

Transformed.

ISO

6

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

**RECOMMANDATION ISO
R 692**

PÂTES

**DÉTERMINATION DE LA SOLUBILITÉ
DANS LES SOLUTIONS D'HYDROXYDE DE SODIUM**

1^{ère} ÉDITION
Mars 1968

REPRODUCTION INTERDITE

Le droit de reproduction des Recommandations ISO et des Normes ISO est la propriété des Comités Membres de l'ISO. En conséquence, dans chaque pays, la reproduction de ces documents ne peut être autorisée que par l'organisation nationale de normalisation de ce pays, membre de l'ISO.

Seules les normes nationales sont valables dans leurs pays respectifs.

Imprimé en Suisse

Ce document est également édité en anglais et en russe. Il peut être obtenu auprès des organisations nationales de normalisation.

HISTORIQUE

La Recommandation ISO/R 692, *Pâtes – Détermination de la solubilité dans les solutions d'hydroxyde de sodium*, a été élaborée par le Comité Technique ISO/TC 6, *Papier, cartons et pâtes*, dont le Secrétariat est assuré par l'Association Française de Normalisation (AFNOR).

Les travaux relatifs à cette question furent entrepris par le Comité Technique en 1962 et aboutirent, en 1964, à l'adoption d'un Projet de Recommandation ISO.

En décembre 1965, ce Projet de Recommandation ISO (N° 886) fut soumis à l'enquête de tous les Comités Membres de l'ISO. Il fut approuvé, sous réserve de quelques modifications d'ordre rédactionnel, par les Comités Membres suivants :

Afrique du Sud,	Espagne	Pologne
Rép. d'	Finlande	Portugal
Allemagne	France	R.A.U.
Argentine	Inde	Roumanie
Australie	Iran	Royaume-Uni
Belgique	Irlande	Suède
Bésil	Israël	Suisse
Canada	Italie	Tchécoslovaquie
Chili	Japon	Turquie
Colombie	Norvège	U.S.A.
Danemark	Nouvelle-Zélande	Yougoslavie

Un Comité Membre se déclara opposé à l'approbation du Projet :

Pays-Bas

Le Projet de Recommandation ISO fut alors soumis par correspondance au Conseil de l'ISO qui décida, en mars 1968, de l'accepter comme RECOMMANDATION ISO.

PÂTES

DÉTERMINATION DE LA SOLUBILITÉ
DANS LES SOLUTIONS D'HYDROXYDE DE SODIUM

AVANT-PROPOS

La présente Recommandation ISO et la Recommandation ISO/R 699, *Pâtes – Détermination de la résistance aux solutions d'hydroxyde de sodium*, ont toutes deux pour objet de permettre l'étude du comportement des pâtes en présence de solutions d'hydroxyde de sodium, mais leurs domaines d'application sont différents : tandis que la présente Recommandation ISO, qui décrit le dosage volumétrique des constituants de la pâte solubles dans les solutions d'hydroxyde de sodium, est applicable de préférence au contrôle des pâtes blanchies, la Recommandation ISO/R 699, qui décrit la détermination gravimétrique des constituants de la pâte insolubles dans les solutions d'hydroxyde de sodium, concerne toutes les catégories de pâtes.

1. OBJET

La présente Recommandation ISO décrit une méthode destinée à mesurer la solubilité des pâtes dans les solutions d'hydroxyde de sodium froides à concentrations différentes et déterminées. Les concentrations de solution d'hydroxyde de sodium le plus souvent utilisées sont 18 et 10 % (m/m).

2. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique principalement aux pâtes blanchies, mais peut cependant être également utilisée avec les pâtes écruées, par exemple, au cours des différents stades de fabrication de pâtes blanchies.

3. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Traiter la pâte par la solution d'hydroxyde de sodium et oxyder les matières organiques dissoutes par le bichromate de potassium. Doser l'excès de bichromate de potassium par volumétrie et calculer l'équivalent en cellulose du bichromate de potassium consommé.

4. DÉFINITIONS DES TERMES

- 4.1 *Valeur S*. Solubilité dans les solutions d'hydroxyde de sodium. Pourcentage de pâte sèche à l'étuve, dissoute dans une solution d'hydroxyde de sodium.
- 4.2 S_{18} , S_{10} ou S_c . Valeurs *S*, où les indices 18, 10 ou *c* correspondent à la concentration choisie, exprimée en grammes, d'hydroxyde de sodium pour 100 g de solution.

5. RÉACTIFS

Tous les réactifs doivent être de qualité pour analyse.

5.1 *Solution d'hydroxyde de sodium*, à concentration connue contenant moins de 1 g au litre de carbonate de sodium (voir Note ci-dessous), par exemple :

- solution d'hydroxyde de sodium $5,39 \pm 0,03$ M, contenant $18,0 \pm 0,1$ g d'hydroxyde de sodium (NaOH) pour 100 g de solution ($\rho_{20} = 1,1972$ g/cm³), soit $215,5 \pm 1,0$ g au litre d'hydroxyde de sodium (NaOH).
- solution d'hydroxyde de sodium $2,77 \pm 0,03$ M, contenant $10,0 \pm 0,1$ g d'hydroxyde de sodium (NaOH) pour 100 g de solution ($\rho_{20} = 1,1089$ g/cm³), soit $110,9 \pm 1,0$ g au litre d'hydroxyde de sodium (NaOH).

NOTE. – La solution d'hydroxyde de sodium se prépare commodément comme suit :

Dissoudre une certaine quantité d'hydroxyde de sodium solide dans sa masse requise d'eau distillée et laisser déposer le carbonate de sodium en suspension. Décanter le liquide surnageant, puis diluer à la concentration voulue avec de l'eau distillée exempte de gaz carbonique. Contrôler la concentration avec une solution titrée d'acide.

5.2 *Acide sulfurique*, concentré à 94 % d'acide sulfurique (H₂SO₄) au moins ($\rho_{20} = 1,84$ g/cm³).

NOTE. – Si la concentration de l'acide sulfurique est inférieure à 94 %, la température n'atteindra pas la valeur voulue de 125 à 130 °C au cours de l'oxydation.

5.3 *Solution de bichromate de potassium*, environ 0,067 M (= 0,4 N) dans l'acide sulfurique 2,7 M. 20 g au litre de bichromate de potassium (K₂Cr₂O₇) et 150 ml au litre d'acide sulfurique (H₂SO₄) ($\rho_{20} = 1,84$ g/cm³).

5.4 *Solution de sulfate ferreux ammoniacal* 0,1 N environ (normalité connue à $\pm 0,0002$ près) : 40 à 41 g au litre de sulfate ferreux ammoniacal (FeSO₄(NH₄)₂SO₄ · 6H₂O) et 10 ml au litre d'acide sulfurique (H₂SO₄) ($\rho_{20} = 1,84$ g/cm³). Cette solution n'est pas stable et sa normalité doit être vérifiée chaque jour.

NOTE. – Pour rétablir la normalité initiale de la solution de sulfate ferreux ammoniacal, on peut placer un réducteur entre le flacon d'alimentation et la burette.

Préparation du réducteur : prendre du cadmium métallique passé au tamis de 8 à 12 mailles par centimètre. Éliminer les particules fines par lavage à l'eau. Traiter le métal pendant 5 minutes environ par une solution à 2 % de nitrate mercurique (Hg(NO₃)₂ · H₂O) ou de chlorure mercurique (HgCl₂), contenant 5 ml d'acide nitrique concentré au litre, puis laver le métal amalgamé. On peut titrer la solution de sulfate ferreux ammoniacal avec du bichromate de potassium (étalon primaire).

Le titre de la solution de sulfate ferreux ammoniacal reste constant quand, à une bouteille de 10 litres, sont ajoutés 5 g de copeaux d'aluminium de pureté supérieure à 99,99 %.

5.5 *Acide phosphorique*, 85 % ($\rho_{20} = 1,70$ g/cm³).

5.6 *Solution de ferroïne* à 15 g au litre de monohydrate de phénanthroline 1 : 10 (C₁₂H₈N₂ · H₂O) ou 16 g au litre de chlorhydrate de phénanthroline 1 : 10 (C₁₂H₈N₂ · HCl · H₂O) et à 7 g au litre de sulfate ferreux (FeSO₄ · 7H₂O), ou

5.7 *Solution de diphenylamine sulfonate de sodium*, 0,1 g de diphenylamine sulfonate de sodium (C₁₂H₁₀NSO₃Na) pour 100 ml d'eau.

6. APPAREILLAGE

6.1 *Agitateur à hélice*, en acier inoxydable ou autre matériau anticorrosif. L'inclinaison des pales doit être réglée de manière à ne pas introduire d'air dans la suspension de pâte pendant l'agitation.

NOTE. — La Figure ci-dessous représente un appareillage approprié. On peut employer un moteur de 1/50 cheval vapeur tournant entre 1700 et 1450 tours par minute.

6.2 *Bain à température constante*, permettant de maintenir une température de $20 \pm 0,2$ °C.

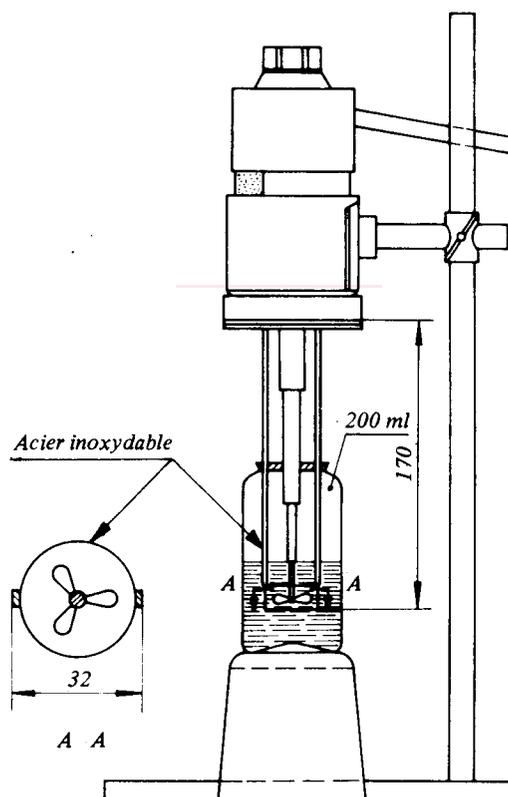
6.3 *Creusets ou entonnoirs filtrants*, de 50 ml en matière résistante à l'hydroxyde de sodium, avec un disque en verre fritté de diamètre des pores de 15×10^{-4} cm à 40×10^{-4} cm (G 3).

6.4 *Fioles à vide*, pour les creusets ou entonnoirs.

6.5 *Balance*, permettant d'apprécier 1 mg.

6.6 *Vase de réaction*, forme haute de 200 ml de capacité.

Dimensions en millimètres



7. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Si la pâte est en feuilles, la déchirer en morceaux de 5 mm × 5 mm environ. Si elle est liquide, éliminer l'eau par essorage, presser entre deux buvards et sécher à 60 °C maximum. Avant de peser les éprouvettes, les conditionner pendant 20 minutes au moins dans l'atmosphère au voisinage de la balance.

8. MODE OPÉRATOIRE

Peser, à 0,005 g près, une quantité de pâte correspondant à 1,5 g environ de pâte sèche à l'étuve. Peser immédiatement après deux prises d'essai en vue de la détermination de la teneur en matières sèches suivant la Recommandation ISO/R 638, *Pâtes – Détermination de la teneur en matières sèches*.

Introduire à l'aide d'une pipette $100,0 \pm 0,2$ ml de la solution d'hydroxyde de sodium choisie dans un récipient à réaction de 200 ml, de forme haute. Régler la température à $20 \pm 0,2$ °C (voir Note 1 ci-contre) en le plaçant dans un bain thermostatique.

Placer la prise d'essai dans la solution d'hydroxyde de sodium et la laisser gonfler pendant 2 minutes. Agiter dans le récipient à réaction pendant 3 minutes ou jusqu'à désintégration complète de la pâte (voir Note 2 ci-contre). Sortir l'agitateur du récipient à réaction. Il peut rester des fibres et de l'hydroxyde de sodium sur l'agitateur, mais la perte est négligeable, étant donné la faible concentration. Maintenir le mélange à $20 \pm 0,2$ °C pendant 60 minutes à partir du moment où la pâte est entrée en contact avec la solution d'hydroxyde de sodium.

Au bout de 60 minutes, agiter le mélange à l'aide d'une baguette de verre et filtrer avec une faible aspiration sur un creuset ou entonnoir* à fond de verre fritté et en évitant le passage de l'air à travers le résidu. Jeter les premiers 10 à 20 ml du filtrat; recueillir les 40 à 50 ml suivants dans une fiole propre pour l'essai.

Avec une pipette, transvaser 10,0 ml (voir Note 3 ci-contre) du filtrat dans une fiole conique de 250 ml. Ajouter avec une pipette 10,0 ml de solution de bichromate de potassium, puis ajouter avec précaution, en agitant circulairement la fiole, 30 ml d'acide sulfurique concentré. S'assurer que la température est comprise entre 125 et 130 °C.

Maintenir la solution chaude pendant 10 minutes au-dessus de 120 °C pour permettre l'oxydation complète, puis laisser refroidir la fiole à la température ambiante.

Suivant le cas, procéder comme suit :

- a) Ajouter 50 ml d'eau distillée à la solution refroidie. Refroidir à nouveau, ajouter deux gouttes de solution de ferroïne et doser avec la solution fraîchement étalonnée de sulfate ferreux ammoniacal (voir Note du paragraphe 5.4) jusqu'à virage au violet.
- b) Diluer la solution froide avec de l'eau jusqu'à un volume de 100 ml environ et ajouter 5 ml d'acide phosphorique. Refroidir à nouveau et doser rapidement avec la solution fraîchement étalonnée de sulfate ferreux ammoniacal (voir Note du paragraphe 5.4) jusqu'à ce qu'environ 90 % de la quantité exigée ait été ajoutée. Puis ajouter, avec une pipette, 1 ml de solution de diphénylamine sulfonate de sodium et poursuivre sans délai le dosage jusqu'au virage du brun foncé au vert clair, en passant par le violet (voir Note 4 ci-contre).

Faire un essai à blanc en remplaçant le filtrat par 10 ml de la solution d'hydroxyde de sodium choisie et en effectuant le dosage à peu près à la même température et dans le même temps (voir Note 5 ci-contre).

* Les filtres utilisés doivent être lavés avec un mélange sulfochromique, c'est-à-dire une solution de bichromate de potassium dans l'acide sulfurique.

NOTES

1. La solubilité dans la solution d'hydroxyde de sodium à 18 % n'est pas affectée par une variation de température de quelques degrés. A cette concentration, la température peut être maintenue à 20 ± 2 °C.

La solubilité dans une solution d'hydroxyde de sodium plus diluée (à 10 % par exemple) est beaucoup plus sensible aux variations de température. A cette concentration plus faible, la température du mélange doit être maintenue à $20 \pm 0,2$ °C.

2. Une augmentation de la durée d'agitation n'a pas d'effet significatif sur la solubilité dans les solutions d'hydroxyde de sodium, mais on obtient des valeurs trop basses, si la désintégration n'est pas complète. Il faut donc poursuivre l'agitation jusqu'à ce que l'échantillon soit entièrement désintégré.
3. On peut prendre 10 ml de filtrat pour l'essai des pâtes pour transformations chimiques ordinaires. Si la solubilité dans la solution d'hydroxyde de sodium est supérieure à 16 %, réduire la prise à 5 ml et la quantité d'acide sulfurique à 25 ml. Si la solubilité est inférieure à 5 %, prendre 20 ml de filtrat et 45 ml d'acide sulfurique.

Dans l'essai à blanc, prendre les mêmes volumes de solution d'hydroxyde de sodium et d'acide sulfurique.

4. Dans une solution acide de bichromate de potassium en excès, l'indicateur est partiellement oxydé, ce qui n'a pas seulement pour résultat une consommation en bichromate de potassium, mais également une modification des caractéristiques de teinte originales. Comme l'oxydation dépend de facteurs tels que quantités et concentrations relatives de bichromate de potassium et d'indicateur, le bichromate de potassium en excès devra être réduit aussi rapidement que possible, ce qui peut être fait de la façon la plus efficace en ajoutant l'indicateur aussitôt après "la neutralisation" des 90 % environ de l'excès de bichromate de potassium. Lorsque le dosage est terminé rapidement, l'erreur due à l'indicateur est jugée négligeable.
5. On peut aussi faire un dosage iodométrique. Dans ce cas, il doit en être fait mention dans le procès-verbal d'essai.

Verser la solution froide, après oxydation, dans une fiole conique de 1000 ml, en ajoutant 500 ml d'eau distillée. Ajouter 2 g d'iodure de potassium KI, en maintenant la température en dessous de 10 °C, agiter circulairement la fiole pour dissoudre et mélanger, puis laisser reposer pendant 5 minutes. Titrer avec une solution normalisée de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N en ajoutant de l'amidon en poudre de qualité "pour analyses", quand la couleur jaune de l'iode a presque disparu. Le virage se fait du bleu foncé au vert clair. Faire un essai à blanc en remplaçant le filtrat par 10 ml de solution d'hydroxyde de sodium. Faire les calculs selon la méthode décrite au paragraphe 9.1, *a* et *b* étant les volumes correspondants de thiosulfate de sodium et *n* sa normalité.

9. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Effectuer deux dosages sur le même échantillon.

9.1 Mode de calcul

Calculer la solubilité dans la solution d'hydroxyde de sodium comme suit :

$$S_c = \frac{6,85 (b - a)n \times 100 \times 100}{1000 \times m.V} = \frac{68,5 (b - a)n}{m.V}$$

où

S_c est la solubilité dans la solution d'hydroxyde de sodium selon la présente Recommandation ISO, en pour cent, où c est la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée;

a est le volume de solution de sulfate ferreux ammoniacal consommé pour le dosage de l'échantillon, exprimé en millilitres;

b est le volume de solution de sulfate ferreux ammoniacal consommé pour l'essai à blanc, exprimé en millilitres;

n est la normalité de la solution de sulfate ferreux ammoniacal;

m est la masse de l'éprouvette, calculée sur la base de la pâte sèche à l'étuve, exprimée en grammes;

V est le volume du filtrat soumis à l'oxydation, exprimé en millilitres;

6,85 est le facteur empirique tenant compte de la quantité de cellulose correspondant à un milliéquivalent de bichromate de potassium, exprimé en milligrammes (voir Note ci-dessous).

NOTE. — Théoriquement, 1 milliéquivalent de bichromate de potassium correspond à 6,75 mg de cellulose ou d'autres hexosanes, et à 6,60 mg de pentosanes. Les constituants solubles dans la pâte consomment généralement moins d'oxydant que la quantité théorique, parce qu'ils contiennent des oxycelluloses, d'où l'emploi d'un chiffre plus élevé (6,85 mg).

9.2 Précision du dosage et expression des résultats

Les résultats des deux dosages doivent concorder à moins de 0,3 %.

Exprimer la solubilité moyenne dans les solutions d'hydroxyde de sodium avec une décimale. Utiliser les symboles S_{10} , S_{18} , etc. correspondant respectivement à la concentration de 10 g, 18 g, etc. d'hydroxyde de sodium pour 100 g de solution (voir aussi Note 5 du chapitre 8).

NOTE. — En exprimant les résultats sous la forme $100-S_c$, on obtient, pour certaines pâtes contenant moins de 0,1 % de cendres et d'impuretés autres que les hydrates de carbone, un chiffre R_c qui se rapproche de celui qui est trouvé par la méthode de la résistance aux solutions d'hydroxyde de sodium décrite dans la Recommandation ISO/R 699.

10. PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

Le procès-verbal d'essai doit indiquer les résultats obtenus et mentionner en outre toutes les conditions de l'essai et tous les détails opératoires facultatifs ou non prévus dans cette Recommandation ISO, ainsi que les incidents éventuels pouvant avoir agi sur les résultats.