definiti i loro legami con il resto della molecola), non mancano certo ossidrili di natura fenolica (sostituiti, cioè, all'idrogeno del nucleo aromatico) i quali sono capaci di reagire con i bisolfiti per dar luogo a derivati stabili, col gruppo solfonico sostituito nel nucleo aromatico all'ossidrile fenolico. Già in una frazione abbastanza grossa della molecola gigante della lignina, e cioè, in una « unità » di peso molecolare 840, del tipo siringilico, che contenga ad es. sei gruppi ossi-metilici, sarebbero contenuti non meno di 3 ossidrili fenolici, capaci di reagire con i bisolfiti con formazione di ligno-solfonati; e ciò spiegherebbe del resto la variabilità della composizione dei ligno-solfonati, più o meno ricchi di zolfo, in dipendenza dalle condizioni delle cotture; infatti, al variare di queste, e del diverso numero di ossidrili fenolici in presenza, provenienti anche da fatti di parziale demetilazione, potrà trovarsi più o meno inoltrata la solfonazione della molecola gigante della lignina.

Ma, a differenza di quanto avviene per il legame poliosi-anidride solforosa, cioè, per la formazione di esteri solforosi (1), la solfonazione nel nucleo aromatico della lignina non si effettua che solo a partire da temperature per lo meno superiori a 110-115°, per completarsi poi a temperature ancor più elevate, dell'ordine di 140-160°, alle quali, peraltro, possono ancora sfuggire alla solfonazione quelle quantità, relativamente piccole, di lignina, che, difatti, si riscontrano invariabilmente in ogni cellulosa greggia.

Il fatto che la solfonazione della lignina è indubbiamente subordinata alla « trasposizione » del bisolfite (dalla struttura simmetrica in quella dissimetrica) rende anche esatto conto della stretta dipendenza della delignificazione dalla temperatura alla quale si effettua la cottura, nonché dalla durata più o meno lunga di essa, data la dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura.

Una ricca esperienza industriale accumulata in oltre 70 anni a riguardo dei procedimenti MITSCHERLICH e RITTER-KELLNER, e delle « cotture rapide » (« quick cook ») ben più recenti, ha mostrato all'evidenza, che si può cuocere — con risultati praticamente simili — anche a temperature notevolmente inferiori a 140-150°,

(1) La quale, peraltro, potrebbe verificarsi, oltre che per i gruppi alcoolici dei poliosi, anche per ossidrili alcoolici presenti nella catena laterale alifatica della lignina.

p.es. già a 115°; ma, mentre le cotture secondo MITSCHERLICH, effettuate appunto a tale temperatura, dovevano prolungarsi fino a 24-36 ore, nelle cotture R.K. effettuate a 140-50°, la durata non ha mai oltrepassato 15 ore, e nelle cotture rapide effettuate a 160° e oltre (« quick cook »), la durata può anche non oltrepassare 6 ore.

Il significato di tali esperienze è senz'altro chiaro, sol che si ponga mente a quanto è noto dalla cinetica circa la dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura.

La « trasposizione » dei bisolfiti, dalla struttura simmetrica in quella dissimetrica — la sola capace di dar luogo alla solfonazione della lignina — decorre evidentemente con velocità diversa in funzione della temperatura: minima alla temperatura di 110-115°, essa si accelera sempre di più a temperature crescenti; e poiché la solfonazione della lignina dipende da tale trasposizione, ne viene di conseguenza, che la delignificazione procederà di pari passo con la trasposizione, anche se a 110-115° un bisolfito di struttura asimmetrica può dar luogo a solfonazione. È allora evidente, che, a misura che si accelera la trasposizione, si accelera corrispondentemente la solfonazione, e quindi la delignificazione.

L'inizio della « trasposizione » può venire fissato intorno a 110-115°, essendo infatti questa la temperatura che, alla stregua dell'esperienza industriale, non deve essere oltrepassata (nel cosiddetto « periodo di penetrazione ») finché la massa del truciolo non è completamente impregnata di liscivia.

Nelle cotture industriali si suole infatti sostare 2 ore alla temperatura di 110°, finché non si è certi che la massa legnosa sia perfettamente impregnata di entrambi i componenti della liscivia (1). Ma, una volta completata l'impregnazione, si può riscaldare a temperature superiori, poiché allora, a misura che procede la « trasposizione », procedono di pari passo solfonazione e delignificazione. E quanto più alta sarà la temperatura, tanto più rapidi saranno i due processi, paralleli, di trasposizione e di solfonazione.

Dai risultati delle mie recenti esperienze in materia sembra lecito trarre la conclusione che segue, di essenziale importanza per la tecnologia della cellulosa:

La delignificazione delle fibre cellulose nelle « cotture acide » dei legni di latifoglie è sostanzialmente governata dalla temperatura, alla quale si effettuano le cotture medesime; e, nella più stretta dipendenza da tale temperatura, il suo decorso si svolge secondo due linee sostanzialmente diverse: una linea, ad alta temperatura (115-160°), caratterizzata dalla solfonazione della lignina, allorché è presente un minimo di bisolfiti, e un'altra linea, sostanzialmente diversa, a temperatura alquanto più bassa (105-108°), in assenza di basi, linea questa, che, pur essendo indipendente dalla solfonazione, porta tuttavia all'eliminazione della lignina in virtù di sole azioni idrolitiche svolte dal catione idrogeno, e che, per tal fatto, non implicano il menomo consumo di reattivi.

(1) Occorre prematuramente a temperatura più alta, esporrebbe al rischio di una cottura più o meno « nera ». Infatti, se nelle cotture con liscivie contenenti bisolfito e anidride solforosa libera, l'anidride si diffonde nello spessore dei trucioli più rapidamente del bisolfito, può ben verificarsi, a temperatura superiore a 110°, il caso che si formi acido ligno-solfonico, e questo, se non viene subito neutralizzato dalla base del bisolfito, va soggetto a una più o meno rapida « resinificazione » che darà luogo all'imbrunimento, fino all'annerimento del prodotto, quale si verifica appunto nelle cosiddette « cotture nere ».

5) Rese e caratteri delle cellulose di latifoglie provenienti da cotture all'acido solforoso.

Si è già detto, che nelle condizioni da me adottate per le cotture solforose (temperatura, durata, concentrazione della liscivia), i diversi legni di latifoglie da me sperimentati (ailanto, pioppo, orniello, faggio, eucalipto) danno delle rese di prodotti celluloseici che possono ritenersi senz'altro « normali », paragonabili, cioè, alle rese di cellulosa greggia che si avrebbero dagli stessi legni con le cotture convenzionali ai bisolfiti. I valori più bassi di tali rese, oscillano, infatti, intorno ad una media di 48% (prodotto al secco assoluto da legno anidro), mentre da legno di pioppo, notoriamente più povero di lignina, e proveniente da culture selezionate, si è avuta una resa massima di prodotto greggio di 53%. Peraltro, se si pongono a raffronto le rispettive rese di prodotto candeggiato ad alto grado di bianco (in nessun caso inferiore a 80-82° GE), i risultati per i diversi legni tendono a livellarsi intorno a 46-48% da legno al secco assoluto. E, come appare dal seguente prospetto, i caratteri dei prodotti, di quelli greggi, come dei bianchiti, sono del tutto normali.

	CELLULOSA GREGGIA		CELLULOSA BIANCHITA	
	ORNIELLO	PIOPPO	ORNIELLO	PIOPPO
Grammatura	66,6	67,4	67,7	65,5
Spessore	0,087	0,085	0,09	0,08
Raffinazione (S.R.)	60°	52°	60°	61°
Fattore di strappo	32,5	62,2	49,4	64,1
» » scoppio	24,1	29,6	27,7	33,6
Doppie pieghe	78	750	120	1500
Grado di bianco (GE)			88-76	89,82
Numero di permanganato	44	52		

Pertanto, non si può attribuire alcuna importanza al fatto che i prodotti greggi sono di un colorito più o meno *bruno*, il quale non è affatto imputabile, come nelle cotture *nera* di PICTET-BRÉLAZ, alla decomposizione (« resinificazione ») di un acido ligno-olfonico. Il fatto che nelle cotture solforose da me sperimentate non si verifica il menomo consumo di anidride solforosa esclude del tutto la solfonazione della lignina, e poiché questa è stata in realtà dissociata dalle fibre celluloseiche (le quali

non danno infatti la nota reazione cromatica con la floroglucina), il colorito delle paste greggie non può riferirsi ad altro se non a prodotti di degradazione più o meno inoltrata della lignina stessa, contenenti gruppi cromatici. Di una degradazione simile della lignina si possono infatti trovare non dubbie testimonianze nella presenza, da me accertata, di alcool metilico e di fenoli nella sottoliscivia bruna di cottura.

Pertanto, in considerazione delle rese fornite dalle cotture solforose, come dei caratteri accertati per i prodotti di esse, greggi e bianchiti, alle cotture di latifoglie effettuate con la sola anidride solforosa, in completa esclusione di basi, sembra lecito attribuire i seguenti, notevoli vantaggi, tecnici ed economici:

- 1) Nessuna modificazione è richiesta agli impianti esistenti per le comuni cotture bisolfite, nemmeno per la preparazione della liscivia solforosa, anche se attuata con i fumi di arrostitimento delle piriti, o di combustione dello zolfo, con acqua a 8-10° C.;
- 2) Cottura « rapida », di sole 6-8 ore, paragonabile ad una « quick-cook »;
- 3) Nessuna incrostazione nei bollitori;
- 4) Forte economia di vapore, specialmente con bollitori calorifugati;
- 5) Estremo risparmio di anidride solforosa (1), nessun consumo di basi;
- 6) Composizione praticamente invariabile della liscivia durante tutto il tempo della cottura;

7) I consumi che incidono sul costo di produzione sono soltanto quelli che si hanno nell'imbianchimento dei prodotti greggi. E, sotto questo riguardo, tali prodotti sono senz'altro paragonabili alle *cellulose greggie da carta*, poiché, ricavati come sono dai rispettivi legni con rendimenti compresi tra 48 e 53%, essi consumano in media, nell'imbianchimento, da 5 a 7% di cloro attivo. Peraltro, il candeggio stesso, anche per il conseguimento di alti gradi di bianco (82-88° GE), non esige alcun altro reattivo all'infuori dell'ipoclorito e della soda caustica, e cioè, non esige alcuno di quei reattivi, come i perossidi (di idrogeno, di sodio), il clorito di sodio, il biossido di cloro, il permanganato potassico, che sono generalmente adoperati dall'industria per conseguire quegli alti gradi.

Postilla.

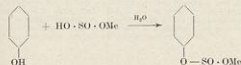
A questo proposito delle suaccennate cotture, eseguite, rispettivamente, con soli bisolfiti in esclusione di anidride solforosa libera, o con sola anidride solforosa libera in esclusione di basi, può altresì trovarsi interessante il confronto fra le cotture con soli bisolfiti e le cotture con soli solfiti neutri.

(1) Infatti, la massima parte dell'anidride solforosa impiegata si può facilmente recuperare al termine della cottura.

Come è stato da me ampiamente dimostrato (1), ai solfiti neutri non si può momentaneamente attribuire azione delignificante; se nelle cotture con essi — attuate come sono per produrre delle semi-cellulose — si verifica una limitatissima eliminazione della lignina, ciò si deve unicamente al fatto, che piccole quantità di acidi organici (specialmente acido acetico), generate nel corso delle cotture a temperature più o meno alte (150-180°), decompongono una equivalente quantità di solfiti neutri, convertendoli in bisolfiti. Si viene così ancora una volta alla conclusione, che nelle cotture con liscivie bisolfittiche esenti di anidride solforosa libera, gli agenti di delignificazione sono precisamente i bisolfiti. Ma poichè nell'azione dei bisolfiti sui nuclei aromatici della lignina la solfonazione di questa porta a un legame saldo carbonio-zolfo, caratteristico per gli acidi solfonici, in una reazione simile sugli ossidril fenici dei nuclei aromatici, i bisolfiti non possono evidentemente intervenire se non con la struttura asimmetrica:



la struttura simmetrica non potrebbe dar luogo che a *derivati solforosi all'ossigeno*, di tipo etereo

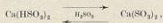


facilmente idrolizzabili, non già a derivati solfonici; e pertanto, alla temperatura più o meno alta (140-160°) alla quale si svolgono difatti le cotture bisolfittiche, deve necessariamente prodursi una «trasposizione» dei bisolfiti dalla struttura simmetrica in quella dissimmetrica:



E di una «trasposizione» simile si può facilmente rendersi conto alla luce della teoria elettronica della valenza, in particolar modo delle vedute espresse al riguardo da WHITMORE.

Naturalmente, allorchè le cotture si effettuano col bisolfito di calcio, si rende necessaria la presenza di un certo eccesso di anidride solforosa libera, per contrastare la trasformazione del sale acido in solfito neutro



in conseguenza della quale la liscivia verrebbe senz'altro inattivata.

(1) Questi Rendiconti, serie IV, vol. VI-VII, 1955-56.