

Université du Québec
INRS-Eau, Terre et Environnement

**COMPORTEMENT DE FORMULATIONS CONTENANT DU
TNT/RDX/HMX ET UN THERMOPLASTIQUE ÉLASTOMÈRE
ÉNERGÉTIQUE (TPEE) À BASE DE POLYAZOTURE DE
GLYCIDYLE (PAG)**

Par

Marie-Claude Lapointe

Mémoire présenté pour l'obtention
du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)

Jury d'évaluation

Examineur interne	Norman Tassé, Ph.D. INRS-Eau, Terre et Environnement
Examineur externe	John Molson, ing. Université Laval
Directeur de recherche	Richard Martel, ing., Ph.D. INRS-Eau, Terre et Environnement
Codirecteur de recherche	Sonia Thiboutot, Ph.D. RDDC-Valcartier
	Guy Ampleman, Ph.D. RDDC-Valcartier

2010

©droits réservés de Marie-Claude Lapointe, 2010



RÉSUMÉ

Au cours des dernières années, les chercheurs de RDDC-Valcartier (Recherche et développement pour la défense Canada-Valcartier) ont développé une nouvelle formulation énergétique dite «verte» (récupérable et recyclable) et à risques atténués appelée GIM (*Green Insensitive Munition*) en incorporant un thermoplastique élastomère énergétique (TPEE) à base de polyazoture de glycidyle (PAG) avec de l'Octol (70 % HMX et 30 % TNT). Cette formulation possède une puissance énergétique satisfaisante et des propriétés mécaniques intéressantes grâce à ses interactions intermoléculaires. De plus, des travaux sur le devenir environnemental des explosifs ont démontré que le TNT se transforme dans l'environnement et que le HMX est moins soluble et moins toxique que le RDX. Ces caractéristiques laissent supposer que cette formulation réduira la contamination des sols, de l'eau de surface et surtout de l'eau souterraine produite par l'entraînement des militaires sur les territoires canadiens.

Le devenir environnemental des composés qui entreront dans les formulations énergétiques des munitions du futur est d'une grande importance pour le ministère de la défense. Aucune étude environnementale n'a été conduite jusqu'à ce jour afin de déterminer quel sera le devenir environnemental des éléments constituant le GIM (*Green Insensitive Munition*) et ses impacts sur l'environnement. Des essais en laboratoire ainsi qu'à l'extérieur ont alors été réalisés. Il a été établi que peu importe la surface spécifique des formulations comprenant le TPEE à base de PAG, de la température d'essai et de l'agitation, la présence de ce dernier dans les formulations de XRT et de GIM n'a pas d'effet sur la cinétique ni la solubilité du TNT, du RDX et du HMX lors des essais de dissolution en conditions statiques et de dissolution. Sa présence n'a également aucun effet sur le transport et la dégradation des matériaux énergétiques (ME), car aucune adsorption et sous-produits n'ont été détectés lors des essais en colonnes de sable saturées en eau. Pour ce qui est des essais extérieurs, le TPEE incorporé dans le XRT et le GIM ralentit la cinétique de dissolution des ME. Finalement, l'analyse morphologique des formulations ayant fait l'objet de ce projet indique que le TPEE à base de PAG minimise

la friabilité de la formulation et protège ainsi les surfaces des formulations contre l'effet des précipitations, du gel et du dégel ainsi que du soleil.

ABSTRACT

Over the past few years, Defence Research and Development Canada - Valcartier has developed a new “green” energetic material (said to be recoverable and recyclable) with reduced risk called GIM (Green Insensitive Munition). This material was created by incorporating an energetic thermoplastic elastomer (ETPE) made from glycidyl azide polymer (GAP) with Octol (70 % HMX and 30 % TNT). This formulation has a sufficient energetic capacity and interesting mechanical properties derived from the intermolecular interactions. Additionally, research on the environmental fate of explosives has demonstrated that environmental exposure transforms TNT, and that HMX is less soluble and less toxic than RDX. It can be assumed by these characteristics that this formulation will reduce soil, surface water and especially groundwater contamination throughout Canadian military trainings areas.

The environmental impact of composites used in the energetic material formulation of future munitions is of great importance to the department of national defence (DND). Until now, no environmental study had been conducted on the elements used to create the GIM (Green Insensitive Munition) to determine if this new energetic formulation will have an impact on the environment. This study presents the results of testing in both a laboratory setting, as well as in the field. During testing on diffusion and dissolution, it was determined that independently of the specific surface of the formulation containing the ETPE made from GAP, the temperature and the stirring rate, the presence of the polymer within the formulation of XRT and GIM does not have an effect on kinetics or the solubility of TNT, RDX and HMX. As well, the presence of this compound has no effect on the transportation and the degradation of energetic materials (EM) since no adsorption or sub-products were detected during the water-saturated sand column tests. During outdoor testing, it was determined that the ETPE incorporated within XRT and GIM helps to slow down the kinetic solubility of EM. Lastly, the morphological analysis of all formulations within this study indicates that the ETPE made from GAP leads to less

friable formulations and protects the surface of the formulations against the effect of rain, sun, frost, as well as freeze-thaw cycles.

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier Richard Martel, mon directeur de recherche à l'INRS-ETE. Il m'a permis de jumeler deux domaines de recherche différents afin de bâtir un projet de recherche qui fait le pont entre mes études antérieures et mes ambitions futures. Je le remercie pour la confiance qu'il a eue envers moi tout au long du projet et pour le temps qu'il m'a consacré. Malgré les kilomètres qui nous ont séparés, sa présence a été marquée. Je veux également remercier Sonia Thiboutot et Guy Ampleman, de RDDC-Valcartier, pour avoir supervisé et dirigé mes travaux. Leur savoir et leur ténacité m'ont bien servi.

Je désire souligner le travail et la patience d'André Marois et d'Annie Gagnon face aux analyses des matériaux énergétiques de mes échantillons. Leur appareil d'analyse a été monopolisé et utilisé pendant plus d'une saison. Je ne peux pas passer sous silence la contribution d'Hélène Gagnon et d'Éric Bergeron. Leur aide pour la mise en forme de mes courbes de calibration et de mes analyses a été l'étape qui a déterminé la « beauté » de mes données expérimentales. Un merci particulier à Thérèse Gamache qui a eu la gentillesse d'avoir échantillonné pendant quelques jours lors de mon départ pour une formation. Je tiens également à remercier Richard Levesque pour sa précieuse contribution lors de mes essais en colonne. Il a également eu la gentillesse d'analyser mes échantillons lors de ces essais. Je voudrais remercier Michel Kervarec pour avoir élaboré les plans de fabrication de mes tables servant à exposer mes mélanges énergétiques à l'environnement. Je veux également remercier Charles Nicole, Serge Trudel et Pascal Béland pour leur aide lors de la mise en œuvre de mes échantillons. Ils ont également eu la gentillesse de s'occuper d'entreposer adéquatement mes échantillons lors de mon départ pour la Nouvelle-Écosse.

Je profite de l'occasion pour remercier Isabelle Poulin pour ses précieuses méthodologies de travail et ses conseils. Je tiens à souligner l'effort incontestable de ma mère et de mon

père pour avoir lu mon mémoire et ce, malgré leur maigre connaissance sur le sujet. Leur support et leur encouragement m'ont été nécessaires.

Finalement, je tiens à remercier Martin, mon conjoint, pour sa patience et la compréhension dont il a fait preuve pendant les innombrables fins de semaine que j'ai passées à aller échantillonner et pour m'avoir supporté tout au long de mon projet, autant pendant les pires que les meilleurs moments.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT.....	v
REMERCIEMENTS.....	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES FIGURES	xiii
LISTE DES TABLEAUX.....	xix
LISTE DES ACRONYMES	xxi
Chapitre 1 Définition du projet de recherche.....	1
1.1 Introduction	1
1.2 But et Objectifs.....	6
1.3 Méthodologie.....	8
1.4 Structure du mémoire	10
Chapitre 2 Les matériaux énergétiques.....	11
2.1 Matériaux énergétiques	12
2.1.1 Le trinitrotoluène.....	13
2.1.2 Le RDX	15
2.1.3 Le HMX	17
2.1.4 La Composition B	19
2.1.5 L'Octol 70/30	19
2.2 Les thermoplastiques élastomères	20
2.3 Les thermoplastiques uréthanes.....	21
2.4 Les polymères énergétiques	23
2.5 Les thermoplastiques élastomères énergétiques.....	27
2.5.1 Le polyazoture de glycidyle (PAG)	28
Chapitre 3 Transport et comportements des matériaux énergétiques	29
3.1 Transport par gradient de concentration.....	29
3.1.1 Diffusion	29
3.1.2 Solubilité	32
3.1.3 Dissolution	34
3.1.4 Précipitation	40

3.2 Transport	40
3.2.1 Advection	40
3.2.2 Dispersion	41
3.2.3 Nombre de Peclet	45
3.3 Sorption : Adsorption et désorption	46
3.3.1 Modèles d'adsorption	48
3.3.2 Coefficient d'adsorption (K_d)	50
3.3.3 Le facteur de retard (R)	52
3.3.4 TNT	55
3.3.5 RDX	56
3.3.6 HMX	58
3.4 Transformation	58
3.4.1 Biodégradation aérobie	59
3.4.2 Biodégradation anaérobie	65
3.4.3 Transformation photolytique	67
3.4.4 Volatilisation	70
Chapitre 4 Méthodologie et conditions expérimentales	71
4.1 Préparation des échantillons des formulations énergétiques	71
4.1.1 Échantillons cylindriques	73
4.1.2 Échantillons sous forme de poudre	75
4.2 Essais de dissolution en conditions statiques	76
4.2.1 Protocoles expérimentaux	77
4.3 Essais de dissolution en conditions dynamiques	82
4.3.1 Protocoles expérimentaux	83
4.4 Exposition dans l'environnement	87
4.4.1 Conception des tables environnementales et installations	88
4.4.2 Protocole expérimental	90
4.5 Essais en colonne de sol saturée en eau	93
4.5.1 Méthodologie	93
4.5.2 Essais de perméabilité à charge constante	97
4.6 Analyses et contrôle de la qualité	99
4.7 Changements morphologiques	100
4.7.1 Changements morphologiques des échantillons sous forme de pastille	103

Chapitre 5 Résultats et Discussions	105
5.1 Résultats des essais de dissolution en conditions statiques	105
5.1.1 TNT	110
5.1.2 Composition B	111
5.1.3 XRT	113
5.1.4 GIM	115
5.2 Discussion des essais de dissolution en conditions statiques	116
5.3 Résultats des essais de dissolution en conditions dynamiques.....	128
5.3.1 TNT	131
5.3.2 Composition B	132
5.3.3 XRT	133
5.3.4 Octol.....	135
5.3.5 GIM	137
5.4 Discussion des essais de dissolution en conditions dynamiques.....	139
5.5 Résultats des essais d'exposition dans l'environnement	153
5.6 Discussion des essais d'exposition dans l'environnement	164
5.7 Résultats des essais en colonne de sol saturée en eau	167
5.7.1 TNT	168
5.7.2 Composition B	170
5.7.3 XRT	171
5.7.4 Octol.....	172
5.7.5 GIM	173
5.8 Discussion des essais en colonne de sol saturée en eau	175
5.9 Résultats sur les changements morphologiques des échantillons sous forme de pastilles	179
5.9.1 TPEE à base de PAG.....	180
5.9.2 TNT	181
5.9.3 Composition B	184
5.9.4 XRT	189
5.9.5 Octol.....	193
5.9.6 GIM	196
5.10 Constatations générales des changements morphologiques	200
Chapitre 6 Conclusion et Recommandations	203

Bibliographie.....	207
Sites Internet Consultés.....	224
Annexe A Propriétés des matériaux énergétiques	225
Annexe B Dessins Techniques.....	233
Annexe C Essais de dissolution en conditions statiques.....	251
Annexe D Essais de dissolution en conditions dynamiques	273
Annexe E Exposition dans l'environnement.....	295
Annexe F Essais en colonne de sol saturée en eau	319
Annexe G Ouvrages consultés mais non mentionnés	337

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Représentation de la structure du TPEE à base de PAG et MDI.....	3
Figure 1.2. Représentation de la structure du HMX	4
Figure 1.3. Représentation de la structure du RDX.....	4
Figure 2.1. Représentation d'une munition.....	11
Figure 2.2. Structure moléculaire du 2,4,6-TNT, RDX et HMX.....	13
Figure 2.3. Description des copolymères séquencés et segmentés.....	21
Figure 2.4. Polyuréthane segmenté formé à partir du MDI (segment rigide) et du polyéthylène glycol (segment souple).....	23
Figure 2.5. Polymères énergétiques commerciaux	26
Figure 2.6. Schéma de décomposition	26
Figure 3.1. Facteurs causant la dispersion longitudinale à l'échelle des pores.....	42
Figure 3.2. Représentation des isothermes de sorption.....	48
Figure 3.3. Mécanisme de dégradation du TNT par les microorganismes aérobies.....	62
Figure 3.4. Mécanisme de dégradation aérobie du RDX par le Rhodococcus sp. Souche DN22	63
Figure 3.5. Mécanismes de photodégradation postulés pour le RDX.....	69
Figure 4.1. Diamètre moyen des particules (> 250 µm) de Composition B en fonction de la distance du lieu de détonation	72
Figure 4.2. Préparation des pastilles	75
Figure 4.3. Préparation des échantillons sous forme de poudre	76
Figure 4.4. Essais de dissolution en conditions statiques des pastilles.....	79
Figure 4.5. Essais de dissolution en conditions statiques des échantillons sous forme de poudre.....	81
Figure 4.6. Essais de dissolution en conditions dynamiques	85
Figure 4.7. Dissolution en conditions dynamiques des mélanges énergétiques	87
Figure 4.8. Installation des essais dans l'environnement.....	92
Figure 4.9. Installation des essais en colonne de sable	97
Figure 4.10. Représentation schématique de l'essai de perméabilité à l'eau.....	98
Figure 4.11. Stéréomicroscope SZ61-Tr.....	101

Figure 4.12. Logiciel Infinity Analyse de Lumenera Corporation	103
Figure 5.2.1. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du TNT compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de pastille dans l'eau à 8°C.....	118
Figure 5.2.2. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du TNT compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de pastille dans l'eau à 15°C.....	118
Figure 5.2.3. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du TNT compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de pastille dans l'eau à 20°C.....	119
Figure 5.2.4. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du TNT compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de poudre dans l'eau 8°C	120
Figure 5.2.5. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du TNT compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de poudre dans l'eau à 15°C.....	120
Figure 5.2.6. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du TNT compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de poudre dans l'eau à 20°C.....	121
Figure 5.2.7. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du RDX compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de pastille dans l'eau à 8°C	122
Figure 5.2.8. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du RDX compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de pastille dans l'eau à 15°C	122
Figure 5.2.9. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du RDX compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de pastille dans l'eau à 20°C	123
Figure 5.2.10. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du RDX compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de poudre dans l'eau à 8°C	123

Figure 5.2.11. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du RDX compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de poudre dans l'eau à 15°C	124
Figure 5.2.12. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du RDX compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de poudre dans l'eau à 20°C	124
Figure 5.4.1. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du TNT compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de pastille dans l'eau à 8°C	140
Figure 5.4.2. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du TNT compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de pastille dans l'eau à 20°C	141
Figure 5.4.3. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du TNT compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de poudre dans l'eau à 8°C	142
Figure 5.4.4. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du TNT compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de poudre dans l'eau à 20°C	143
Figure 5.4.5. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du RDX compris dans les formulations énergétiques sous forme de pastille dans l'eau à 8°C	144
Figure 5.4.6. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du RDX compris dans les formulations énergétiques sous forme de pastille dans l'eau à 20°C	144
Figure 5.4.7. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du RDX compris dans les formulations énergétique sous forme de poudre dans l'eau à 8°C	145
Figure 5.4.8. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du RDX compris dans les formulations énergétiques sous forme de poudre dans l'eau à 20°C	145

Figure 5.4.9. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du HMX compris dans les formulations énergétiques sous forme de pastille dans l'eau à 8°C	147
Figure 5.4.10. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du HMX compris dans les formulations énergétiques sous forme de pastille dans l'eau à 20°C	147
Figure 5.4.11. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du HMX compris dans les formulations énergétiques sous forme de poudre dans l'eau à 8°C	148
Figure 5.4.12. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du HMX compris dans les formulations énergétiques sous forme de poudre dans l'eau à 20°C	148
Figure 5.5.1. Aperçus saisonniers des installations lors de l'essai d'exposition dans l'environnement des pastilles et des poudres des formulations énergétiques à l'étude	153
Figure 5.5.2 Infiltration cumulative à l'intérieur des Büchner pour chacune des formulations	156
Figure 5.5.4. Comparaison des effets environnementaux sur le TNT compris dans les poudres des mélanges énergétiques à l'étude.....	159
Figure 5.5.5. Comparaison des effets environnementaux sur le RDX compris dans les pastilles des mélanges énergétiques à l'étude	160
Figure 5.5.6. Comparaison des effets environnementaux sur le RDX compris dans les poudres des mélanges énergétiques à l'étude.....	161
Figure 5.5.7. Comparaison des effets environnementaux sur le HMX compris dans les pastilles des mélanges énergétiques à l'étude	161
Figure 5.5.8. Comparaison des effets environnementaux sur le HMX compris dans les poudres des mélanges énergétiques à l'étude.....	162
Figure 5.6.1. Eaux contaminées par les formulations énergétiques à l'étude.....	165
Figure 5.8.1. Comparaison des courbes de fuites du TNT compris dans les formulations énergétiques à l'étude dissoutes dans l'eau à 10°C.....	175

Figure 5.8.2. Comparaison des courbes de fuites du RDX compris dans les formulations énergétiques à l'étude dissoutes dans l'eau à 10°C.....	176
Figure 5.8.3. Comparaison des courbes de fuites du HMX compris dans les formulations énergétiques à l'étude dissoutes dans l'eau à 10°C.....	177
Figure 5.9.1. Physionomie des échantillons de TPEE à base de PAG.....	180
Figure 5.9.2. Physionomie du côté exposé à l'eau des échantillons de TNT sous forme de pastille après les essais de dissolution en conditions statiques	181
Figure 5.9.3. Physionomie du côté exposé à l'eau des échantillons de TNT sous forme de pastille après les essais de dissolution en conditions dynamiques	182
Figure 5.9.4. Physionomie des échantillons de TNT sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement (surfaces exposées aux Büchner).....	183
Figure 5.9.5. Physionomie des échantillons de TNT sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement (surfaces exposées à l'extérieur).....	184
Figure 5.9.6. Physionomie des échantillons de TNT sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement	184
Figure 5.9.7. Physionomie des échantillons de Composition B sous forme de pastille après les essais de dissolution en conditions statiques.....	185
Figure 5.9.8. Physionomie des échantillons de Composition B sous forme de pastille après les essais de dissolution en conditions dynamiques	186
Figure 5.9.9. Physionomie des échantillons de Composition B sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement (surfaces exposées aux Büchner).....	187
Figure 5.9.10. Physionomie des échantillons de Composition B sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement (surfaces exposées à l'extérieur).....	188
Figure 5.9.11. Physionomie des échantillons de Composition B sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement.....	188
Figure 5.9.12. Physionomie des échantillons de XRT sous forme de pastille après les essais de dissolution en conditions statiques.....	190

Figure 5.9.13. Physionomie des échantillons de XRT sous forme de pastille après les essais de dissolution en conditions statiques (échelle 1 cm : 100 microns)	190
Figure 5.9.14. Physionomie des échantillons de XRT sous forme de pastille après les essais de dissolution en conditions dynamiques	191
Figure 5.9.15. Physionomie des échantillons de XRT sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement (surfaces exposées aux Büchner).....	192
Figure 5.9.16. Physionomie des échantillons de XRT sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement (surfaces exposées à l'extérieur).....	193
Figure 5.9.17. Physionomie des échantillons de XRT sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement	193
Figure 5.9.18. Physionomie des échantillons d'Octol sous forme de pastille après les essais de dissolution en conditions dynamiques	194
Figure 5.9.19. Physionomie des échantillons d'Octol sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement (surfaces exposées aux Büchner).....	195
Figure 5.9.20. Physionomie des échantillons d'Octol sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement (surfaces exposées à l'extérieur).....	195
Figure 5.9.21. Physionomie des échantillons d'Octol sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement	196
Figure 5.9.22. Physionomie des échantillons de GIM sous forme de pastille après les essais de dissolution en conditions statiques.....	197
Figure 5.9.23. Physionomie des échantillons de GIM sous forme de pastille après les essais de dissolution en conditions dynamiques	198
Figure 5.9.24. Physionomie des échantillons de GIM sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement (surfaces faisant face aux Büchner)....	199
Figure 5.9.25. Physionomie des échantillons de GIM sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement (surfaces exposées à l'extérieur).....	199
Figure 5.9.26. Physionomie des échantillons de GIM sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement	199
Figure 5.9.27. Physionomie de l'ensemble des échantillons sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement (surfaces exposées à l'extérieur)..	200

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1. Exemples d'accidents survenus avec des matériaux énergétiques.....	24
Tableau.3.1. Solubilité aqueuse des principaux ME.....	33
Tableau 3.2. Pression de vapeur et constante de Henry des matériaux énergétiques	70
Tableau 4.1. Limites de détection et limites de quantification de chacun des composés détectables par la méthode EPA 8330B	100
Tableau 5.1. Caractéristiques physiques des échantillons sous forme de pastille des mélanges énergétiques utilisés pour les essais de dissolution en conditions statiques.....	107
Tableau 5.2. Caractéristiques physiques des échantillons sous forme de poudre des mélanges énergétiques utilisés pour les essais de dissolution en conditions statiques.....	109
Tableau 5.3. Bilan de masse effectué après les essais de dissolution en conditions statiques avec les pastilles des formulations énergétiques à l'étude	125
Tableau 5.4. Paramètres des courbes de dissolution en conditions statiques des échantillons sous forme de pastille	126
Tableau 5.5. Paramètres des courbes de dissolution en conditions statiques des échantillons sous forme de poudre.....	127
Tableau 5.6. Caractéristiques physiques des échantillons sous forme de pastille des formulations énergétiques utilisées pour les essais de dissolution en conditions dynamiques.....	129
Tableau 5.7. Caractéristiques physiques des échantillons sous forme de poudre des formulations énergétiques utilisées pour les essais de dissolution en conditions dynamiques.....	130
Tableau 5.8. Bilan de masse effectué après les essais de dissolution en conditions dynamiques avec les pastilles des formulations énergétiques à l'étude...	149
Tableau 5.9. Solubilités maximales des ME (en ppm) prédites selon les équations de Lynch <i>et al.</i> (2001).....	150

Tableau 5.10. Solubilités maximales des ME (en ppm) compris à l'intérieur d'une formulation prédites selon les équations de Lynch <i>et al.</i> (2002a).....	150
Tableau 5.11. Solubilités maximales atteintes des ME compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de pastille lors des essais de dissolution en conditions dynamiques	151
Tableau 5.12. Solubilités maximales atteintes des ME compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de poudre lors des essais de dissolution en conditions dynamiques	151
Tableau 5.13. Caractéristiques physiques des échantillons sous forme de pastille des formulations énergétiques utilisées pour les essais d'exposition dans l'environnement	154
Tableau 5.14. Caractéristiques physiques des échantillons sous forme de poudre des formulations énergétiques utilisées pour les essais d'exposition dans l'environnement	155
Tableau 5.15. Concentrations maximales retrouvées après une récolte d'eaux de pluie lors des essais d'exposition dans l'environnement	157
Tableau 5.16. Pourcentage de la masse dissoute des ME compris dans les formulations énergétiques lors des essais d'exposition dans l'environnement	163

LISTE DES ACRONYMES

DNT	Dinitrotoluène
EPA	Environmental Protection Agency
GIM	Green Insensitive Munition
HMX	High Melting Explosive (octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HTPB	Hydroxyl-terminated polybutadiene
ICS	Ion Chromatography System
MDI	méthylène di-phénylisocyanate
NC	Nitrocellulose
ME	Matériaux énergétiques
NG	Nitroglycérine
MMR	Massachusetts Military Reservation
MURAT	Munitions à risque atténués
OTAN	Organisation du Traité de l'Atlantique Nord
PAG	Polyazoture de glycidyle
PBTH	Polybutadiène à terminaisons hydroxyles
PBX	Polymeric bonded explosives
RDDC	Recherche et développement pour la défense Canada
RDX	Royal Demolition Explosive (Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine)
TNT	2,4,6 Trinitrotoluène
TPE	Thermoplastique élastomère
TPEE	Thermoplastique élastomère énergétique

TPU	Thermoplastique uréthane
XRT	Experimental Rubbery TNT

Chapitre 1

Définition du projet de recherche

1.1 Introduction

Par définition, les matériaux énergétiques (ME) usuels réagissent violemment en libérant une grande quantité de gaz et d'énergie dans un court laps de temps. Leur capacité à libérer une grande quantité d'énergie instantanément est à l'origine de leur utilisation en tant qu'explosifs dans les munitions. Leur réaction est déclenchée au moment exact souhaité par divers mécanismes tels que les amorces. Par contre, cette qualité peut facilement devenir un défaut car les ME ont souvent été à l'origine de plusieurs incidents et accidents lorsque ces derniers ont réagi de façon non intentionnelle. Un événement bien connu est celui survenu le 29 juillet 1967 sur le porte-avion américain USS Forrestal (CVA-59). Lors de cet accident, 134 personnes furent décédées, 21 avions furent détruits et des millions de dollars de dommages furent chiffrés lorsqu'une roquette fut allumée accidentellement suite à une surtension (Zukas et Walters, 1998). Depuis cet événement, plusieurs programmes de recherches ont été entrepris pour développer des munitions à risques atténués (MURAT). L'Organisation du Traité de l'Atlantique Nord (OTAN, 1995) définit ces munitions comme étant toutes munitions ou explosifs qui répondent de façon fiable aux exigences en matière de performance, de mise en œuvre et de besoins opérationnels, mais pour laquelle on a réduit au minimum la probabilité d'une initiation intempestive ainsi que la gravité des dommages collatéraux qui en résulteraient pour la plate-forme de lancement, les systèmes logistiques et le personnel lorsqu'elle sont soumises à des sollicitations accidentelles. Les critères de classement en tant que munition à risques atténués sont présentés dans le document émis par la France (Ministère de la défense, 1993) intitulé « Doctrine nationale française en matière de munitions à risques atténués ». Ces critères incluent entre autres les types d'agression qui se veulent représentatifs des menaces auxquelles peu être confrontée une munition, les types de réactions qui indiquent le comportement de la munition ainsi que les effets attendus sur l'environnement.

La synthèse de nouveaux explosifs moins sensibles a d'abord été entreprise par certains scientifiques, mais les coûts et les difficultés de production ont freiné ces efforts. C'est alors que le développement de formulations dites « insensibles » a pris naissance. Le principe consiste à disperser des matériaux énergétiques commerciaux dans une matrice caoutchouteuse isolante et absorbante afin d'augmenter la résistance mécanique du produit. Les formulations traditionnelles à base de 2,4,6-trinitrotoluène (TNT) ont de mauvaises propriétés mécaniques, sont fragiles, cassantes et réagissent donc très mal aux stimuli extérieurs comme l'impact et la friction. L'incorporation d'une matrice caoutchouteuse dans ces explosifs confère à la formulation une plus grande stabilité face aux impacts, à la friction et à la chaleur pour ainsi la rendre insensible.

Les premiers explosifs à liant polymère, connus sous le nom de PBX (*Polymeric Bonded Explosives*), ont d'abord été développés. Ces formulations contenaient des liants inertes, tel que le polybutadiène à terminaison hydroxyle (PBTH) (de l'anglais *hydroxyl-terminated polybutadiene*, HTPB), déjà utilisé dans les formulations de propergols (Duchesne, 1980; Pelletier, 1998; Désilets et Côté, 2000; Mathew *et al.*, 2008). Cependant, l'utilisation d'un polymère inerte rend la formulation énergétique moins performante (Zukas et Walters, 1998).

Au cours des dernières années, Recherche et développement pour la défense Canada–Valcartier (RDDC–Valcartier) a développé plusieurs thermoplastiques élastomères énergétiques (TPEE) (Ampleman *et al.*, 1990; 1992; 1998; Désilets *et al.*, 1994). Le plus prometteur semble être un copolyuréthane thermoplastique élastomère linéaire à base de polyazoture de glycidyle (PAG), un polyéther énergétique télchélique à fonctions hydroxyles secondaires, qui a réagi avec du méthylène di-phenylisocyanate (MDI), le diisocyanate le plus couramment utilisé pour la synthèse de polyuréthanes (Figure 1.1). Ce TPEE a été étudié et utilisé depuis plusieurs années soit dans la formulation d'explosif ou de poudres propulsives en raison de sa stabilité et son potentiel énergétique (Ampleman, 1998). Dans le cas des poudres propulsives, le TPEE préparé avec du PAG d'une masse moléculaire de 1000 g/mole a été privilégiée pour donner plus de rigidité à la poudre

alors que le TPEE préparé avec du PAG d'une masse de 2000 g/mole a été privilégié pour donner plus d'élasticité aux formulations d'explosifs.

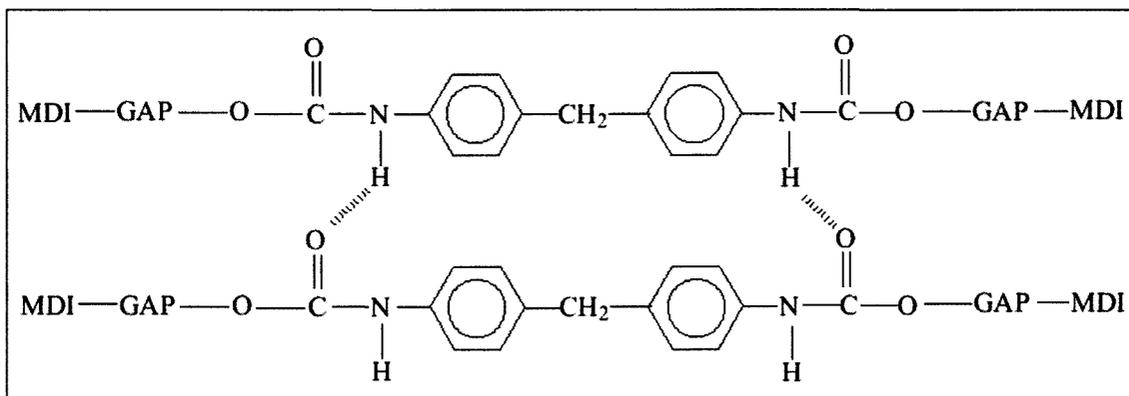


Figure 1.1. Représentation de la structure du TPEE à base de PAG et MDI

Depuis environ cinq ans, RDDC Valcartier a développé de nouveaux explosifs en incorporant ce TPEE dans les formulations explosives existantes (octolite, hexolite) dans le but de les rendre moins sensibles. La production des formulations énergétiques à base de ce polymère est réalisable par le procédé « coulé fondu » en présence de trinitrotoluène (TNT) fondu; un procédé déjà maîtrisé par plusieurs industries. En effet, le TNT fondu agit comme solvant pour le TPEE et on peut ainsi obtenir de nouvelles formulations énergétiques à risques atténués en mélangeant la solution TPEE-TNT fondu à des ingrédients énergétiques, comme le octahydro-1,3,5,7-tétranitro-1,3,5,7-tétrazocine, communément appelé HMX (*High Melting Point Explosive*) (Figure 1.2), et l'hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine, appelé RDX (*Research Department Explosive ou Royal Demolition Explosive*) (Figure 1.3).

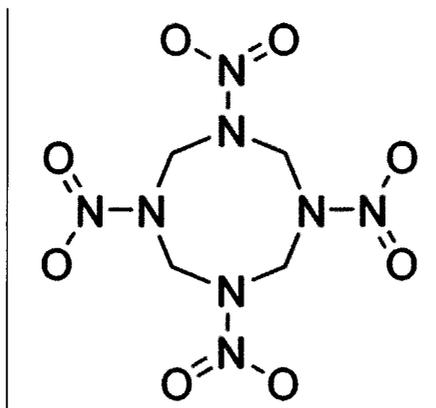


Figure 1.2. Représentation de la structure du HMX

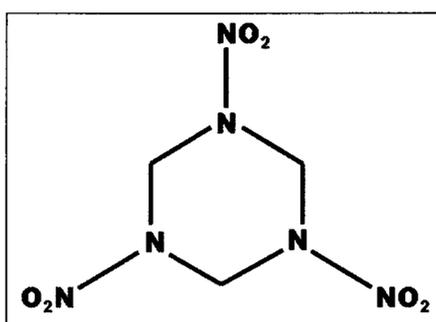


Figure 1.3. Représentation de la structure du RDX

C'est ainsi que RDDC-Valcartier a mis au point une nouvelle formulation énergétique « verte » (parce qu'elle est récupérable et recyclable) et à risques atténués appelée GIM (*Green Insensitive Munition*). Elle comporte un mélange de copolyuréthane thermoplastique élastomère à base de PAG avec de l'Octol (70 % HMX et 30 % TNT) (Ampleman *et al.*, 2002). Cette formulation possède une puissance énergétique satisfaisante et des propriétés mécaniques intéressantes grâce à ses interactions intermoléculaires. De plus, des travaux sur le devenir environnemental des explosifs ont démontré que le TNT se transforme dans l'environnement (Rieger et Knackmuss, 1995; Spain, 1995; McGrath, 1995; Hawari *et al.*, 2000b) et que le HMX est moins soluble et moins toxique que le RDX (Roberts et Hartley, 1992). Ces caractéristiques laissent supposer que cette formulation réduira la contamination des sols de surface et surtout de l'eau souterraine produites par l'entraînement des militaires sur les territoires canadiens. Cette formulation à vulnérabilité réduite pourrait être produite dans les usines servant à la production de TNT et qui possèdent les installations du procédé « coulé fondu ». Dans

cette optique, il serait possible pour ces compagnies de remilitariser le TNT déjà produit en le recyclant dans un mélange avec le TPEE produisant une formulation insensible à valeur ajoutée. Il existe également des quantités incroyables de Composition B, un mélange de 40 % TNT et 60 % RDX, qui sont rendues désuètes dû à leur caractère sensible. En effet, la Composition B renferme 40 % de TNT qui peut être fondu et servir de solvant pour l'introduction du TPEE. Suite au refroidissement de cette nouvelle formulation, on obtient un explosif insensible à l'impact par balle et beaucoup moins sensible à la chaleur. Finalement, toutes ces formulations à base de TPEE peuvent être recyclées et réutilisées puisque les ponts de réticulation du TPEE à base de PAG sont physiques et réversibles. De plus, des travaux récents ont démontré que le recyclage de ces formulations est facilement réalisable (Diaz *et al.*, 2002a et 2002b; Diaz, 2006)

Depuis quelques années, les Forces canadiennes et américaines se préoccupent des différents impacts environnementaux engendrés par leurs activités d'entraînement sur les secteurs d'entraînement. Plusieurs caractérisations environnementales des bases militaires au Canada et aux États-Unis ont démontré la présence d'explosifs et de leurs produits de dégradations dans les sols et dans les eaux souterraines (voir Lewis, 2006 et références y apparaissent). Parmi les études réalisées, plusieurs ont démontré que les munitions qui explosent adéquatement (détonation du premier ordre) contaminent très peu car les explosifs sont complètement brûlés par la détonation (< 0,001 %) (Thiboutot *et al.*, 2003b). Par contre, les munitions qui subissent des détonations de second ordre peuvent projeter des quantités très importantes d'explosifs dans l'environnement. Également, les munitions qui ne fonctionnent pas et qui deviennent des munitions non éclatées finiront par être corrodées et fissurées avec le temps et pourront ainsi libérer leur contenu énergétique dans l'environnement. Il y a également le phénomène de la munition qui explose au dessus du sol et qui projette à grande vitesse des fragments d'acier qui coupent comme un rasoir les munitions non éclatées qui gisent au sol, accélérant ainsi l'exposition de leur contenu énergétique à l'environnement. Dans ces cas, les matériaux énergétiques non consommés se retrouvent sur le sol et sont sujets au lessivage, à la solubilisation et à l'infiltration vers la nappe d'eau souterraine. Ces ME solubilisés qui sont considérés comme cancérigènes et mutagènes (Roberts et Hartley, 1992) se

dirigeront éventuellement vers la nappe phréatique à l'exception du TNT qui se transforme très rapidement dans l'environnement en amino dinitrotoluène qui réagira rapidement avec la matière organique du sol pour devenir non biodisponible en formant un amide (Achnich *et al.*, 1999; Achnich *et al.*, 2000; Thorn *et al.*, 2002a, 2002b ; Dontsova, *et al.*, 2006). Cette contamination de nature chimique peut affecter le sol ainsi que les ressources hydriques de surface et souterraines, lesquelles sont parfois utilisées comme source d'eau potable pour les militaires et les populations environnantes. Cette contamination de l'eau souterraine est catastrophique et peut résulter en la fermeture de bases d'entraînement militaire, comme ce fût le cas en 1999 avec la *Massachusetts Military Reservation* (MMR) aux États-Unis, qui fût fermée par l'*Environmental Protection Agency* (EPA) car l'eau souterraine était contaminée par l'explosif RDX (EPA, 2000; Clausen *et al.*, 2004).

Au Canada, il est primordial de prévoir et de solutionner les effets des activités militaires dans les secteurs d'entraînement afin d'assurer l'entraînement durable des troupes. En effet, il est impératif que l'armée ait accès à des secteurs où elle peut s'entraîner de façon réelle pour être en mesure d'assurer sa mission et c'est pourquoi ces propriétés doivent être protégées à tout prix.

Le devenir environnemental des composés qui entreront dans les formulations énergétiques des munitions du futur revêt ainsi une grande importance pour le ministère de la défense. Aucune étude environnementale n'a été conduite jusqu'à ce jour afin de déterminer quel sera le devenir environnemental des éléments constituant le GIM (*Green Insensitive Munition*) afin d'établir si cette nouvelle formulation énergétique aura des impacts sur l'environnement.

1.2 But et Objectifs

Le but du présent projet de recherche vise à comparer des propriétés physico-chimiques des formulations énergétiques présentement utilisées par les Forces canadiennes (Composition B et Octol) avec celles nouvellement conçues (mélange de Composition B

avec le TPEE à base de PAG et mélange d'Octol avec le TPEE à base de PAG). Ces propriétés physico-chimiques permettront de comprendre le comportement environnemental des formulations contenant une certaine proportion de matériaux énergétiques tel le TNT, le RDX, le HMX et le TPEE à base de PAG dans le cas éventuel de leur déversement dans l'environnement. Cette étude permettra également d'évaluer si la présence de polymère insoluble dans l'eau limite la dissolution et modifie le devenir environnemental des explosifs qui y sont dispersés. En conséquence, nous devrions être en mesure d'affirmer si l'utilisation de ces nouvelles formulations pourrait engendrer une contamination moins sévère des terrains d'entraînement et de l'eau souterraine pour ainsi réduire le potentiel d'impacts sur la santé et l'environnement associées à l'utilisation des engins explosifs.

Pour ce faire, quatre objectifs généraux devront être atteints :

- 1) Évaluer l'effet de la température, de l'agitation et de la surface spécifique sur la solubilisation des formulations énergétiques contenant du TNT/RDX/HMX et un TPEE à base de PAG;
- 2) Démontrer par des essais extérieurs quel est l'effet des conditions climatiques sur la solubilisation et la transformation des formulations énergétiques sous formes de pastille et de poudre;
- 3) Comparer l'adsorption et la dégradation du TNT, du RDX et du HMX dissous avec ou sans la présence de TPEE par des essais en colonne avec le sable du site d'essai d'Arnhem (Valcartier, Québec);
- 4) Constater les changements morphologiques subits par les formulations énergétiques lorsque vieilles à l'extérieur.

1.3 Méthodologie

Pour chacun des objectifs de recherche, voici la méthodologie qui permettra de les atteindre. Ces étapes seront décrites en détails au Chapitre 4.

1) Évaluer l'effet de la température, de l'agitation et de la surface spécifique sur la solubilisation des formulations énergétiques contenant du TNT/RDX/HMX et un TPEE à base de PAG :

- Produire les pastilles et les poudres représentant les deux formes retrouvées dans l'environnement des formulations énergétiques à l'étude, soit :

le TNT pur;

la Composition B (60 % RDX et 40 % TNT);

l'Octol (70 % HMX et 30 % TNT);

le XRT (*Experimental Rubbery TNT*) : 94 % Composition B et 6 % TPEE à base de PAG) et

le GIM (90,5 % Octol et 9,5 % TPEE à base de PAG).

- Déterminer et comparer la cinétique et la solubilité lors d'essais de dissolution en conditions statiques (sans agitation) dans l'eau pour des conditions de 8, 15 et 20 °C de chacune des deux formes des formulations énergétiques à l'étude.
- Déterminer et comparer la cinétique et la solubilité lors d'essais de dissolution en conditions dynamiques (avec agitation) dans l'eau des conditions de 8 et 20 °C de chacune des deux formes des formulations énergétiques à l'étude.
- Comparer les phénomènes de dissolution en conditions statiques et dynamiques menant à la solubilisation.

2) Démontrer par des essais extérieurs quel est l'effet des conditions climatiques sur la solubilisation et la transformation des formulations énergétiques sous formes de pastille et de poudre :

- Concevoir une « table d'essai environnementale » afin d'exposer les formulations énergétiques à l'étude aux intempéries de façon comparable et reproductible.
 - Récupérer et analyser les effluents afin d'établir les cinétiques de dissolution et d'identifier les produits de dégradation de chacune des formulations à l'étude.
 - Comparer le bilan de masse transféré dans la phase aqueuse avec les essais de dissolution en conditions statiques et dynamiques.
- 3) Comparer l'adsorption et la dégradation du TNT, du RDX et du HMX dissous avec ou sans la présence de TPEE par des essais en colonne avec le sable d'Arnhem (Valcartier, Québec) :
- Réaliser les essais en colonne de sable.
 - Analyser et récupérer les effluents.
 - Établir le facteur de retard de chacun des matériaux énergétiques à l'étude.
 - Évaluer la dégradation des ME.
- 4) Constater les changements morphologiques subits par les formulations énergétiques lorsque vieilles à l'extérieur; à Valcartier :
- Constater les changements morphologiques de la surface des pastilles des formulations énergétiques à l'étude, par analyse de photos stéréo microscopiques.

1.4 Structure du mémoire

Ce mémoire se divise en 6 chapitres. Le Chapitre 2 présente une revue de la théorie sur les matériaux énergétiques. Le Chapitre 3 aborde les mécanismes affectant le transport et le comportement des matériaux énergétiques dans le sol. Le Chapitre 4 explique la méthodologie employée pour parvenir au but du présent mémoire. Le Chapitre 5 présente les résultats et les interprétations des essais réalisés. Finalement, le Chapitre 6 résume les principales conclusions ainsi que les recommandations.

Chapitre 2

Les matériaux énergétiques

De manière générale, une munition est divisée en cinq parties soit le projectile, qui est lui-même rempli d'explosifs; la douille, qui contient la charge propulsive; la charge propulsive, qui contient un type différent d'explosif que le projectile; le culot ainsi que l'amorce, qui contient habituellement des explosifs primaires comme l'azoture de plomb, le styphnate de mercure etc. La localisation de chacune des parties est illustrée à la Figure 2.1.

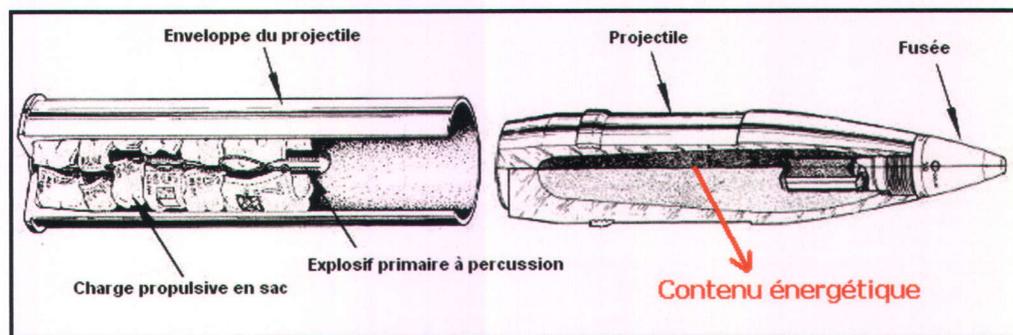


Figure 2.1. Représentation d'une munition

Lors de la mise à feu d'une munition, le contenu de la douille se consume rapidement et les gaz produits par la combustion de la charge propulsive poussent le projectile à travers la culasse en direction de la cible.

Les terrains d'entraînement peuvent être contaminés par les résidus de poudres propulsives et/ou par des résidus de charges explosives contenues dans le projectile. En effet, lors de la mise à feu, certains types de poudre à canon sont brûlés de façon incomplète et des résidus sont déposés sur le sol des positions de tir. Parmi les munitions les plus polluantes, mentionnons les armes à l'épaule anti-char 84-mm de type Carl Gustav qui éjecte 14 % de résidus de propulsifs au pas de tir (Thiboutot *et al.*, 2008). Les projectiles des munitions sont, quant à eux, responsables de la contamination autour des cibles dans les zones d'impacts, ce qui constitue habituellement la plus grande aire des

sites d'entraînement militaires. En effet, il se peut que les projectiles des munitions soient mal ou non amorcés lors du contact avec la cible. Ces projectiles ayant mal ou n'ayant pas explosés peuvent se briser à l'impact. S'ils se retrouvent non brisés sur le sol, ils pourraient corroder avec le temps, se fissurer ou être endommagés lors de contacts directs ou indirects avec d'autres munitions ou par des fragments de celles-ci. Dans tous ces cas, le contenu énergétique non consommé du projectile se retrouve éventuellement sur le sol et sera sujet au lessivage par les précipitations, à la solubilisation et à l'infiltration vers la nappe d'eau souterraine.

Néanmoins, il est reconnu qu'une munition qui détonne parfaitement ne projette dans l'environnement qu'une quantité infime de matériaux énergétiques et peut donc être considérée comme non polluante. Il existe également des projectiles inertes servant à l'entraînement, mais pour des raisons évidentes, ceux-ci ne seront pas considérés dans cette discussion.

Le contenu des munitions est généralement complexe et peut comprendre entre autres, des matériaux énergétiques, des polymères, des plastifiants et des stabilisants. Il est ainsi primordial d'élaborer sur chaque ingrédient et chaque composition mentionnés dans cette étude afin de permettre une meilleure compréhension des interactions possibles entre les divers ingrédients et avec les diverses matrices environnementales.

2.1 Matériaux énergétiques

Les ME sont des molécules organiques composées principalement de carbone, d'azote et d'hydrogène. Une grande majorité des ME comportent un groupement nitro (NO_2^-). Dépendamment de la structure de la molécule, les ME sont classés soit comme nitroaromatiques, nitramines ou esters de nitrate. Dans le premier cas, le NO_2^- est attaché à un atome de carbone situé sur un cycle aromatique. Pour les nitramines, le NO_2^- est lié à un atome d'azote sur un anneau alicyclique, alors que pour les esters de nitrate, il est lié à un atome d'oxygène attaché à un carbone aliphatique. Les principaux composés nitroaromatiques sont le 2,4,6-trinitrotoluène (2,4,6-TNT) et ses sous-produits de

dégradation. Les principales nitramines sont le hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (hexogène ou RDX) et le octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tétrazacine (octogène ou HMX). Les principaux esters de nitrate sont la nitrocellulose (NC) et la nitroglycérine (NG). Dans le cadre de ce projet de recherche, nous ne parlerons que du TNT, du RDX et du HMX, puisqu'ils sont les principales composantes des mélanges énergétiques à l'étude. La structure moléculaire de ces trois composés est présentée à la Figure 2.2.

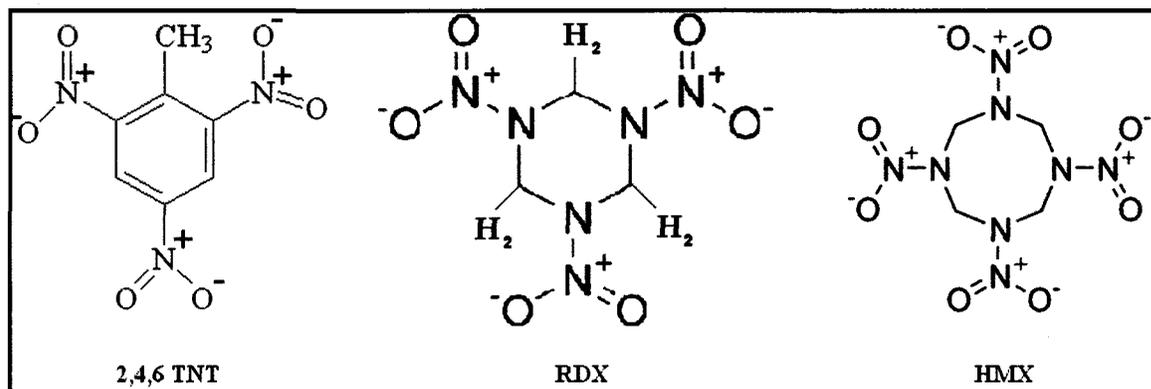


Figure 2.2. Structure moléculaire du 2,4,6-TNT, RDX et HMX

Ces ME possèdent tous une faible solubilité aqueuse, de faibles pressions de vapeur et sont tous solides à température ambiante. Les Tableaux A.1, A.2, A.3 et A.4, présentés à l'Annexe A, décrivent certaines propriétés physico-chimiques des ME à l'étude.

2.1.1 Le trinitrotoluène

Le 2,4,6-trinitrotoluène est l'explosif militaire le plus utilisé dans le monde (Meyer *et al.*, 2002). Son action explosive doit être amorcée par un détonateur puisqu'il dispose d'une faible sensibilité face aux impacts, à la friction et à la chaleur (Tableau A.3). On le retrouve sous forme solide de couleur jaunâtre et n'a aucune odeur détectable (ASTDR 1996). Il possède une basse température de fusion (80,8°C) (Meyer *et al.*, 2002) et sa solubilité dans l'eau est de 130 mg/L à 20°C (Roberts et Hartley, 1992) et de 200 mg/L à 25°C (Yinon et Zitrin, 1993). Il est à noter que ces dernières données varient remarquablement selon les auteurs (Tableau A.4 et le Tableau 3.1).

La structure moléculaire du TNT comporte un cycle aromatique autour duquel se retrouvent trois groupements nitro (NO_2) et un groupement méthyle (CH_3) (Figure 2.2). Le cycle aromatique confère au composé un caractère xénobiotique (possédant des propriétés toxiques). La présence des groupements nitro crée un déséquilibre électrique à l'intérieur de la molécule. Ainsi, une transformation partielle de la molécule électronégative par certaines enzymes électrophiles bactériennes (oxygénases) est possible (Rieger et Knackmuss, 1995). Le groupement méthyle agit comme donneur d'électrons et comble partiellement la déficience en électrons de l'anneau aromatique. Ce groupement est également sensible à l'attaque enzymatique de certaines bactéries (Rieger et Knackmuss, 1995). Finalement, les groupements amines proviennent de la transformation du TNT en mono amino DNT et diamino NT qui peuvent ensuite favoriser l'interaction avec des minéraux argileux ou des acides humiques pour former des liens dipôles ou covalent irréversibles.

Le TNT est manufacturé en lot ou en procédé en continu par la nitration du toluène. En fait, le toluène est nitré dans un procédé à trois étapes en mélangeant de l'acide nitrique et sulfurique afin d'introduire le groupement nitro pour former successivement du 2- et 4-mononitrotoluène (MNT), du 2,4- et du 2,6-dinitrotoluène (DNT) et du 2,4,6-trinitrotoluène. Plusieurs autres composés sont formés, incluant du toluène partiellement nitré, des isomères de TNT asymétriques et des produits d'oxydation (Yinon et Zitrin, 1993). Ces composés indésirables sont extraits du mélange à l'aide d'une solution aqueuse de sulfite de sodium (*Sellite*) qui réagit avec la plupart des composés excepté celui voulu, soit l'isomère 2,4,6-TNT (mais incluant l'isomère asymétrique du TNT). Cette étape forme ainsi des dérivés solubles dans l'eau (Yinon et Zitrin, 1993). Malheureusement, ce procédé conduit à des rejets d'eaux usées contaminées de couleur rouge, appelées en anglais *pink water* (Roberts et Hartley, 1992).

Afin d'employer le TNT à des fins militaires, ce dernier doit être purifié pour obtenir la plus grande proportion possible de 2,4,6-TNT. Deux grades de TNT sont ainsi utilisés. Les grades sont déterminés par les quantités d'impuretés, mesurées par le point de solidification (point de congélation, *freezing point*, ou *setting point*), qui est considéré

mieux reproductible que le point de fusion (Roberts et Hartley, 1992; Urbanski, 1984). Le grade III, qui est le grade le plus pur, à un point de solidification de 80,4°C et existe sous forme cristalline très fine (Roberts et Hartley, 1992). On peut également désensibiliser le TNT en ajoutant une petite quantité (1 à 2 %) de certaines substances stabilisantes.

En ce qui a trait aux effets sur la santé, des observations en laboratoire sur plusieurs tissus et organes humains ont démontré qu'une exposition au TNT provoque des lésions au cerveau, au foie, au sang, aux organes reproducteurs, aux reins, à la vessie ainsi qu'aux yeux (Roberts et Hartley, 1992; Spiker et Crawford, 1992). Des tests sur des bactéries ainsi que sur des animaux ont démontré que le TNT est toxique, mutagène et cancérigène (Roberts et Hartley, 1992; Spiker et Crawford, 1992). De plus, une concentration de plus de 2 µg/L est considérée nocive pour la santé humaine (EPA, 2009).

2.1.2 Le RDX

Le RDX (provenant du nom de code britannique pour *Research Department Explosive* ou *Royal Demolition Explosive*), aussi connu sous l'appellation d'hexogène ou cyclonite, est l'un des explosifs militaires les plus utilisés depuis la Deuxième Guerre Mondiale (Yinon et Zintrin, 1993). Il possède une stabilité chimique plus basse que celle du TNT mais une plus grande puissance énergétique que ce dernier en raison de sa haute densité et de sa haute vitesse de détonation (voir Tableaux A.1, A.2 et A.3) (Meyer *et al.*, 2002; Teipel, 2005). Sullivan *et al.* (1979) ont rapporté que le RDX a approximativement 130 % de la puissance énergétique du TNT. Par contre, les Tableaux A.1, A.2 et A.3 nous démontrent qu'il est considérablement plus susceptible à la détonation par choc mécanique que le TNT. On le retrouve sous forme de cristaux blancs et sa solubilité dans l'eau est de 60 mg/L à 25°C (Yinon et Zintrin, 1993) et de 76 mg/L à 25°C, selon Roberts et Hartley (1992). Comme le montre le Tableau 3.1 (Chapitre 3), les deux dernières références et le Tableau A.4 (Annexe A), plusieurs recherches sur la solubilité du RDX ont été réalisées pour lui attribuer une valeur précise en fonction de la température. Malgré les différences entre les auteurs, tous sont en accord pour associer une faible solubilité aqueuse au RDX.

En raison de cette faible solubilité dans l'eau, Roberts et Hartley (1992) stipulent que la plupart du RDX détecté dans les eaux de rejets des procédés industriels de production se retrouve sous forme de particules non dissoutes.

La molécule de RDX consiste en un cycle de six atomes de carbone et d'azote alternés (voir Figure 2.2). Deux atomes d'hydrogène sont liés à chaque atome de carbone de l'anneau central et un groupement nitro est lié à chaque atome d'azote de l'anneau central par des liens simple azote-azote.

Le RDX est manufacturé principalement par deux procédés utilisant l'hexamine comme composé de base (Yinon et Zitrin, 1993). Dans le procédé de Woolwich, ou nitrolyse directe, l'hexamine réagit avec de l'acide nitrique afin de produire le RDX. Le rendement de ce procédé est de 70 à 75 % et le RDX obtenu ne contient que des traces de HMX (Yinon et Zitrin, 1993). Dans le procédé Bachmann, l'hexamine est réagit à 75°C avec un mélange d'acide nitrique et de nitrate d'ammonium accompagné d'acide acétique et d'anhydride acétique. Ce procédé est plus adaptable pour des productions à grande échelle que la nitration directe (Yinon et Zitrin, 1993). Les premiers produits contiennent approximativement 79 % de RDX, 6 % de HMX, ainsi qu'une variété de produits intermédiaires. Le mélange réactionnel de ce procédé doit mijoter et vieillir afin de convertir les composés intermédiaires en RDX ou tout simplement pour les décomposer (Yinon et Zitrin, 1993). Puisque le RDX pur ne peut être manipulé en raison du grand danger d'explosion accidentelle, ce dernier est immédiatement incorporé dans des formulations ou désensibilisé à l'aide d'additifs immédiatement après sa production. Afin de désensibiliser le RDX pour la livraison ou sa manipulation, le composé pur est mélangé avec de l'eau ou un solvant organique tel qu'un alcool aliphatique. On dit alors que l'explosif est flegmatique (Yinon et Zitrin, 1993).

En ce qui a trait aux effets sur la santé, Ryon *et al.* (1984) (dans Roberts et Hartley, 1992) confirment que l'inhalation chronique du RDX cause des convulsions précédées par de l'insomnie, de l'agitation et de l'irritabilité. Ces symptômes peuvent parfois être suivis d'amnésie et de désorientation temporaire. Kaplan *et al.* (1965) (dans Roberts et Hartley,

1992) ont également observé ces mêmes symptômes auprès de 26 employés d'une usine d'explosifs exposés à des poudres de RDX. Ils ont aussi observé que certains travailleurs ont ressenti des maux de têtes, des vertiges, des nausées et des vomissements. Ketel et Hugues (1972) (dans Roberts et Hartley, 1992) ont rapporté 40 cas de soldats américains intoxiqués par le RDX au Vietnam. Ces soldats ont ressenti des nausées et subis des vomissements. Selon l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (EPA), aucune étude sur l'humain n'a démontré jusqu'à ce jour que le RDX est cancérigène ou mutagène (EPA¹, 2009). Par contre, une limite de 2 ug/L pour l'eau potable a été fixée pour prévenir les risques pour la santé humaine (EPA, 2009).

2.1.3 Le HMX

L'octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine ou l'octogène, est un explosif polynitraminé communément appelé HMX (*High Melting Explosive*). Il est utilisé dans les applications militaires comme explosif pour les obus d'artillerie et comme un composé de propergol pour les combustibles solides (Meyer *et al.*, 2002). Il est également utilisé pour initier certains procédés nucléaires et comme composé dans les formulations d'explosifs à liants plastiques. Le HMX a une puissance énergétique d'environ 130 % comparé à celle du TNT (Roberts et Hartley, 1992). Pour les applications à haute puissance, par exemple dans les charges creuses, le HMX démontre des performances supérieures au RDX (Roberts et Hartley, 1992). Le HMX est un composé solide cristallin blanchâtre à transparent. Sa solubilité aqueuse est de 6,63 mg/L à 20°C et de 140 mg/L à 83°C (Sullivan *et al.*, 1979; Pal et Ryon, 1986 dans Roberts et Hartley, 1992). Ces données ainsi que celles proposées au Tableau 3.1 (Chapitre 3) et au Tableau A.4 semblent converger, sans toutefois être totalement en accord. Malgré ce fait, les chercheurs s'entendent pour référer à une faible solubilité aqueuse du HMX. Cette solubilité suggère donc que le composé détecté dans les eaux de rejets des procédés industriels de production provient des particules de HMX non dissoutes. Il est à mentionner que sa solubilité dans les autres solvants est similaire à celle du RDX (Roberts et Hartley, 1992).

¹ <http://www.epa.gov/NCEA/iris/subst/0313.htm>

Le HMX existe sous quatre formes polymorphiques α , β , δ , et γ . Les formes α , β et γ sont toutes stables à la température de la pièce tandis que la forme δ réagit plus facilement (Arel, 2004). La forme β du HMX est la plus convoitée pour les applications militaires parce qu'elle est la moins sensible et la plus stable à l'impact (Arel, 2004).

Le HMX est manufacturé par un procédé similaire au procédé Bachmann utilisé pour produire le RDX, avec quelques différences (Yinon et Zitrin, 1993). Cette méthode implique la nitration de l'hexamine avec du nitrate d'ammonium et de l'acide nitrique en présence d'anhydride acétique (Roberts et Hartley, 1992). La température de réaction est plus basse que celle du RDX, soit 44°C et les matériaux purs sont mélangés dans un procédé à deux étapes (Yinon et Zitrin, 1993). Le rendement du HMX dans ce procédé est approximativement de 55 à 60 %.

Le HMX ainsi que le RDX ont des réactions chimiques similaires (Yinon et Zitrin, 1993). Une de leurs différences est que le HMX est plus résistant que le RDX à l'action de l'hydroxyde de sodium. Cette différence est utilisée pour séparer les deux explosifs. Cette méthode consiste à chauffer le mélange avec une solution d'hydroxyde de sodium à des conditions dans lesquelles le RDX se décompose et le HMX reste inchangé. Une autre méthode pour séparer le HMX du RDX est basée sur leur différence de solubilité.

En ce qui a trait aux effets sur la santé, il est plutôt difficile de discerner avec exactitude l'ampleur des dommages que peut causer le HMX sur l'être humain en raison du nombre restreint de cas d'exposition directe avec cette substance. Roberts et Hartley (1992) affirment que seulement deux cas d'exposition ont été rapportés dans la littérature. Le premier concerne 93 employés d'une usine de munition qui ont été exposés par inhalation au HMX. Toutefois aucune analyse d'air n'a été effectuée afin de déterminer si des vapeurs de HMX étaient vraiment présentes dans l'air. Soixante et neuf de ces 93 employés ont été directement exposés au HMX par l'entremise d'une exposition au RDX (qui contient du HMX). Aucun effet sur la santé ni symptômes n'ont été identifiés. Le second cas concerne une étude volontaire de gens travaillant dans une usine de

fabrication de munitions. Ces employés ont affirmé n'avoir que des irritations cutanées. Selon l'EPA, aux États-Unis, aucune donnée ne peut confirmer que le HMX est cancérigène ni mutagène (EPA², 2009). Une limite de 0,4 mg/L pour l'eau potable a été fixée pour prévenir les risques pour la santé humaine (EPA, 2009).

2.1.4 La Composition B

La Composition B, parfois nommée hexolite ou hexotol (Meyer *et al.*, 2002) est un mélange de 60 % de RDX et 40 % de TNT. Habituellement, on y retrouve 1 % de cire ou d'autres additifs. La Composition B est très utilisée comme matière de remplissage des obus de gros calibre, tel que les 105 et 155 mm (Defense Canada, 2004; Department of National Defence Canada, 2006). Cette composition est préparée industriellement selon le procédé de « coulé fondu » où le TNT est chauffé au dessus de son point de fusion. Après que le RDX soit ajouté au TNT liquide, le mélange est malaxé puis coulé dans la munition. Lorsque la munition est remplie du mélange, on abaisse la température selon un cycle de refroidissement précis afin d'empêcher la sédimentation. On obtient ainsi une munition pleine de cette formulation solide qui a été jusqu'à maintenant la plus utilisée au monde.

2.1.5 L'Octol 70/30

L'Octol 70/30 est composé d'un mélange de 70 % de HMX et 30 % de TNT (Meyers *et al.*, 2002). La préparation industrielle de l'Octol est similaire au procédé utilisé pour obtenir la Composition B. Par contre, l'Octol est beaucoup plus dispendieux que les explosifs à base de RDX, comme le sont également la Composition B ou le cyclotol, en raison de la complexité de son procédé de fabrication et de purification du HMX. L'Octol est principalement utilisé à des fins militaires en particulier dans les munitions anti-char à l'épaule pour ses capacités de pénétration supérieures. En effet, l'avantage de l'utilisation de l'Octol est que sa présence aide à réduire significativement la grosseur et le poids de la

² <http://www.epa.gov/NCEA/iris/subst/0311.htm>

charge explosive requise, puisque ce mélange énergétique bénéficie d'une meilleure performance que la Composition B en raison de la présence du HMX (Dubé *et al.*, 2005; Diaz *et al.*, 2002). Ainsi, un ratio plus élevé de force versus poids est créé. Ce résultat permet d'obtenir un missile d'une vitesse et d'une portée plus élevée et ce, pour une plus courte envolée. Par conséquent, la cible possède moins de temps pour reconnaître la menace et échapper à l'attaque.

La prochaine section de ce chapitre explique pourquoi les chercheurs veulent incorporer un thermoplastique élastomère énergétique dans les formulations explosives déjà existantes (octolite, hexolite) afin de les rendre moins sensibles. L'idée ici est d'expliquer l'incorporation du TPEE (un polyuréthane) à base de PAG et du MDI dans les formulations explosives existantes (octolite, hexolite) dans le but de les rendre moins sensibles.

2.2 Les thermoplastiques élastomères

Les thermoplastiques élastomères (TPE) sont des copolymères séquencés de type ABA ou AB ou des copolymères segmentés de type $(AB)_n$, dont l'une des unités est de nature thermoplastique et l'autre de nature élastomérique (West et Cooper, 1978.). La Figure 2.3 présente deux copolymères séquencés qui sont des polymères dont les différents motifs sont regroupés en deux ou trois séquences, et un copolymère segmenté qui est un polymère dont les séquences A et B sont de longueurs variables et qui n'excèdent habituellement pas quatre unités (Diaz, 2006).

Copolymères

1) Séquencés :

Dibloc de type AB : aaaaaaaaaaaaaaaaaabbcccccccccccccccccccc

Tribloc de type ABA : aaaaaaaaaabbccccccccccccccccccccaaaaaaaaaaaa

2) Segmentés (souvent le cas pour les polyuréthanes linéaires):

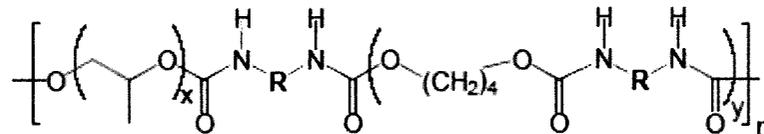


Figure 2.3. Description des copolymères séquencés et segmentés
(Diaz, 2006)

Les unités A forment des segments rigides et contribuent à la solidité ainsi qu'à la stabilité tridimensionnelle du matériau alors que les unités B sont associées aux segments souples et lui apportent sa flexibilité (Lilaonitkul *et al.*, 1979 dans Diaz, 2006). Les interactions intermoléculaires (dipôle-dipôle et liens hydrogènes) entre ces segments agissent comme des ponts de réticulation physique et donnent lieu à la structure tridimensionnelle. Ces ponts réversibles donnent le caractère thermoplastique au copolymère et permettent à un thermoplastique élastomère de réagir de la même façon qu'un élastomère à la température ambiante en offrant également la possibilité d'être fondu ou dissout dans un solvant pour ainsi être mélangé à un ou plusieurs ingrédients. En refroidissant le mélange ou en évaporant le solvant, les ponts de réticulation se reforment et les propriétés élastomériques sont alors retrouvées. Ces caractéristiques uniques sont responsables de leur grande popularité dans plusieurs domaines.

2.3 Les thermoplastiques uréthanes

Les thermoplastiques uréthanes (TPU) appartiennent à la classe des polyuréthanes et couvrent une vaste gamme d'applications dans les domaines des élastomères, des

thermoplastiques élastomères, des peintures, des vernis, des mousses souples et rigides, des revêtements, des fibres, des colles et des adhésifs (Bruins, 1969). Cette versatilité d'utilisation est atteinte grâce à la structure des TPU qui dépend principalement de leur masse moléculaire, de leur degré de réticulation, de leurs forces intermoléculaires, de la flexibilité de leurs chaînes et de leur cristallinité (s'il y a lieu) (Bruins, 1969). De plus, dans la majorité des cas, les polyuréthanes se retrouvent sous forme réticulés. Pour ce qui est des TPU, ces derniers sont des polymères linéaires dit segmentés et sont obtenus par la polyaddition des groupements hydroxyles et des groupements isocyanates à des ratio $NCO/OH = 1$ (Diaz, 2006). Ils ont l'avantage de ne pas être réticulés chimiquement, ce qui leur permet d'être solubles et fusibles.

Les TPU sont synthétisés à partir d'un diisocyanate aliphatique ou aromatique et d'un polyol (un polyester ou un polyéther) dont la masse molaire varie habituellement entre 600 à 6000 g/mol (Walker et Rider, 1988). Un allongeur de chaînes (un diol aliphatique, aromatique ou une diamine) peut également être ajouté lors de la synthèse. Ils ont pour effet d'augmenter la masse molaire des chaînes en liant les groupements isocyanates libres placés en bout de chaîne et d'augmenter la taille des domaines rigides. Ils peuvent également modifier la température de transition vitreuse et les propriétés mécaniques d'un même copolymère par l'intermédiaire du nombre d'atomes de carbone qu'ils contiennent. Dans le cas des polyuréthanes réticulés, ils sont principalement utilisés comme agent de réticulation (Diaz, 2006).

Les segments rigides d'un polyuréthane sont donc composés de diisocyanate et de diol, tandis que les segments souples sont associés au polyéther ou polyester. Les segments rigides et souples alternent dans la chaîne polymère avec un enchaînement entre une et dix unités dans le premier cas et entre 15 et 30 unités dans le deuxième cas (Diaz, 2006). La Figure 2.4 représente une section de la chaîne d'un TPU commercial formé à partir du polyéthylène glycol et du 4,4'-méthylènebis (phényl isocyanate) communément appelé MDI.

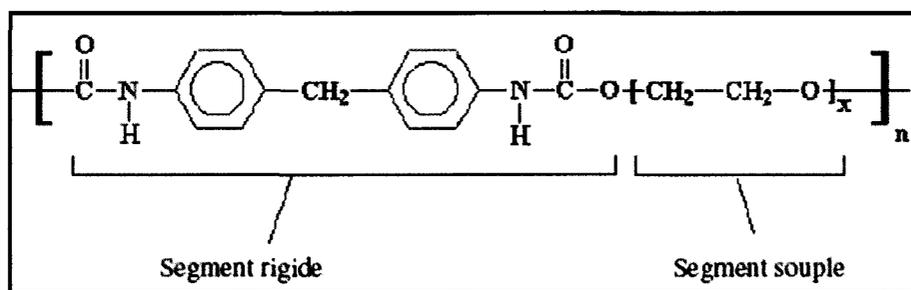


Figure 2.4. Polyuréthane segmenté formé à partir du MDI (segment rigide) et du polyéthylène glycol (segment souple)
(Diaz, 2006)

2.4 Les polymères énergétiques

En raison des accidents survenus dans les usines de production, les entrepôts ou lors d'exercices militaires (voir Tableau 2.1), la communauté scientifique de la Défense s'est fixée comme objectif de développer des formulations énergétiques hautement résistantes à une détonation ou une déflagration initiée accidentellement à partir de la chaleur, d'un impact, de la friction ou d'une réaction chimique (Biddle et Willer, 1990). Afin de désensibiliser les cristaux énergétiques (comme le RDX) aux différents stimuli, il est possible de les enrober d'une matrice caoutchouteuse (polymère) qui insensibilise la formulation. Cette technique offre une résistance mécanique à la formulation finale sans pour autant diminuer sa puissance énergétique.

Tableau 2.1. Exemples d'accidents survenus avec des matériaux énergétiques (Diaz, 2006)

Année	Accident	Lieu
1965	Bien Hoa Base d'aviation américaine	Viêt Nam
1966	USS Oriskany Porte-avion américain 44 morts et 156 blessés	Golf de Tonkin
1967	USS Forrestal Porte-avion américain 134 morts et 161 blessés	Golf de Tonkin
1969	Dépôt de munitions Base militaire américaine	Danang, Viêt Nam
1973	Accident lors du transport (train) 48 blessés	Roseville, Canada
1985	Accident lors du transport 49 blessés	Checotah, Oklahoma, États-Unis
1991	Camp Doha Base militaire américaine 3 morts et 52 blessés	Kuwait
1998	Accident lors du transport	Walden, Ontario, Canada

La première formulation d'explosif à liant polymère, plus couramment appelé *Polymer Bonded Explosives* (PBX), inventée en 1952 aux laboratoires scientifiques de Los Alamos aux États-Unis, consistait à mélanger du RDX avec du polystyrène plastifié (site internet « Introduction of Explosives »³). Depuis cette réalisation, l'engouement pour les polymères énergétiques s'est fait sentir dans plusieurs autres laboratoires qui ont, eux aussi, développé leurs propres compositions (Diaz, 2006). Les polymères énergétiques sont maintenant utilisés dans les formulations de propergols, de poudres à canon et d'explosifs. On les emploie également à des fins civiles. Par exemple, on les emploie comme générateur de gaz pour les sacs gonflables dans l'industrie automobile. Toutefois, du point de vue de la Défense, l'incorporation d'un polymère inerte dans une formulation propulsive n'apporte aucune contribution énergétique supplémentaire lors de sa

³<http://www.rsc.org/ebooks/archive/free/BK9780854046409/BK9780854046409-00001.pdf>

décomposition (Vasudevan et Sundararajan, 1999; Kuwahara *et al.*, 2000). Cette réalité a suscité, au cours des trente dernières années, un grand intérêt pour l'incorporation de polymères énergétiques en tant que liant.

Les polymères énergétiques présentement disponibles sont limités à cinq grandes familles, soit le PAG, le polyGLYN, le polyNIMMO, le AMMO et le BAMO (Colclough *et al.*, 1991; Manser *et al.*, 1988). Ces polymères sont dit énergétiques puisqu'ils contiennent des groupements riches en énergie dans leurs chaînes polymères et que leur décomposition est indubitablement exothermique. La Figure 2.5 illustre ces polymères ainsi que les deux principaux types de groupements énergétiques, soit N_3 et ONO_2 , associés aux unités répétitives retrouvées sur les chaînes de ces polymères énergétiques. Ces groupements se comportent différemment à plusieurs égards. Ils se décomposent de manière différente, ne brûlent pas à la même vitesse et ne dégagent pas la même quantité d'énergie lors de leur combustion. La Figure 2.6 représente la réaction de dégradation de ces deux groupements énergétiques. Kubota et Sonobe (1988) ont proposé un mécanisme pour la décomposition thermique du groupement N_3 présenté à la Figure 2.6a qui semble le plus répandu dans le domaine de la recherche. Cette décomposition libère 685 kJ/mole (Bunyan *et al.*, 1997). Pour ce qui est de la décomposition du groupement ONO_2 , les chercheurs s'entendent sur le mécanisme présenté à la Figure 2.6b qui est amorcé par une scission homolytique et qui dégage une énergie de 167 kJ/mole (Diaz, 2006). Par contre, à la température d'utilisation, ces polymères sont à l'état liquide et, par conséquent, leur résistance mécanique est nulle. Leurs structures doivent donc être modifiées pour leur donner une tenue ou une résistance mécanique adaptée aux applications visées. Différentes stratégies ont alors été envisagées afin d'augmenter la résistance mécanique des liants énergétiques.

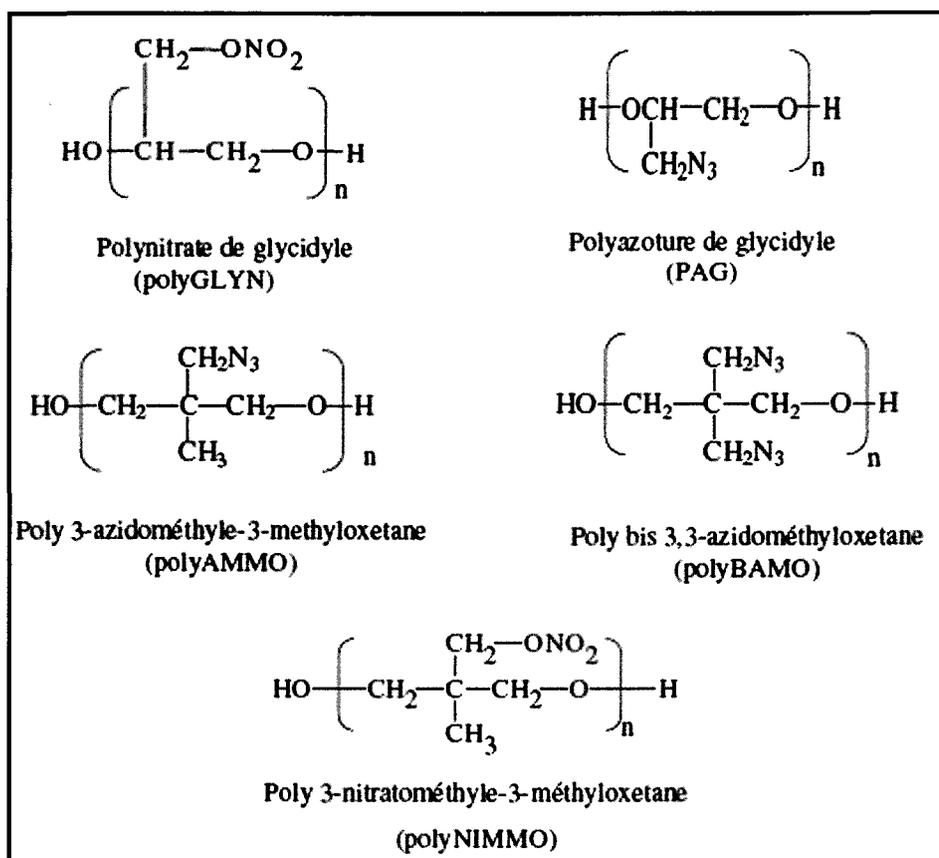


Figure 2.5. Polymères énergétiques commerciaux
(Diaz, 2006)

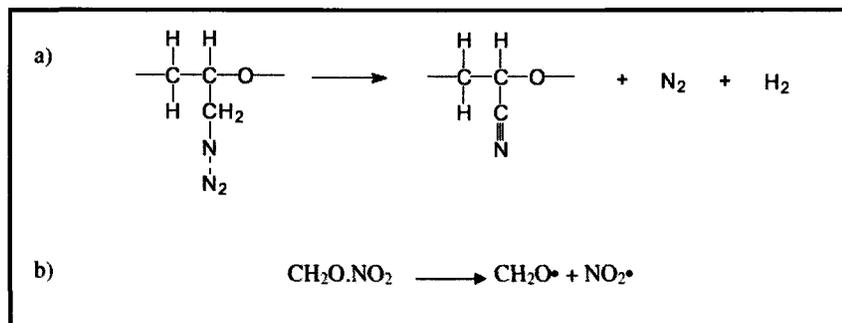


Figure 2.6. Schéma de décomposition
a) du groupement N₃ b) du groupement ONO₂
(Diaz, 2006)

2.5 Les thermoplastiques élastomères énergétiques

L'utilisation d'un thermoplastique élastomère énergétique (TPEE) est une solution élégante au problème des composites à liants polymériques décrite précédemment. Comme défini à la section 2.2, un TPEE peut être fondu ou dissout dans un solvant pour ainsi être mélangé aux ingrédients d'une formulation de poudre à canon, de propergol solide ou d'explosif. Dépendamment du processus utilisé pour préparer une telle formulation, les étapes de refroidissement ou d'évaporation du solvant permettent de reformer les ponts de réticulation et de redonner le caractère élastomère au produit final (Diaz, 2006). En raison de cette particularité, les TPEE sont compatibles avec les trois principaux procédés de préparation des formulations énergétiques. En effet, les TPEE peuvent être incorporés dans les formulations « coulées fondues », les formulations de PBX et celles de poudre à canon. De plus, les formulations finales utilisant des TPEE ne nécessitent aucun temps de cuisson ni aucun délai pour être coulées lorsqu'on les compare aux liants polymères réticulés. Finalement, un avantage à l'utilisation des TPEE d'un point de vue de l'armement est qu'une fois qu'une munition est désuète ou rendue à la fin de son cycle de vie utile ou encore en cas d'erreurs, la formulation peut être recyclée en fondant ou en dissolvant à nouveau l'entière formulation pour ainsi récupérer les ingrédients initiaux, sans perte de matériel lors de la production.

Depuis le début des années 1990, RDDC-Valcartier a apporté une attention soutenue quant au développement d'un TPEE semi-cristallin à base de polyester ou de polyéther énergétique afin de pouvoir l'employer dans les procédés « coulés fondus » dont l'industrie possède déjà les installations appropriées. Malheureusement, les TPEE obtenus se sont toujours avérés amorphes. Depuis les années 2000, RDDC-Valcartier cherche à produire des formulations, toujours réalisables selon le procédé « coulé fondu », en utilisant un TPEE à base de PAG et un diisocyanate (le MDI) dans des formulations explosives existantes (comme l'Octol et la Composition B). Finalement, RDDC s'intéresse présentement au polyuréthane segmenté à base de PAG d'une masse molaire de 2000 g/mol puisqu'il diminue la sensibilité des formulations explosives déjà existantes (Diaz *et al.*, 2002). Ce TPEE, illustré à la Figure 1.1, est celui d'intérêt dans cette étude.

2.5.1 Le polyazoture de glycidyle (PAG)

Le polyazoture de glycidyle (PAG) a suscité beaucoup d'intérêt en tant que liant dans le domaine des matériaux énergétiques. En effet, le PAG diol est actuellement utilisé par la compagnie Eurenco (site internet Eurenco⁴), implantée dans plusieurs pays, comme liant énergétique dans les formulations de propergols solides à haute énergie, d'explosifs à liants polymériques (PBX), de poudres à canon à basse vulnérabilité, dans les générateurs de gaz pour la sécurité automobile et dans les systèmes pyrotechniques (Diaz, 2006). Le PAG, en tant que liant, permet d'augmenter la performance énergétique, de réduire la vulnérabilité et d'améliorer les propriétés physico-chimiques des formulations (Bui *et al.*, 1996). Le caractère énergétique du PAG, sa sensibilité réduite et sa faible production de fumée lui confèrent des avantages que les produits concurrents, comme le HTPB, ne possèdent pas (Eroglu et Güven, 1996). En effet, le PAG contient, dans sa chaîne polymère, des groupements N_3 riches en énergie, estimé à 378 kJ par groupement azoture (une énergie de liaison) par Kubota *et al.* (1988) et à 355 kJ/mole par Frankel et Flanagan (1981). De plus, l'énergie de décomposition de son groupement N_3 est de 685 kJ/mol (Bunyan *et al.*, 1997).

En raison de sa chaleur de formation positive de 957 kJ/kg (Diaz, 2006), le PAG possède encore une fois certains avantages que la majorité des polymères énergétiques n'ont pas : il se décompose facilement et rapidement à des températures relativement faibles, il a une impulsion, une vitesse de détonation et un rendement élevé lors de la génération de gaz (Ross et Birll, 2001). De plus, il fait partie de la famille des polymères énergétiques azidés qui est la seule famille à produire de la chaleur lors de sa décomposition (Kubota *et al.*, 1988). La décomposition exothermique des groupements sous certaines conditions peut également rendre la réaction auto-suffisante (Peebles, 1976; Estes *et al.*, 1971). Ces caractéristiques justifient donc le nombre d'études sur le PAG et l'intérêt à le considérer dans les formulations énergétiques.

⁴ <http://www.energetic-materials.com/fr/publications/docs/EURENCO.pdf>

Chapitre 3

Transport et comportements des matériaux énergétiques

Depuis plusieurs années, le Canada est un des pays qui se préoccupe le plus des différents impacts environnementaux qu'engendre son entraînement militaire. RDDC –Valcartier participe avec intérêt depuis les années 1990 à un programme de caractérisation environnementale de secteurs d'entraînement situés sur des bases militaires canadiennes (Ampleman *et al.*, 1998, 2003, 2004; Thiboutot *et al.*, 1998; Thiboutot et Ampleman, 2000; Thiboutot *et al.*, 2001, 2003; Ballard *et al.*, 2004; Martel *et al.*, 1998, 1999, 2004a, 2004b; Lewis *et al.*, 2005; Lewis, 2006). Ce programme permet de prévoir et de solutionner les effets de l'utilisation des ME pour des activités militaires dans les secteurs d'entraînement. Ainsi, il serait possible d'assurer un entraînement durable des troupes militantes.

Plusieurs caractérisations environnementales de bases militaires au Canada ainsi qu'aux États-Unis ont démontré la présence de matériaux énergétiques et de leurs produits de dégradations dans les sols et dans les eaux souterraines (Ampleman *et al.*, 1998, 2003, 2004; Thiboutot *et al.*, 1998, Thiboutot et Ampleman, 2000; Thiboutot *et al.*, 2001, 2003; Ballard *et al.*, 2004; Martel *et al.*, 1998, 1999, 2004a, 2004b; Lewis *et al.*, 2005; Lewis, 2006). Par conséquent, une compréhension des processus fondamentaux du transport et du comportement des ME utilisés à l'intérieur des formulations est critique afin de mieux comprendre leur devenir environnemental qui les amène vers une contamination potentielle des eaux souterraines et de surface.

3.1 Transport par gradient de concentration

3.1.1 Diffusion

Selon Fetter (1999), la diffusion désigne la tendance naturelle d'un système à rendre homogène les concentrations des espèces chimiques en son sein. En des termes plus

abrégés, la diffusion est la dissémination d'une substance dans un milieu. C'est un phénomène physico-chimique irréversible qui, sous l'effet de l'agitation thermique, déplace des constituants des zones de fortes concentrations vers celles de faibles concentrations. La diffusion résulte de mouvements browniens et prendra lieu aussi longtemps qu'il y aura un gradient de concentration dans le milieu (Fetter, 1999). La diffusion est régie par la première loi de Fick qui fut inspirée de la loi de Fournier sur la conduction de la chaleur :

« Le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration ».

Mathématiquement, le flux diffusif d'un contaminant dissout en condition de régime permanent et à une dimension s'exprime de la manière suivante :

$$F_{Ax} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad \text{Équation 3.1.1}$$

où, dans un milieu B dans lequel se trouve une espèce chimique A , de surface S ; F_{Ax} est le flux de diffusion ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ; D_{AB} est le coefficient de diffusion de A dans le milieu B ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et C_A ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) est la concentration de A en un point donné x (m). Le signe négatif indique que le mouvement provient d'une région de grandes concentrations vers de plus faibles concentrations.

Lorsque l'on veut exprimer cette équation à plus d'une dimension, l'opérateur nabla doit être inséré :

$$F_A = -D_{AB} \cdot \nabla C_A \quad \text{Équation 3.1.2}$$

Il est connu que D est proportionnel à la racine carrée de la vitesse des particules diffusées, qui elle, dépend de la température, de la viscosité du milieu et de la grosseur des particules selon la relation Stokes-Einstein.

Dans des milieux chimiques, autres que pour des solutions idéales, la force motrice de la diffusion pour chacune des composantes d'une formulation est le gradient du potentiel chimique de cette composante. Cette loi, en une dimension, peut être exprimée par :

$$F_i = -\frac{Dc_i}{RT} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad \text{Équation 3.1.3}$$

où l'indice i dénote la i ème composante, c est la concentration ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), R est la constante de gaz ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T est la température absolue et μ est le potentiel chimique de la composante ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Finalement, pour des systèmes où la concentration change en fonction du temps, l'application de la deuxième loi de Fick est de mise. En une dimension, elle s'exprime par (Anderson *et al.*, 1992) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{AB} \cdot \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad \text{Équation 3.1.4}$$

Il est à noter que le procédé de diffusion est un procédé compliqué par le fait que le mélange doit maintenir la neutralité électrique lorsqu'il diffuse dans un milieu (Fetter, 1999). Par exemple, pour une solution de NaCl, le Na^+ ne peut pas diffuser plus rapidement que le Cl^- à moins qu'il y ait d'autres ions négatifs dans la région dans laquelle le Na^+ se diffuse.

De plus, le processus de diffusion est plus lent dans les milieux poreux que dans les milieux strictement aqueux en raison des chemins tortueux que doivent emprunter les ions. Afin de pallier à cette situation, un coefficient de diffusion effectif est employé :

$$D^* = \tau \cdot D$$

Équation 3.1.5

Le coefficient empirique de la tortuosité (τ) est déterminé en laboratoire et varie généralement entre 0.01 et 0.5 (Fetter, 1993).

Lorsque les scientifiques veulent modéliser la diffusion d'un composé dans une solution, ils utilisent l'équation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6 \Pi \mu R_o}$$

Équation 3.1.6

où k_B est la constante de Boltzmann ($\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \text{K}^{-1}$), T est la température en Kelvin, μ est la viscosité du solvant ($\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$) et R_o est le rayon du soluté. Selon Rosenblatt *et al.* (1991), les coefficients de diffusion pour le TNT et le HMX à 25°C sont $6,71 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $6,02 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement.

3.1.2 Solubilité

Le taux de dissolution des ME est un des principaux processus affectant le comportement et le transport des explosifs provenant des munitions qui n'ont pas totalement explosées. Lorsqu'une détonation d'une munition est non complète, les explosifs non consommés se retrouvent généralement sous forme cristalline à la surface des sols. Les cristaux agissent comme des « réservoirs » libérant des explosifs en phase dissoute à chaque épisode d'infiltration. La dissolution de ces explosifs dépend de leurs surfaces spécifiques, du volume d'eau en contact avec eux et de leur temps de contact avec l'eau qui peut varier selon la durée de l'événement de précipitation (Brannon *et al.*, 1999; Arel *et al.*, 2002).

La solubilité dans l'eau des ME est également une propriété fondamentale contrôlant la mobilité des explosifs (Townsend et Myers, 1996). Cette variable fournit des connaissances vitales sur les forces menant à un transfert de masse et permet d'établir des modèles de transport (Ro *et al.*, 1996). En effet, le passage en solution du TNT, HMX et RDX dans les sols mène à plusieurs processus de transformation et de

migration (advection, dispersion, sorption, biodégradation, phototransformation, formation de liens covalents avec la matrice organique des sols etc.) et toutes ces réactions sont limitées par la cinétique de solubilisation (Chiou, 1989; Townsend et Myers, 1996). La solubilité aqueuse détermine la concentration maximale, en phase aqueuse, que les ME peuvent atteindre. La température du milieu et des précipitations en contact avec les ME affecte significativement leur solubilité. Plus la température augmente plus la solubilité s'accroît ou augmente jusqu'à atteindre la solubilité maximale. Le Tableau 3.1 exhibe les valeurs associées aux TNT, RDX et HMX rapportées dans la littérature. Ces faibles solubilités impliquent que lorsque ces ME sont présents à la surface du sol, ils se dissolvent lentement selon une cinétique bien précise et constituent une source de contamination d'eau souterraine et de surface à long terme (Pennington et Patrick, 1990). Il est également à remarquer que d'après Les résultats de Morley *et al.* (2006), la solubilité du TNT et du HMX sont plus faible à 22°C qu'à 20°C probablement causées par des erreurs expérimentales.

Tableau.3.1. Solubilité aqueuse des principaux ME

Composés	Solubilité aqueuse (mg/L)			
	0°C	10°C	20°C	22°C
TNT ^a	100 ^a	110 ^a	130 ^a	117 ^d
RDX ^b	n.d	28,9 ^b	42,3 ^b	46,6 ^d
HMX ^c	n.d	3,07 ^c	4,6 ^c	3,95 ^d

^a Urbanski (1964), McGrath (1995)

^b Sikka et al. (1980); McGrath (1995)

^c Thiboutot et al. (1998)

^d Morley et al. (2006)

n.d = non disponible

Dans les sols où les concentrations en ME sont moins élevées, le passage en solution est contrôlé par la partition des ME dissous avec le sol ou avec le carbone organique contenu dans le sol (Brannon *et al.*, 1999). La partition avec le sol est définie par le K_d qui est une mesure du potentiel de sorption/désorption et exprime la tendance d'un composé organique à être adsorbé. Le K_d est souvent spécifique à un site et dépend de sa méthode de détermination, des conditions environnementales et de la géochimie des phases solides et liquides (Tableau A.5, A.6, A.7). De plus amples explications sont présentées à la section 3.3.2.

3.1.3 Dissolution

Bien que la dissolution des particules de ME soit la première étape reliée au taux-limitant dans le processus de migration des ME (Brannon *et al.*, 1999), il n'existe que peu de données concernant les taux et les mécanismes gouvernant la dissolution *in situ* des résidus d'explosifs avant leur transport et leur transformation dans les couches de sol plus profondes (sous-surface) (Morley *et al.*, 2006).

La description des processus de dissolution des composés énergétiques permet de décrire ces composés comme étant des sources de contamination et de modéliser leur comportement dans l'environnement (Lynch *et al.*, 2003). La sélection des modèles de dissolution et des taux de dissolution affectent non seulement la persistance prédite du composé énergétique dans l'environnement, mais aussi sa concentration en solution.

Comme le suggère Cussler (dans Lynch *et al.*, 2003), une façon de décrire le taux de dissolution d'un composé est d'utiliser une approximation de premier ordre du procédé de dissolution :

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{D}{h}a(C^s - C^b) \quad \text{Équation 3.1.7}$$

où

dm/dt est la variation de la masse solide en fonction du temps ($\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$), D est le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), a est l'aire de surface (cm^2), C^s est la limite de solubilité ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$), C^b est la concentration dans la solution ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$) et h est l'épaisseur de la couche frontière (cm).

De cette équation, on peut affirmer que le taux de dissolution dépend d'une caractérisation prompte de la solubilité du composé, de son aire de surface et du ratio D/h communément appelé coefficient de transfert de masse. Spangord *et al.* (1980), Ro *et al.*

(1996) ainsi que Lynch *et al.* (2001) ont longtemps étudié la solubilité de certains ME pour finalement arriver à une équation générale reliant la solubilité d'un composé avec la température :

$$\ln x_b = \left(\frac{\Delta_{fus}H}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

Équation 3.1.8

où

x_b = la fraction molaire du soluté

$\Delta_{fus}H$ = enthalpie de fusion du soluté

R = constante des gaz

T = température absolue

T^* = température de fusion du soluté.

Cependant, cette dernière équation ne s'applique que pour des conditions idéales. Sachant que les solutions aqueuses contenant des matériaux énergétiques ne sont pas des solutions idéales, Lynch *et al.* (2001, 2002a, 2002b, 2003) ont proposé l'équation suivante :

$$\ln S = A - \frac{B}{T} \quad \text{ou} \quad S = A^* \exp\left(\frac{-B}{T}\right) \quad \text{Équation 3.1.9}$$

où

S est la solubilité ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), A et B sont des constantes uniques à chaque composé et T est la température en Kelvin.

De leurs études, Lynch *et al.* (2001) avancent les Équations 3.2.3 à 3.2.8 soulignant l'effet du pH des eaux utilisées lors des essais de solubilité sur des composés purs :

Pour le TNT à pH 5,7

$$\ln S = 17.263 - \frac{3691.3}{T}$$

à pH 6,2

$$\ln S = 16.777 - \frac{3542.5}{T}$$

Éq. 3.1.10 et 3.1.11

Pour le RDX à pH 5,7	à pH 6,2	
$\ln S = 19.718 - \frac{4727.8}{T}$	$\ln S = 19.818 - \frac{4753.2}{T}$	Éq 3.1.12 et 3.1.13

Pour le HMX à pH 5,7	à pH 6,2	
$\ln S = 22.399 - \frac{6230}{T}$	$\ln S = 23.344 - \frac{6506.8}{T}$	Éq 3.1.14 et 3.1.15

Lynch *et al.* (2001) se sont alors assurés que, dans leurs conditions expérimentales, le pH des eaux utilisées lors de essais de solubilité n'influence pas statistiquement la solubilité et le taux de dissolution des ME. Ils ont alors décrit la solubilité de chacun des ME purs (pour les pH compris entre 4,2 et 6,2) en fonction de la température selon les équations suivantes :

Pour le TNT	
$\ln S = 16.981 - \frac{3607.5}{T}$	Équation 3.1.16

Pour le RDX	
$\ln S = 19.52 - \frac{4670.9}{T}$	Équation 3.1.17

Pour le HMX	
$\ln S = 22.835 - \frac{6358.2}{T}$	Équation 3.1.18

Peu après, Lynch *et al.* (2002a) ont démontré que leurs équations de corrélation pour la solubilité de composés énergétiques spécifiques peuvent également être appliquées lorsque ces composés sont employés dans des formulations énergétiques, comme la Composition B (60 % RDX et 40 % TNT), l'Octol (70 % HMX et 30 % TNT) et le LX-14 (95,5 % HMX et 4,5 % d'Estane). Ces équations sont présentées ci-dessous :

Pour le TNT

$$\ln S = 16.793 - \frac{3556.3}{T} \quad \text{Équation 3.1.19}$$

Pour le RDX

$$\ln S = 19.683 - \frac{4715.4}{T} \quad \text{Équation 3.1.20}$$

Pour le HMX

$$\ln S = 22.399 - \frac{6236.7}{T} \quad \text{Équation 3.1.21}$$

Cependant, les taux de dissolution des composés énergétiques n'ont pas été autant étudiés que leurs solubilités (Lynch *et al.*, 2003; Jenkins *et al.*, 2001; Gilcrease *et al.*, 1996; Thiboutot *et al.*, 1998). Certains affirment que le taux de dissolution des explosifs purs décroît lorsqu'ils sont engagés à l'intérieur d'une formulation, mais pas leur solubilité (Lynch *et al.*, 2002b; Phelan *et al.*, 2002; Taylor *et al.*, 2004). Ceci est évident puisque les explosifs ont de la difficulté à sortir de la matrice. Une fois sorti de cette dernière, les mêmes règles pour leur solubilité s'appliquent (constante diélectrique du milieu, polarité de la molécule, etc.) et sont, par conséquent, les mêmes. Toutefois, Lynch *et al.* (2002a et 2002b) se sont avancés sur la détermination du taux de dissolution du TNT, du RDX et du HMX individuellement (Équations 3.2.15 à 3.2.17) ainsi qu'à l'intérieur de formulations énergétiques, tels que l'Octol, la Composition B et le LX-14 (Équations 3.2.18 à 3.2.19), en fonction de la température et de la surface pour une vitesse d'agitation constante de 150 rpm. Voici les équations obtenues par leurs études :

Seul :

$$\text{TNT} \quad \frac{1}{a} \left(\frac{dm}{dt} \right) = 7 \times 10^{-5} e^{(0,0755\theta)} \quad \text{Équation 3.1.22}$$

$$\text{RDX} \quad \frac{1}{a} \left(\frac{dm}{dt} \right) = 1 \times 10^{-5} e^{(0,0762\theta)} \quad \text{Équation 3.1.23}$$

$$\text{HMX} \quad \frac{1}{a} \left(\frac{dm}{dt} \right) = 5 \times 10^{-5} e^{(0,0635\theta)} \quad \text{Équation 3.1.24}$$

À l'intérieur de la Composition B :

$$\begin{array}{ll} \text{TNT} & \text{RDX} \\ \frac{1}{a} \left(\frac{dm}{dt} \right) = 3 \times 10^{-5} e^{(0,069\theta)} & \frac{1}{a} \left(\frac{dm}{dt} \right) = 7 \times 10^{-6} e^{(0,0574\theta)} \end{array} \quad \text{Équation 3.1.25a et b}$$

À l'intérieur de l'Octol :

$$\begin{array}{ll} \text{TNT} & \text{HMX} \\ \frac{1}{a} \left(\frac{dm}{dt} \right) = 3 \times 10^{-5} e^{(0,0769\theta)} & \frac{1}{a} \left(\frac{dm}{dt} \right) = 1 \times 10^{-6} e^{(0,0728\theta)} \end{array} \quad \text{Équation 3.1.26a et b}$$

où

a est la surface du composé solide pur ou la surface du mélange énergétique (cm^2), dm/dt est la masse dissoute (mg) en fonction du temps (s) et θ est la température ($^{\circ}\text{C}$).

Par le fait même, Brannon *et al.* (2002) affirment, selon leurs études, que le TNT possède le plus haut taux de dissolution ($4164 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), suivi du HMX ($702 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) et du RDX ($361 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) lorsqu'ils sont mesurés en tant que composé pur.

Selon l'équation de départ 3.2.1, il est possible de déterminer le ratio D/h lorsqu'on substitue à partir des Équations 3.2.18 et 3.1.19. Toutefois, ces variables ne peuvent être évaluées indépendamment. Certaines approches de modélisation nécessitent l'identification de h , l'épaisseur de la couche frontière (*Boundary layer film thickness*). L'équation de Stokes-Einstein (Équation 3.1.5) peut être utilisée pour déterminer la valeur du coefficient de diffusion D à n'importe quelle température. Ainsi, sachant la valeur de D/h et D , il est possible de déterminer h .

Finalement, en assumant que le mélange énergétique sous forme solide est une sphère, il est possible de réécrire l'Équation 3.2.1 en terme de rayon sphérique, r :

$$\frac{4}{3}\Pi\rho\frac{d(r^3)}{dt} = \frac{D}{h}(4\Pi r^2)(C^s - C^b) \quad \text{Équation 3.1.27}$$

où ρ est la densité du solide.

Si la concentration dans la solution, C^b , est négligeable, il est acceptable d'écrire l'Équation 3.2.19 en fonction du rayon, r :

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{D}{h\rho}C^s \quad \text{Équation 3.1.28}$$

Cette approche permet de prédire la persistance du composé en tant que solide ainsi que le flux allant en solution et dans l'environnement. Dépendamment du modèle mathématique appliqué, dont trois modèles sont suggérés par Lynch *et al.* (2003), il est possible de prévoir la concentration d'un mélange énergétique dans l'eau à n'importe quel moment.

À titre indicatif, le taux de dissolution du TNT et du HMX double pour chaque tranche de 10°C (Lynch *et al.*, 2002b).

3.1.4 Précipitation

Les explosifs en solution dans la zone non saturée peuvent précipiter si une quantité suffisante d'eau est enlevée, soit par évapotranspiration ou lorsque l'eau du sol gèle. Dans un sol où la distribution des contaminants n'est pas uniforme, où il existe une variété de substrats, où il y a une activité microbienne relativement importante et où la vitesse d'écoulement est importante, la probabilité que l'eau du sol approche la limite de solubilité est toutefois petite (McGrath, 1995).

3.2 Transport

Le transport des explosifs dans les milieux saturés ou non des terrains d'entraînement militaire est complexe. En effet, la saturation en eau du sol a une influence sur la dispersion, tandis que l'advection est influencée à la fois par la saturation et par la structure du sol. L'activité microbienne, la biomasse et les cycles de mouillage (infiltration, dissolution et ruissellement) et de séchage (évapotranspiration et précipitation) du sol sont d'autres facteurs qui ont un effet non négligeable sur le transport. L'advection et la dispersion sont les plus importants processus de transport (Townsend et Myers, 1996).

3.2.1 Advection

L'advection est le mouvement des composés dissous induit par un gradient hydraulique (Freeze *et al.*, 1979; Fetter 1999). Le transport par advection domine dans les zones du sol où l'eau est mobile, soit dans les macropores et dans les fractures entre les agrégats ou dans la matrice de roche. L'advection est normalement le mécanisme de transport le plus important dirigeant la migration de la phase dissoute d'un contaminant dans la zone saturée (Fetter, 1999). La vitesse d'écoulement de l'eau souterraine en condition saturée dans la direction principale d'écoulement (x) est donnée par une équation issue de la loi de Darcy (Fetter, 1999) :

$$v_x = -\frac{K}{n_e} \frac{\delta h}{\delta l}$$

Équation 3.2.1

où

v_x = vitesse d'écoulement de l'eau, selon l'axe principal d'écoulement (L/t)

K = conductivité hydraulique (L/t)

n_e = porosité effective (-)

$\delta h/\delta l$ = gradient hydraulique (L/L)

Cette relation peut s'appliquer à la zone non saturée en remplaçant la conductivité hydraulique saturée par une conductivité hydraulique effective (K_{eff}) qui dépend de la teneur en eau du sol.

Lorsque l'advection est le seul mécanisme de transport pris en considération, le front de propagation est régulier. Dans la réalité, le front de propagation est retardé en partie par les phénomènes de sorption et de dégradation, alors que sa propagation ou son étalement est causé par les phénomènes de dispersion mécanique et de diffusion (Domenico et Schwartz, 1990).

3.2.2 Dispersion

3.2.2.1 Dispersion mécanique

La dispersion mécanique est le processus causant l'étalement du panache de contamination, lequel est provoqué par des variations locales des vitesses d'écoulement de l'eau souterraine (Fetter, 1999). Ces changements de vitesse d'écoulement sont causés principalement par l'hétérogénéité du sol au niveau microscopique (niveau des pores), macroscopique (niveau des puits) et mégascopique (niveau d'un aquifère). Ils dépendent donc de l'échelle selon laquelle l'évaluation est faite.

Fetter (1999) affirme qu'il existe trois mécanismes causant la dispersion d'un contaminant survenant à l'échelle microscopique d'une structure poreuse :

1. Une variation de la vitesse d'écoulement dans les pores due aux différentes grosseurs des pores (engendrant un débit plus rapide de l'eau au centre des pores qu'aux abords);
2. Une variation de la vitesse d'écoulement dans les pores due à la tortuosité de la structure poreuse (certains volumes du fluide doivent parcourir de plus longs trajets);
3. Une variation de la vitesse dans les pores due à la résistance exercée par la rugosité de la surface des pores (engendrant un débit plus rapide de l'eau au centre des pores qu'aux abords);

Ces mécanismes sont également démontrés à la Figure 3.1.

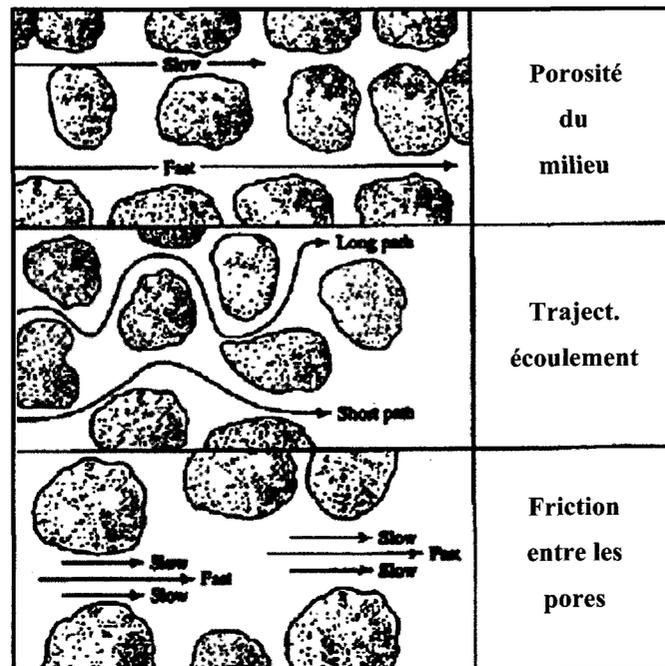


Figure 3.1. Facteurs causant la dispersion longitudinale à l'échelle des pores
a) la porosité du milieu b) la trajectoire de l'écoulement c) la friction entre les pores
(Fetter, 1999)

La résultante de ces trois mécanismes conduit à un mélange des contaminants dissous dans l'eau souterraine engendrant ainsi une dilution du soluté au front de l'écoulement. Il est à mentionner que la dispersion longitudinale se produit le long de la direction d'écoulement et que la dispersion transversale se réalise dans la direction perpendiculaire à l'écoulement.

À l'échelle macroscopique, la dispersion mécanique pour un écoulement à une dimension dans la direction x est déterminée par l'équation suivante (Fetter, 1999) :

$$\text{Dispersion mécanique} = \alpha_L \cdot v_x \quad \text{Équation 3.2.2}$$

où

α_L = dispersivité longitudinale (L)

v_x = vitesse moyenne de l'écoulement de l'eau souterraine (L/t)

3.2.2.2 Dispersion hydrodynamique

La dispersion hydrodynamique se produit lorsque le panache de contamination se dissémine dans la direction longitudinale et transversale par rapport à sa direction principale de migration (Fetter, 1999). Elle regroupe deux processus, soit la dispersion mécanique et la diffusion moléculaire. Comme mentionné dans les sections précédentes, la dispersion mécanique est le phénomène causant l'étalement du contaminant lorsque la vitesse d'écoulement de l'eau souterraine est relativement élevée alors que la diffusion moléculaire devient le processus dominant lorsque la vitesse d'écoulement du panache de contamination est très lente (souvent retrouvée dans la matrice d'un agrégat tel que l'argile ou le silt) (McGrath, 1995). Pour un écoulement à une dimension, la dispersion hydrodynamique (D_L) peut-être exprimée selon (Fetter, 1999) :

$$D_L = \alpha_L \cdot v_x + D^* \quad \text{Équation 3.2.3}$$

où

D_L = coefficient de dispersion hydrodynamique dans la direction principale d'écoulement (L^2/T)

α_L = dispersivité longitudinale (L)

v_x = vitesse moyenne d'écoulement de l'eau souterraine (L/T)

D^* = coefficient de diffusion effectif (L^2/T)

Plusieurs approches peuvent être envisagées afin d'estimer la dispersivité d'un contaminant dans un milieu. L'emploi d'un traceur est convenable, mais coûteux et lent. Par conséquent, il est souvent d'usage de fixer, de façon empirique, le coefficient de dispersivité (α_L) à (Fetter, 1999):

$$\alpha = 0,1 \cdot L_s \quad \text{Équation 3.2.4}$$

où L_s est la longueur du panache de contamination.

Le résultat obtenu procure une valeur de départ qui peut être ajustée par la suite pour répondre aux observations de terrain.

Plusieurs relations ont été avancées au cours des dernières années reliant la dispersivité avec la longueur du panache de contamination (L_s). Xu et Eckstein (dans Fetter, 1999) ont établi, selon leurs données de terrain allant au-delà d'une distance de 3500 mètres, que la dispersivité peut se calculer selon l'équation suivante :

$$\alpha_L = 0,83(\log L_s)^{2,414} \quad \text{Équation 3.2.5}$$

Par contre, pour être plus conservateur, la dispersivité longitudinale peut se calculer selon l'équation de Neuman (Fetter, 1999) puisque ce dernier a établi son équation avec des données de terrain comprises entre 100 m et 3500 m. Cette équation s'exprime comme suit :

$$\alpha_L = 0,0175 \cdot L_s^{1,46}$$

Équation 3.2.6

Malencontreusement, ces deux dernières équations ne peuvent être utilisées que pour la direction principale d'écoulement. Puisqu'il existe trois dimensions en réalité, Fetter (1999) évalue la dispersivité transversale (α_T) comme étant égale à 0,1 fois la dispersivité longitudinale (α_L) et évalue la dispersivité transversale verticale (α_V) comme égale à 0,05 fois la dispersivité longitudinale (α_L).

Plusieurs études suggèrent qu'un grand nombre de composés explosifs dont le TNT, le RDX et le HMX sont fortement mobiles dans les sols et qu'ils sont susceptibles au lessivage (Selim *et al.*, 1995). Le RDX est plus mobile dans le sol que le TNT (Brannon *et al.*, 1999)

3.2.3 Nombre de Peclet

Le nombre de Peclet est adimensionnel et reflète l'importance de l'advection et de la dispersion par rapport à la diffusion dans le transport de masse. En fait, l'utilisation du nombre de Peclet permet de déterminer la vitesse minimale d'injection possible, lors d'essais en colonne, permettant de conserver la prépondérance des phénomènes d'advection et de dispersion sur la diffusion. Ce nombre est décrit comme suit :

$$P_e = \frac{v_x \cdot d}{D_d}$$

Équation 3.2.7

où

v_x = vitesse advective (L/T)

d = diamètre moyen des grains (L)

D_d = coefficient de diffusion

Perkins et Johnson (1963) ont regroupé les résultats de plusieurs mesures expérimentales utilisant des colonnes de sables et des traceurs conservatifs aussi bien que des courbes expérimentales de plusieurs chercheurs pour établir une figure montrant le type de

transport dominant selon différents nombres de Peclet. Pour un nombre de Peclet supérieur à 100, le transport est contrôlé par l'advection et la dispersion. La valeur de D_d est obtenue en multipliant le coefficient de diffusion moléculaire (D_o) par la tortuosité () (Bear, 1972). Selon Bear, la tortuosité varie de 0,56 à 0,8 pour le sable moyen.

3.3 Sorption : Adsorption et désorption

Dans le cas des composés nitroaromatiques et des explosifs en général, la sorption est un phénomène réversible causé par plusieurs mécanismes incluant les forces de Van der Waals, les forces de Coulomb, les liaisons hydrogènes, les échanges de ligands, les liaisons covalentes, les forces dipôle-dipôle, les forces dipôle induits et les forces hydrophobiques (Hasset *et al.* 1989; McGrath, 1995). Quatre processus composent la sorption d'un contaminant avec le sol : l'adsorption, la chémisorption, l'absorption et l'échange ionique (Fetter, 1999).

L'adsorption est un processus dynamique réversible par lequel un composé chimique (contaminant) partitionne de la solution aqueuse et adhère aux particules incluses dans la matrice du sol. Dans certains cas, lorsque la surface des particules constituant la matrice du sol est moins polaire que les molécules d'eau, il y a une forte tendance des molécules organiques non polaires à partitionner de l'eau souterraine vers les particules du sol (Fetter, 1999; Domenico et Schwartz, 1990). Les interfaces adhérentes de la matrice peuvent être une particule solide immobile (grain de sol) ou mobile (colloïdes), l'air de la zone non saturée ou une très petite accumulation de contaminant (explosifs sous forme solide).

Les facteurs qui influencent l'adsorption sont les caractéristiques chimiques des fractions inorganiques et organiques du milieu poreux, les caractéristiques chimiques du contaminant en solution, la température et le pH (Tchobanoglous et Schroeder, 1985). Weissmahr *et al.* (1999) affirment que les phénomènes de sorption des composés nitroaromatiques seraient dominés par de fortes interactions spécifiques à certaines composantes de la matrice du sol et non par des phénomènes de partitions

hydrophobiques. Selon eux, les composés nitroaromatiques sembleraient adopter un comportement se rapprochant beaucoup de celui des composés ioniques dans les sols et les eaux souterraines. Pennington et Patrick (1990) ainsi qu'Haderlein *et al.* (1996) appuient cette observation en démontrant que le contenu en matière organique d'un sol n'influence pas significativement les phénomènes de sorption des composés nitroaromatiques. En fait, Haderlein *et al.* (1996) affirment que le contenu en minéraux argileux d'un sol serait véritablement le facteur influençant le plus les phénomènes de sorption des composés nitroaromatiques. Certaines études (Pennington et Patrick, 1990; Haderlein *et al.*, 1996) mentionnent que les composés nitroaromatiques, particulièrement ceux comportant plusieurs groupements électro-négatifs (NO_2^-), seraient adsorbés spécifiquement et réversiblement par des surfaces des minéraux argileux. Finalement, ces mêmes études stipulent que la sorption des composés nitroaromatiques ne serait vraisemblablement pas influencée par le pH ou la conductivité électrique du milieu.

Une corrélation entre l'adsorption des composés nitroaromatiques et la capacité d'échange cationiques du milieu a été observée par Pennington et Patrick (1990). En effet, selon Haderlein *et al.* (1996), le type de cations présents dans les minéraux argileux influencerait significativement les cinétiques d'adsorption. Ainsi, les cations faiblement hydratés (K^+ , NH_4^+ , Cs^+ , Rb^+) favoriseraient l'adsorption des nitroaromatiques par échange de cations, tandis que les cations plus fortement hydratés (H^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}) diminueraient la capacité d'adsorption des minéraux argileux (Haderlein *et al.*, 1996; Weissmahr *et al.*, 1999). La composition structurale des nitroaromatiques peut également influencer les phénomènes de sorption. Il semble que plus le nombre de groupements amines augmente sur la molécule, plus la molécule possède des affinités pour la fraction argileuse (Rieger et Knackmuss, 1995). Ainsi, le triaminotoluène (intermédiaire de dégradation du trinitrotoluène) possède la propriété d'être lié irréversiblement par des minéraux argileux.

La compétition entre différents composés pour certains sites d'adsorption est souvent observée dans la nature (McGrath, 1995). Leggett (1985) et Loehr (1989) ont découvert l'existence d'une compétition entre le TNT et le DNT pour certains sites d'adsorption

contenus de minéraux argileux. Cette compétition favoriserait l'adsorption du TNT au détriment du DNT. En fait, le TNT, étant plus pauvre en électrons que le DNT, a tendance à se lier physiquement à des surfaces riches en électrons.

3.3.1 Modèles d'adsorption

Trois modèles d'absorption peuvent représenter les phénomènes de sorption d'un contaminant dissout mis en contact avec un sol soit l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich et l'isotherme linéaire (Figure 3.2).

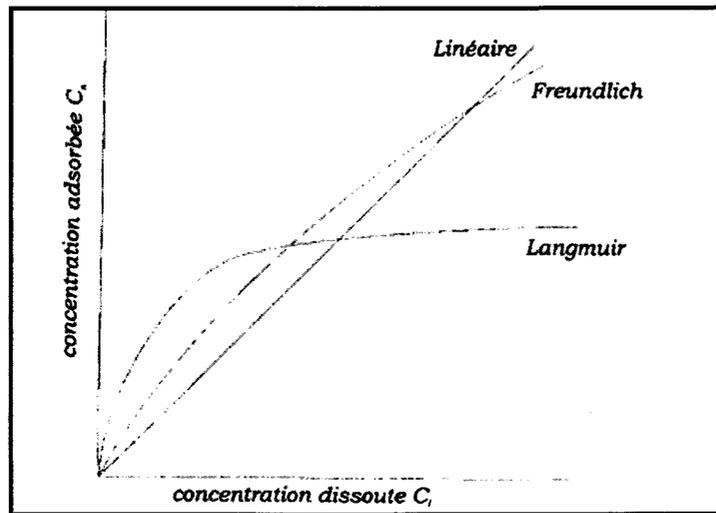


Figure 3.2. Représentation des isothermes de sorption (Hains, 2002)

Le modèle de Langmuir (Équation 3.3.1) a été développé pour des systèmes ayant des solutions diluées. Il est approprié pour des mécanismes de sorption très spécifiques dans lesquels le nombre de sites d'adsorption est limité. Ce modèle prédit une augmentation rapide de la quantité de contaminants adsorbés au fur et à mesure que la concentration du contaminant augmente dans le milieu. À mesure que les sites d'adsorption se saturent, la quantité de contaminants adsorbés tend vers un niveau maximum égale au nombre de sites d'adsorption total (McGrath, 1995; Fetter 1999).

$$C_a = \frac{K_L \cdot C \cdot b}{1 + K_L \cdot C} \quad \text{Équation 3.3.1}$$

où

C_a = concentration du contaminant adsorbé (M/M)

K_L = constante d'adsorption du modèle de Langmuir (L/M)

C = concentration du contaminant dissout (M/L)

b = nombre de sites d'adsorption (quantité maximale de contaminants adsorbé) (M/M)

Le modèle de Freundlich (Équation 3.3.2) est approprié pour des mécanismes de sorption dans le cas de solutions diluées où le nombre de sites d'adsorption est élevé, voir illimité, relativement au nombre de molécules de contaminants présents dans le milieu (Fetter, 1999). Il est à noter que la valeur de N est déterminée expérimentalement et se situe généralement entre 0,3 et 1,7 (Lyman *et al.*, 1992, dans McGrath, 1995)

$$C_a = K_F \cdot C^{1/N} \quad \text{Équation 3.3.2}$$

où

C_a = concentration du contaminant adsorbé (masse de contaminants/masse de sol) (M/M)

K_F = coefficient d'adsorption de Freundlich (M/M)

C = concentration dissoute (masse du contaminant/volume de solution) (M/L)

N = coefficient spécifique aux contaminants

Le modèle d'adsorption linéaire (Équation 3.3.3) est applicable pour des espèces dissoutes d'une concentration inférieure à la moitié de leur solubilité (Lyman *et al.*, 1992, dans McGrath, 1995). C'est un modèle simplifié de Freundlich où le coefficient N prend la valeur de 1. La pente de l'isotherme représente le coefficient d'adsorption linéaire (K_d). Il est à noter que le coefficient d'adsorption linéaire prend fréquemment le nom de coefficient de distribution.

$$C_a = K_d \cdot C$$

Équation 3.3.3

où

C_a = concentration du contaminant adsorbé (masse de contaminants/ masse de sol) (M/M)

K_d = coefficient d'adsorption linéaire (M/M)

C = concentration dissoute (masse du contaminant/volume de solution) (M/L)

3.3.2 Coefficient d'adsorption (K_d)

Le coefficient d'adsorption est une mesure du potentiel de sorption/désorption exprimant la tendance d'un composé organique à être adsorbé à la matrice de l'aquifère. Ainsi, plus la valeur de K_d est élevée, plus le potentiel d'adsorption du contaminant à la matrice de l'aquifère augmente. Le coefficient d'adsorption peut généralement être déterminé par la pente de l'isotherme de sorption lorsque les composés organiques sont fortement adsorbés par la fraction de carbone organique de la matrice de l'aquifère. Pour une isotherme de sorption linéaire, la relation suivante peut être employée :

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc}$$

Équation 3.3.4

où

K_d = Coefficient de distribution pour un isotherme d'adsorption linéaire (L/M)

K_{oc} = coefficient d'adsorption du sol, normalisé pour le contenu en carbone organique (L/M)

f_{oc} = fraction de carbone organique de la matrice

La valeur K_{oc} est généralement estimée par des valeurs empiriques lesquelles le relient au coefficient de partition octanol-eau (K_{ow}) par les relations suivantes (Fetter, 1999) :

$$K_{oc} = a \cdot K_{ow}^b$$

Équation 3.3.5

où

$$K_{ow} = \frac{C_o}{C_w} \quad \text{Équation 3.3.6}$$

lorsque

C_o = masse du composé dissout dans l'octanol

C_w = masse du composé demeurant dissout dans l'eau lorsque l'équilibre est atteint

et a et b sont des constantes déterminées expérimentalement (Fetter, 1999)

Il est également possible de déterminer le coefficient K_{ow} en fonction de la solubilité aqueuse (S_w) pour plusieurs composés organiques par la relation suivante :

$$K_{oc} = \alpha \cdot S_w^\beta \quad \text{Équation 3.3.7}$$

où α et β sont déterminés à partir de données expérimentales (Chiou, 1989).

Il est toutefois très important de mentionner que l'Équation 3.3.4 est basée sur l'hypothèse que la sorption est seulement due au carbone organique contenu dans la matrice. À de faibles valeurs de f_{oc} (< 0,01 %), la contribution relative des minéraux argileux à la sorption peut être significative, rendant l'Équation 3.3.4 inapplicable. En effet, dans le cas où la concentration en minéraux argileux est très importante relativement au contenu en carbone organique, ces minéraux deviennent les principaux sites d'adsorption (Weissmahr *et al.*, 1999). Dans ces conditions, l'utilisation du K_{oc} résulte en une sous-estimation de l'importance de la sorption dans le retard d'un composé. Cependant, les Équations 3.3.4, 3.3.5, 3.3.6 et 3.3.7 ne peuvent s'appliquer directement pour les ME qui n'ont pas de relation directe d'adsorption en fonction de la proportion de matières organiques dans les sols.

Finalement, autre que l'estimation du coefficient d'adsorption en utilisant K_{oc} normalisé en fonction du contenu en matière organique ainsi que la valeur du contenu en carbone organique de la matrice de l'aquifère (méthode empirique), la réalisation d'essais en

colonne et d'essais d'adsorption en lot peut être effectuée afin d'évaluer le coefficient d'adsorption (méthode expérimentale) (EPA, 1992).

3.3.3 Le facteur de retard (R)

L'adsorption d'un contaminant à la matrice d'un sol conduit à un ralentissement (retard) de la progression du contaminant par rapport à l'écoulement de l'eau souterraine (Townsend *et al.*, 1996). En effet, les composés adsorbés sont transportés en solution dans l'eau à une vitesse moyenne inférieure à celle de l'eau selon la relation suivante :

$$v_c = \frac{v_x}{R} \quad \text{Équation 3.3.8}$$

où

v_c = vitesse de transport du contaminant retardé (L/T)

v_x = vitesse moyenne du transport de l'eau souterraine (L/T)

R = coefficient de retard

Ce phénomène est causé par la résidence temporaire de ces composés sur des solides immobiles au cours de leur transport en solution tel que discuté dans les sections précédentes (Fetter, 1999). Le coefficient de retard (R) est toujours calculé relativement à un élément chimique non réactif (Freeze et Cherry, 1979).

Le coefficient de partition (K_d) permet de calculer le retard d'un contaminant dû à l'adsorption. Dans le cas d'une isotherme d'adsorption linéaire, le coefficient de retard est exprimé de la façon suivante :

$$R = 1 + \frac{(\rho_b \cdot K_d)}{n}$$

Équation 3.3.9

où

R = coefficient de retard

ρ_b = densité globale (M/L³)

K_d = coefficient de distribution linéaire (M/M)

n = porosité

Dans le cas où l'isotherme d'adsorption n'est pas linéaire, la relation ci-dessus doit être modifiée afin de prendre en compte la non-linéarité du facteur de retard. Dans le cas d'une isotherme d'adsorption de Freundlich, le coefficient de retard est exprimé par :

$$R_F = 1 + \frac{\rho_b \cdot K_F \cdot N \cdot C^{N-1}}{n}$$

Équation 3.3.10

où

R_F = facteur de retard pour l'adsorption non linéaire selon le modèle de Freundlich

ρ_b = densité globale (M/L³)

K_F = coefficient d'adsorption de Freundlich (M/M)

n = porosité

N = coefficient spécifique aux contaminants

C = Concentration du contaminant (M/M)

Dans le cas d'une isotherme d'adsorption de Langmuir, le coefficient de retard est exprimé par :

$$R_L = 1 + \frac{\rho_b}{n} \left(\frac{K_L \cdot b}{(1 + K_L \cdot C)^2} \right)$$

Équation 3.3.11

où

R_L = facteur de retard pour l'adsorption non linéaire selon le modèle de Langmuir

ρ_b = densité globale (M/L³)

K_L = constante d'adsorption du modèle de Langmuir (M/M)

b = nombre de sites d'adsorption (quantité maximale de contaminants adsorbé) (M/M)

n = porosité

C = Concentration du contaminant (M/M)

3.3.4 TNT

Leggett (1985) a investigué les phénomènes de sorption pour les matériaux énergétiques en présence de bentonite commerciale. Dans le cas du TNT, il a observé que ses résultats s'expliquaient en utilisant deux isothermes d'adsorption différentes. Ainsi, en se basant sur des arguments thermodynamiques, il conclut qu'à faible concentration, l'isotherme de Langmuir représentait le mieux ses résultats, alors qu'à concentration élevée, c'est l'isotherme linéaire qui était la plus appropriée.

Une corrélation appréciable a été avancée par Pennington et Patrick (1990) entre l'adsorption du TNT et le fer extractible, la capacité d'échange cationique (CEC) et le pourcentage d'argile dans le sol. Ces derniers affirment également que le carbone organique total, le calcium, l'aluminium extractible, le manganèse extractible, le pH et la conductivité électrique présentent une plus faible corrélation avec l'adsorption du TNT. Ces affirmations ont été prouvées en évaluant l'importance de la sorption par l'utilisation de treize types de sols différents.

Dans une étude réalisée par Ainsworth *et al.* (1993), l'adsorption du TNT montrait une bonne corrélation avec le pH, la CEC et la fraction de carbone organique dans le sol. Ils affirment que l'isotherme de Freundlich décrit le mieux leurs résultats selon la relation suivante :

$$K_F = 7,69 + 1,6(pH) = 0,035(CEC) \quad \text{Équation 3.3.12}$$

$$\frac{1}{N} = 0,56 + 0,15(\%CO) \quad \text{Équation 3.3.13}$$

où

K_F = constante d'adsorption de Freundlich

pH = $-\log [H^+]$

CO = carbone organique

N = coefficient spécifique aux contaminants

Pennington et Patrick (1990) ainsi qu'Haderlein *et al.* (1996) ont démontré que le contenu en carbone organique a moins d'influence sur l'adsorption du TNT que la capacité d'échange cationique (CEC) et la fraction d'argile dans le sol. Myers *et al.* (1998) affirment que sous des conditions aérobies, l'adsorption du TNT est rapide et que des conditions oxydantes apportent une diminution de l'adsorption du TNT comparativement à des conditions réductrices (Pennington et Patrick, 1990).

Selon Brannon *et al.* (1999), différentes valeurs de K_d , variant entre 0,04 et 11 L/kg, peuvent être associées au TNT en relation avec certains paramètres. En effet, le Tableau A.5 exhibe les valeurs de K_d publiées par différentes sources de la littérature jusqu'à ce jour et ce, selon certains types de sols.

Il est à mentionner que l'adsorption compétitive entre le TNT et ses composantes de transformation ou autres composantes énergétiques peut avoir un effet sur l'adsorption et le transport selon Loehr (1989), Ainsworth *et al.* (1993), Brannon et Pennington (2002) et Haderlein *et al.* (1996). Des valeurs de coefficients de partition ont été mesurées pour certains produits de transformation du TNT (2A-DNT, 4A-DNT, 2,4-DANT, 2,6-DANT, 1,3,5-TNB et 1,3-DNB). Pour l'ensemble des produits, les valeurs sont moins de 1 L/kg dans les sols aquifères et de 2 à 6 L/kg dans les sols de surface (Brannon et Pennington, 2002).

Finalement, selon Haderlein *et al.* (1996) et Pennington et Patrick (1990), l'adsorption et la désorption du TNT sont asymétriques, particulièrement lorsque l'écoulement de l'eau est faible. De plus, l'adsorption ne retarderait pas significativement le transport du TNT dans les sols (Pennington et Patrick, 1990).

3.3.5 RDX

L'adsorption du RDX peut être décrite avec les isothermes linéaires produites par Ainsworth *et al.* (1993), Haderlein *et al.* (1996) et Myers *et al.* (1998). Les coefficients

d'adsorption sont généralement faibles, soit entre 0 et 8,4 L/kg. Ces données démontrent que l'adsorption du RDX dans les aquifères n'influence pas vraiment sa mobilité.

Une étude de Selim *et al.* (1995) montre que le RDX n'est pas fortement retenu dans le sol et qu'il est par conséquent très mobile (Townsend et Myers, 1996). Haderlein *et al.* (1996) ont noté qu'il n'y avait pas de tendance particulière à l'adsorption du RDX sur des minéraux argileux. Par contre, d'autres études montrent que la séquestration du RDX dans les sols est apparemment contrôlée par la matière organique et possiblement par la nature des argiles (Xue *et al.*, 1995) et par la teneur en argile (Leggett, 1985).

La sorption et la désorption du RDX et du HMX sont largement dépendantes du contenu en carbone organique (f_{oc}) du sol (Card et Autenrieth, 1998). Selon ces derniers, approximativement 2 % du RDX et 0,5 % du HMX dans un environnement sol-eau serait adsorbés au sol pour chaque 1 % du contenu en carbone organique. Selon Sikka *et al.* (1980), dans le cas du TNT, la teneur en argile joue un rôle plus important que la teneur en carbone organique dans la sorption du RDX (Pennington *et al.*, 1995). La sorption a donc un effet de retard minimal sur le transport du RDX et du HMX (Card et Autenrieth, 1998).

Dans le cas du RDX, le coefficient de partition a été estimé entre 0,12 et 3,5 L/kg par Brannon *et al.* (1999) tandis que Townsend et Myers (1996) ont rapporté des valeurs allant de zéro jusqu'à 7,8 L/kg.

L'évaluation du K_d du RDX à partir de la CEC montre une bonne corrélation. Par contre, la teneur en carbone organique et le pourcentage d'argile n'ont pas montré de corrélation particulière (Brannon *et al.*, 1999). La corrélation suivante permet d'évaluer la valeur K_d du RDX (Brannon *et al.*, 1999) :

$$K_{d(RDX)} = 0.056CEC + 0.15 \quad \text{Équation 3.3.14}$$

La sorption du RDX sur le matériel d'un aquifère sableux est faible. Tsai *et al.* (1985) ont trouvé une valeur de 1,6 L/kg pour ce type d'aquifère (McGrath, 1995).

Les différentes valeurs de coefficient de partition (K_d) associées au RDX sont résumées au Tableau A.6. Il est à noter qu'en général, le RDX est moins adsorbé que le TNT (Haderlein *et al.*, 1996; Townsend et Myers, 1996).

3.3.6 HMX

Selon Townsend et Myers (1996), le HMX tend à être adsorbé plus fortement que le RDX. Contrairement au TNT et au RDX, les caractéristiques du sol ne peuvent être utilisés pour évaluer le K_d du HMX. Cependant, Myers *et al.* (1998) ont démontré que l'isotherme d'adsorption du HMX est linéaire et que la valeur du K_d peut varier entre 0,089 et 17,7 L/kg selon Brannon *et al.* (1999). Pour les sols de surface, une valeur moyenne de 5,76 L/kg constitue une bonne approximation. Les différentes valeurs de coefficients de partition (K_d) associées au HMX sont résumées au Tableau A.7.

Les coefficients d'adsorption obtenus par Lewis (2006) sont de 0,123 L /kg pour le TNT, 0,091 L/kg pour le RDX et de 0,18 L/kg pour le HMX. Ces valeurs indiquent qu'il y a très peu d'adsorption de ces trois contaminants sur le sol provenant de la zone vadose du champ de tir Arnhem composé d'un sable sans silt ou argile et sans matière organique. En général, le HMX serait moins adsorbé et plus mobile que le TNT (Townsend et Myers, 1996; Price *et al.*, 1998).

3.4 Transformation

La transformation des matériaux énergétiques présents dans un environnement consiste en sa modification par des mécanismes biologiques ou abiotiques (Brannon et Pennington, 2002). Les explosifs sont affectés par plusieurs processus de transformation essentiellement dans leur phase aqueuse. Par conséquent, ces processus sont limités par les cinétiques de dissolution des contaminants (McGrath, 1995). Les transformations

principales des ME comprennent la biodégradation aérobie et anaérobie, la thermolyse et la photolyse (Ringelber *et al.*, 2003).

Selon la structure chimique des différents ME et les résultats d'expériences en laboratoire décrits dans la littérature, il semble que les nitroaromatiques (tel le TNT) et les nitramines (tels le RDX et le HMX) se dégradent selon de nombreux chemins différents dépendant du processus de dégradation et des conditions environnementales. En effet, le sol est un milieu hétérogène où coexistent différents microhabitats et où règnent différentes conditions de pression et d'oxygénation. Des micro-environnements anaérobies sont fréquemment créés par la consommation d'oxygène des bactéries dégradant la matière organique (Chapelle, 1993). De ce fait, des milieux anaérobies et aérobies se côtoient dans le sol et il devient important de comprendre d'une part comment le TNT, le RDX, le HMX et leurs métabolites se comportent dans chacun de ces habitats et d'autres parts comment le passage d'un habitat à un autre modifie les propriétés du contaminant.

3.4.1 Biodégradation aérobie

Les cinétiques de biotransformation sont fortement dépendantes de la biomasse bactérienne du sol et de sa viabilité (McGrath, 1995). Les contaminants organiques ne se trouvant pas en phase aqueuse sont considérés comme n'étant pas disponibles pour les réactions de biotransformation. Par contre, un contaminant encore sous forme cristalline ou présent dans la phase non aqueuse peut également être un contaminant fortement adsorbé. Dans ce cas, toute réaction de biotransformation est limitée respectivement par la désorption ou la cinétique de dissolution du contaminant (McGrath, 1995).

3.4.1.1 TNT

Depuis les quinze dernières années, plusieurs études ont démontré que la biotransformation des nitroaromatiques se produit dans les sols et les eaux souterraines (Rieger et Knackmuss, 1995; Spain, 1995; McGrath, 1995; Hawari *et al.*, 2000a et 2000b).

Major (1999) affirme que le TNT peut être transformé autant par une oxydation du groupement méthyle que par une réduction du groupement nitro. Selon ce dernier, l'oxydation du TNT est un processus comportant plusieurs étapes dans lequel le groupement méthyle est initialement oxydé en un alcool, puis en un aldéhyde et finalement en un acide carboxylique (Major, 1999). La décarboxylation du produit résultant mène au trinitrobenzène (TNB) (Major, 1999). Il semble que cette oxydation du groupement méthyle est provoquée par une catalyse en surface des minéraux du sol (Checkai *et al.*, 1993), par l'ozonisation (Spanggord *et al.*, 1980) et probablement par l'action du soleil (photodégradation) (Spanggord *et al.*, 1980; Major, 1999). À titre indicatif, Major (1999) mentionne que dans les sites où une contamination en TNT est localisée en surface du sol, la concentration en trinitrobenzène est souvent plus élevée que celle du TNT.

Les transformations réductrices sont établies comme étant l'étape clé affectant le transport du TNT, du RDX et du HMX vers la sous-surface (Myers *et al.*, 1998). Il a été rapporté que le produit de réduction 4-amino-dinitrotoluène (4A-DNT) est la forme réduite prédominante du TNT dans un environnement aérobie (Major 1999). Des tests effectués sous des conditions aérobies et biotiques (conditions oxydantes) ont cependant montré que l'accumulation des produits de transformation tel le 4-amino-dinitrotoluène (4A-DNT), le 2-amino-dinitrotoluène (2A-DNT) et les produits intermédiaires est minime puisqu'ils sont des produits issus des transformations réductrices et non oxydantes (Myers *et al.*, 1998). Le 2,4-diamino-6-nitrotoluène (2,4-DANT) peut être généré sous des conditions aérobies par des réactions avec certains minéraux associés aux argiles et est stable en surface du sol (Ainsworth, 1993, dans Major, 1999). La réduction des groupements nitro du TNT engendre un impact environnemental prononcé puisque ce processus altère la solubilité aqueuse de la molécule et affecte le taux de lessivage vers l'eau souterraine (Major, 1999). La réduction d'un groupement nitro du TNT est très rapide sous une grande variété de conditions. Par contre, la réduction du 2-amino-dinitrotoluène (2A-DNT) requiert des conditions de potentiel d'oxydoréduction (redox)

plus bas tandis que la réduction du 2,4-diamino-6-nitrotoluène (2,4-DANT) requiert un potentiel redox sous les -200 mV (Funk *et al.*, 1993).

La dégradation des composés nitroaromatiques par certains microorganismes a été identifiée (Boopathy *et al.*, 1994; Fernando *et al.*, 1990; Esteve-Nunez *et al.*, 2001). Il semblerait que les bactéries aérobies réduisent un ou deux des groupements nitro en groupements hydroxylamino ou amino pour produire différents isomères de composés aminonitroaromatiques; lesquels ne se dégradent généralement pas (Esteve-Nunez *et al.*, 2001). La réduction du troisième groupement nitro se produit sous des conditions strictement anaérobies (Roberts et Hartley, 1992, dans Funk *et al.* 1993).

L'utilisation de bactéries du type *Pseudomas* sp. en conditions aérobies afin de procéder à la dégradation du TNT a été réalisée par Boopathy *et al.* (1994). Leurs résultats ont démontré que ces bactéries ne peuvent croître avec le TNT comme seule source de carbone et d'énergie, mais peuvent transformer le TNT par co-métabolisme à l'aide d'un substrat principal. L'incubation de ces bactéries d'une durée de plus de 70 jours a mis en évidence le clivage de l'anneau et la minéralisation du [¹⁴C] TNT. Par conséquent, cette étude a démontré que la biotransformation du TNT est un procédé co-métabolique. Un champignon *P. chrysosporium* capable de dégrader le [¹⁴C] TNT sur une courte période de temps a été identifié par Fernando *et al.* (1990). Cette dégradation a été démontrée par la minéralisation du [¹⁴C] TNT, la formation de métabolites et d'une analyse du bilan de masse. Finalement, Esteve-Nunez *et al.* (2001) ont affirmé que la biodégradation aérobie du TNT par les microorganismes peut s'effectuer selon trois mécanismes différents tels qu'exhibés à la Figure 3.3.

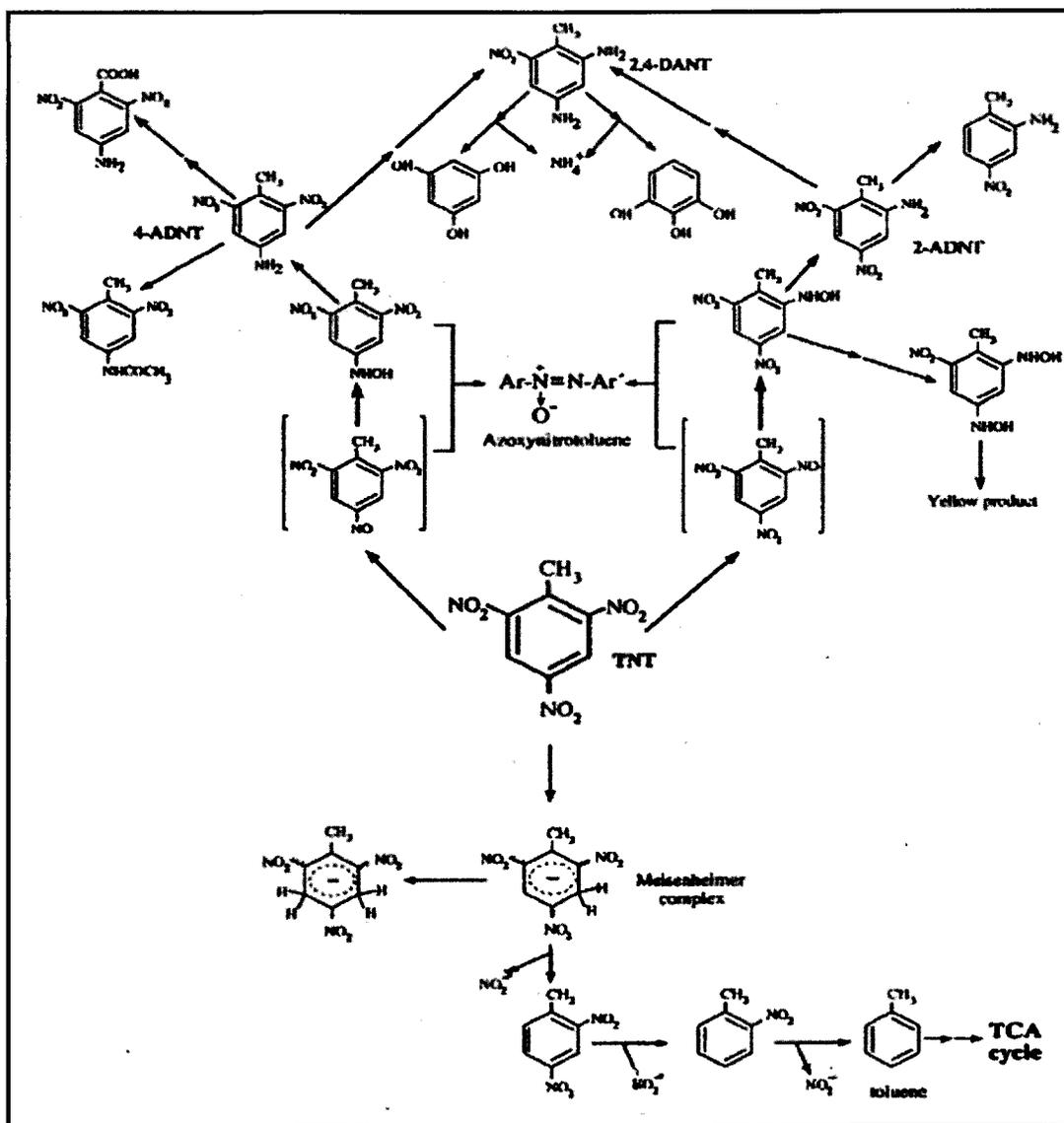


Figure 3.3. Mécanisme de dégradation du TNT par les microorganismes aérobies (Esteve-Nunez et al., 2001)

3.4.1.2 RDX

Plusieurs études sur la biodégradation du RDX concluent que la dégradation en milieu aérobie est quasi inexistante (McCormick *et al.*, 1981; Townsend et Myers, 1996; Brannon *et al.*, 1997), ou se produit à de faible taux (Ringelberg *et al.*, 2003) et sous des conditions aérobies, la demi-vie du RDX est de l'ordre de 1000 jours (Speitel *et al.*, 2001). Pourtant, Bink *et al.* (1995), Coleman *et al.* (1998), Ringelberg *et al.* (2003), Seth-Smith (2002) ainsi que Thompson *et al.* (2005) affirment l'efficacité de certaines

bactéries à dégrader le RDX. Il semble que la dégradation du RDX produit du nitrite qui est ensuite utilisé par la population de bactéries pour sa croissance (Bordeleau, 2007; Bordeleau *et al.*, 2008).

Selon Coleman *et al.* (1998), une bactérie, le *Rhodococcus* sp. DN22, utilise le RDX sous des conditions aérobies comme source d'azote via la libération de nitrite et dégrade le RDX. Aucun autre produit de dégradation du RDX n'a pu être identifié pendant cette biodégradation. Fournier *et al.* (2002) affirment que pendant la dégradation aérobie du RDX avec cette même bactérie, il y a une étape de dénitrification avant le clivage de l'anneau (Figure 3.4).

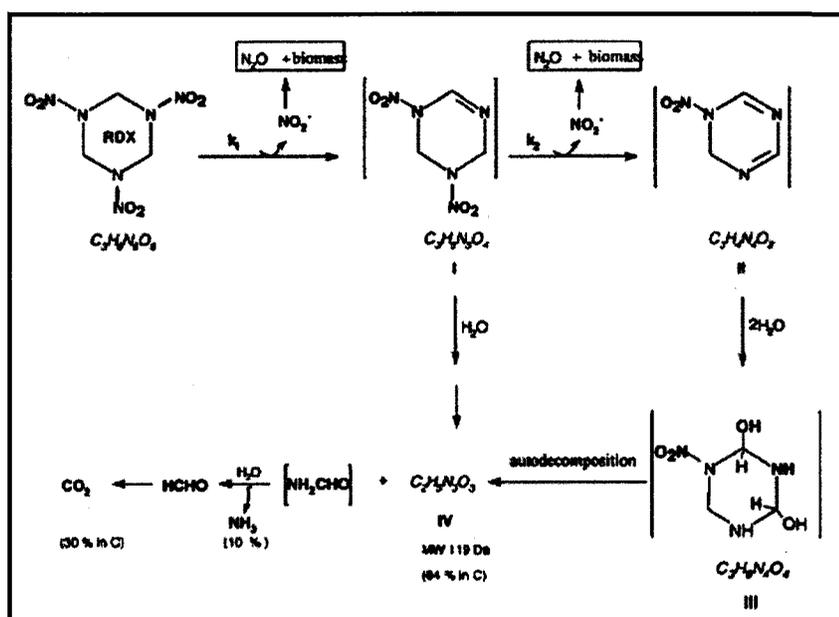


Figure 3.4. Mécanisme de dégradation aérobie du RDX par le *Rhodococcus* sp. Souche DN22 (Fournier *et al.*, 2002)

Finalement, Sheremata et Hawari (2000) ont étudié le potentiel de minéralisation du RDX par la moisissure blanche *Phanerochaete chrysosporium*. Ils ont observé que le processus produit du MNX, mais pas de DNX ou de TNX. Ces composés correspondent à une molécule de RDX à laquelle on a enlevé un oxygène sur un, deux et trois groupements nitro pour donner un mononitroso ou dinitroso ou trinitroso du RDX

respectivement. La biodégradation par la moisissure blanche a également produit du N_2O et du CO_2 .

Il est à noter que selon Spalding et Fulton (1988), le RDX est plus persistant dans les sols que le TNT.

3.4.1.3 HMX

On retrouve moins d'information au sujet de la transformation du HMX, que pour le RDX. Price *et al.* (1998) ont démontré que le HMX est stable sous une grande variété de conditions de réduction et de pH. Cependant quelques évidences de dégradation du HMX en conditions aérobies ont été rapportées à partir d'essais en colonne (Greene *et al.*, 1985 dans Price *et al.*, 1998). La bactérie utilisée par Binks *et al.* (1995) pour dégrader le RDX en conditions aérobies s'est révélée inefficace dans la dégradation du HMX sous les mêmes conditions (Hallgarth *et al.*, 1997). Puisque les produits de transformation du HMX (nitrates, nitrites, diméthylhydrazine, hydrazine et formaldéhyde) n'ont presque jamais été détectés, il est probable que le HMX soit moins susceptible à la transformation que le RDX (Hallgarth *et al.* 1997).

3.4.2 Biodégradation anaérobie

3.4.2.1 TNT

La transformation du TNT a été observée autant en condition aérobie qu'anaérobie (McGrath, 1995) et les vitesses de transformation du TNT en condition anaérobie semblent beaucoup plus rapides qu'en condition aérobie (Rieger et Knackmuss, 1995). Brannon et Myers (1997) affirment que la dégradation du TNT peut se produire en présence ou en l'absence d'oxygène et est toutefois favorisée dans des conditions anaérobies.

Selon Spain (1995), la biodégradation anaérobie du TNT par les bactéries, comme la *Phanerochaete chrysosporium*, procède par la réduction des groupements nitro (NO_2^-) en amines (NH_2), qui sont ensuite détachés de l'anneau. Les groupements nitro fixés sur des cycles aromatiques sont fortement susceptibles à la réduction en raison de leur structure chimique. En effet, le groupement nitro est constitué de deux différents éléments qui sont très électronégatifs et qui compétitionnent pour les électrons disponibles. L'électronégativité de l'atome d'oxygène est plus importante que celle de l'atome

d'azote, résultant en la polarisation de la liaison N-O. Ce phénomène fait en sorte que la charge positive partielle de l'atome d'azote, combinée avec sa forte électronégativité, rend le groupement nitro facilement réductible.

La susceptibilité à la réduction des trois groupements nitro de la molécule de TNT est différente selon le potentiel réducteur du milieu. La réduction d'un seul groupement nitro est réalisée par une grande variété de bactéries autant en aérobie qu'en anaérobie (Preub et Rieger, 1995). La première réduction d'un groupement nitro de la molécule de TNT fait apparaître le 4-amino-2,6-dinitrotoluène (4A-DNT) presque exclusivement. Plusieurs auteurs ont observé que la réduction de ce dernier en diamino-nitrotoluène (2A-DNT) n'est catalysée que par quelques bactéries microaérophiles ou anaérobiques où le nitrate était utilisé comme accepteur final d'électron plutôt que l'oxygène (Spain, 1995). Le 4A-DNT se retrouve en plus grande concentration dans les sols que le 2A-DNT puisque le groupement en position para est préférentiellement réduit (Preub et Rieger, 1995). La réduction ultérieure du 2A-DNT en triamino-toluène (TAT) n'a été observée qu'en absence complète d'oxygène (condition anaérobie) (Rieger et Knackmuss, 1995; Preub et Rieger, 1995). Ces auteurs mentionnent également que la réduction complète du TNT en TAT demande un potentiel redox du milieu de -200 mV et moins.

3.4.2.2 RDX

Bien que la biodégradation du RDX soit complexe amenant la production de plusieurs produits intermédiaires (Speitel *et al.*, 2001), certains auteurs avancent que la dégradation du RDX se produit seulement sous des conditions anaérobies et que les produits de dégradation formés sont susceptibles à une minéralisation aérobie (Arel, 2004).

McCormick *et al.* (1981) ainsi que Price *et al.* (2001) ont observé la transformation du RDX dans les sols. Selon eux, la transformation du RDX en produits mono-, di- et tri-nitroso implique une réduction des groupements nitro causant une déstabilisation et un clivage de l'anneau central. Brannon et Pennington (2002) et Kitts *et al.* (1994) suggèrent que les conditions réductrices créent les conditions nécessaires pour la déstabilisation,

l'ouverture du cycle et éventuellement la minéralisation du RDX et que ces réactions s'effectuent presque exclusivement en conditions anaérobies. Les produits de dégradation observés sont le N₂O, le HCHO, le CO₂ et le CH₃OH. Selon Zhao *et al.* (2002) (dans Bordeleau, 2007), l'enlèvement d'un groupement nitro (NO₂-) de l'anneau central suivi de son clivage est le mécanisme favorisé par la bactérie *K. pneumoniae*. Finalement, Hawari *et al.* (2000) suggèrent un mécanisme de clivage direct de l'anneau central. Dans les deux derniers cas, une faible production de nitrite et nitrate a été observée et les essais sur le terrain exécutés par Kaplan (1996) démontrent que les intermédiaires nitroso du RDX n'ont presque jamais été trouvés.

3.4.2.3 HMX

Tel que mentionné plus haut, les études sur la dégradation du HMX sont limitées. Ceci est grandement attribuable au fait que le standard pour l'analyse des explosifs, la méthode EPA 8330B, n'incluent pas ses composantes. Cependant, Card et Autenrieth (1998) ont rapporté que la biodégradation du HMX n'a été observée que sous des conditions anaérobies. Selon eux, le taux de dégradation anaérobie du HMX est typiquement plus élevé que celui en conditions aérobies. Les produits de dégradation du HMX incluent les nitrates, les nitrites, le diméthylhydrazine, l'hydrazine et le formaldéhyde (Hallgarth *et al.*, 1997). Finalement, les résultats de quelques recherches suggèrent que le HMX est récalcitrant à la minéralisation (McCormick *et al.*, 1985 et Spanggord *et al.*, 1982, dans Brannon et Myers, 2002).

3.4.3 Transformation photolytique

La photolyse est définie comme étant l'altération chimique d'un composé causée par l'effet direct ou indirect des photons de l'énergie lumineuse (McGrath, 1995; Brannon *et al.*, 1999). L'énergie lumineuse adsorbée par une molécule est transformée en chaleur, en fluorescence ou en phosphorescence. Si l'énergie et la longueur d'onde sont appropriées, elles causeront une transformation irréversible de la molécule. La photolyse indirecte implique le transfert de l'énergie induite par la lumière d'une molécule photosensible à

une autre molécule. La photodégradation se produit dans les eaux de surface et dans les sols de surfaces où seulement les premiers centimètres du sol sont affectés (McGrath, 1995).

3.4.3.1 TNT

La phototransformation du TNT et des autres composés nitroaromatiques implique l'oxydation des groupements méthyle, la réduction des groupements nitro et la formation de dimères (McGrath, 1995; Brannon *et al.*, 1999). Ces réactions génèrent habituellement des composés tels que le nitrobenzène (trinitrobenzène), le benzaldéhyde (Ar-COH), l'acide azoxycarboxylique (Ar-(O)N=N-Ar) et le nitrophénol (Ar-OH) (McGrath, 1995). En effet, Son *et al.* (2004) ont détecté du nitrate, du nitrite et de l'ammonium comme produits finals nitrés lors d'essais de photodégradation du TNT.

La photolyse a été identifiée comme étant l'un des processus influençant le plus la transformation du TNT dans les eaux de surface (McGrath, 1995) et le 1,3,5-trinitrobenzène (TNB) est son principal produit de dégradation dans l'eau naturelle (Selim *et al.*, 1995). Dissout dans l'eau et exposés au soleil, les produits de photolyse du TNT donnent à la solution un teint rose ou rouge (Taylor *et al.*, 2009). Cet effet est plus prononcé dans l'eau naturelle que dans l'eau distillée. En effet, Spanggord *et al.* (1980) ont énoncé que les substances naturelles dans l'eau augmentent l'adsorption de la lumière, ce qui sensibilise le TNT et encourage la transformation photolytique.

3.4.3.2 RDX

Les études de Peyton *et al.* (1999), de McCormick *et al.* (1981) et de Glover et Hoffsommer (1979) ont rapporté que l'exposition aux rayons UV du RDX en solution a converti ce dernier, produisant entre autre des nitrates, des nitrites, de l'ammoniaque, de la formaldéhyde, de l'oxyde nitreux, de la formamide et du N-nitroso-méthylènediamine.

Hawari *et al.* (2002) ont étudié la photolyse du RDX subséquentement à l'étude sur la biodégradation aérobie du RDX par le *Rhodococcus* sp. DN22 (Fournier *et al.*, 2002). Ils affirment qu'à la fin de la photolyse, pratiquement tout le nitrite a été converti en nitrate, admettant ainsi que le nitrate est le produit de la photooxydation du nitrite. La Figure 3.5 représente deux mécanismes de photodégradation du RDX suggérés par Hawari *et al.* (2002), lors desquels le clivage survient après une ou deux étapes de dénitrification.

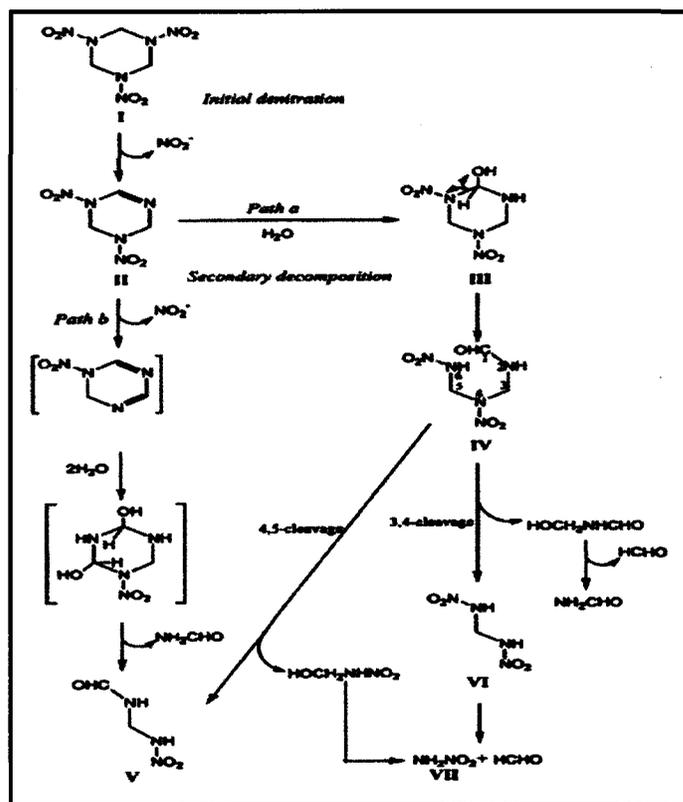


Figure 3.5. Mécanismes de photodégradation postulés pour le RDX (Hawari *et al.*, 2002)

3.4.3.3 HMX

Aucune étude sur la photodégradation du HMX à été réalisé jusqu'à ce jour. Par conséquent, cet aspect ne sera pas abordé.

3.4.4 Volatilisation

La volatilisation est considérée comme un cheminement environnemental négligeable pour le TNT, le RDX et le HMX en raison de leur faible pression de vapeur et de leur faible constante de Henry (Tableau 3.2) (McGrath, 1995; Townsend et Myers, 1996).

Tableau 3.2. Pression de vapeur et constante de Henry des matériaux énergétiques (McGrath, 1995)

Matériaux Énergétiques	Pression de Vapeur (25°C) (Torr)	Constante de Henry (25°C) (atm/m ³ ·mole)
TNT	$5,51 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-8}$
RDX	$3,33 \times 10^{-14}$	$2,6 \times 10^{-15}$
HMX	$4,03 \times 10^{-9}$	$1,96 \times 10^{-11}$

Chapitre 4

Méthodologie et conditions expérimentales

4.1 Préparation des échantillons des formulations énergétiques

Les échantillons des mélanges énergétiques à l'étude ont été produits à partir du 2,4,6-trinitrotoluène grade I provenant de la compagnie SNPE, en France. Son numéro de lot est le SNP 144/2004 et son point de fusion est de 80,5°C. La Composition B ainsi que l'Octol type II (70 % HMX et 30 % TNT), qui sont des mélanges commerciaux de TNT, de RDX et de HMX, ont également été utilisés pour introduire le RDX et le HMX dans les formulations énergétiques voulues. La Composition B, de type I grade A, provient de la compagnie SNC Technologies et son numéro de lot est le DDP05L008-012. Pour ce qui est de l'Octol type II, ce mélange provient de la compagnie *Holston Army Ammunition Plant* et son numéro de lot est le HOL85M172194. Finalement, le TPEE à l'étude, le copolyuréthane thermoplastique élastomère linéaire à base de PAG provenant de la compagnie 3M d'une pureté de 99 % réagi avec du MDI provenant de la compagnie LAB MAT et d'une pureté de 98 %, a été synthétisé à RDDC-Valcartier.

Plusieurs recherches ont été effectuées afin de déterminer la quantité ainsi que la taille des particules de ME retrouvées sur un terrain d'entraînement après une détonation complète ou non (Walsh *et al.*, 2007; Taylor *et al.*, 2006; Jenkins *et al.*, 2006; Hewitt *et al.*, 2005; Taylor *et al.*, 2004; Jenkins *et al.*, 2001). Ces recherches ont démontré qu'une grande quantité de ME se retrouve effectivement sur les terrains après une détonation, mais peu d'entre elles rapporte la taille des particules ou des résidus retrouvés. Taylor *et al.* (2004) affirment que des résidus de 0,5 mg à 111 g avec des tailles de TNT généralement comprises principalement entre 53 µm et 500 µm ont été retrouvés sur le terrain *Camp Ethan Allen*, au Vermont, provenant d'un projectile de 155 mm *Howitzer*. Jenkins *et al.* (2006) mentionnent tout au plus que la majorité des morceaux ainsi que des particules (< 200 µm) de ME qu'ils ont retrouvés sur un terrain d'entraînement proviennent de détonations incomplètes dites « *Low Order* » (LO). Taylor *et al.* (2006),

quant à eux, ont constaté que les résidus de Composition B observés provenant d'une détonation *High Order* (HO) se distribuaient entre simples résidus de carbone jusqu'à des morceaux de Composition B de tailles centimétriques, avec des particules variant de 400 à 800 μm près du lieu de détonation. Afin de représenter leurs résultats, un graphique de la taille des particules retrouvées sur le sol en fonction de la distance par rapport au lieu de détonation a été réalisé et ce, pour différents calibres de munition (Figure 4.1).

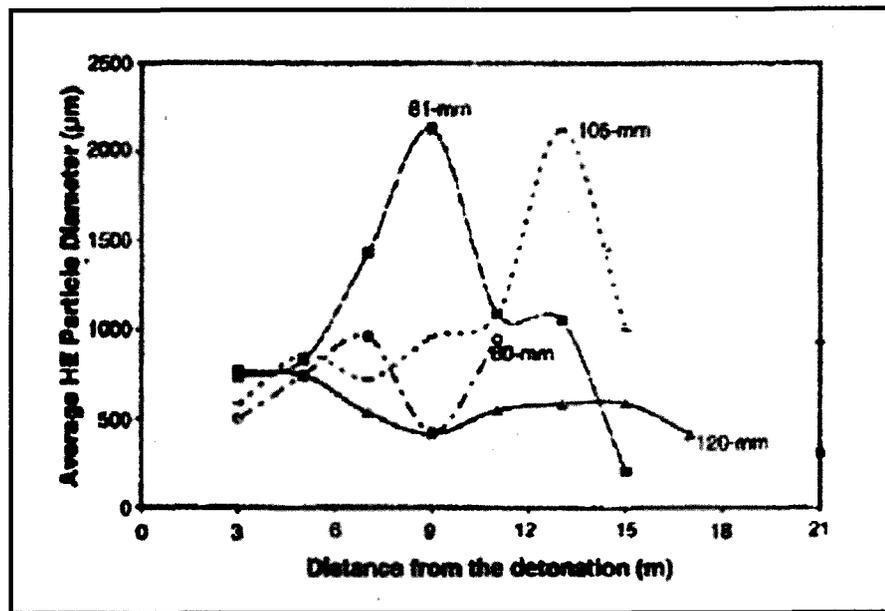


Figure 4.1. Diamètre moyen des particules ($> 250 \mu\text{m}$) de Composition B en fonction de la distance du lieu de détonation (Taylor et al., 2006)

Enfin, Lewis (2006) rapporte que la taille des résidus de détonation provenant d'un mortier de 81 mm se situait entre 10 à 900 μm de diamètre. Lorsque ce dernier a récupéré les résidus de détonation d'un mortier de 81 mm détonné par du C4, la taille des résidus se situait entre 10 et 2000 μm .

Les modèles mathématiques aidant à déterminer le transfert de masse de la phase solide vers la phase liquide requièrent une masse, des dimensions ainsi que la surface spécifique des particules comme intrants (Taylor et al., 2006; Lever et al., 2005; Lynch et al., 2002a, 2002b). Il est préférable de quantifier ces paramètres à l'aide d'échantillons de grande taille pour réduire les incertitudes attribuées aux mesures. En raison de ces

attestations ainsi que conformément aux recherches associées aux tailles des résidus de détonation; deux formats d'échantillons seront à l'étude. Ainsi, les résultats des études de ce mémoire seront considérés représentatifs.

4.1.1 Échantillons cylindriques

Le système de ventilation du laboratoire de la bâtisse 74, situé au complexe expérimental du RDDC-Valcartier (Figure 4.2a), a été mis en marche avant toute manipulation pour assurer l'aération adéquate de la vapeur produite par les mélanges énergétiques. Les moules ont été placés à l'intérieur d'un four maintenu à 90°C localisé dans le même bâtiment. À l'intérieur d'un pot chauffant d'une capacité de 10 litres, le TNT (Figure 4.2b) a été progressivement fondu avec un brassage en continu afin d'éviter toute agglomération. Par la suite, dépendamment du mélange énergétique voulu (XRT ou GIM), une quantité variable d'Octol (Figure 4.2c) ou de Composition B a été introduite graduellement au TNT déjà sous forme liquide. Finalement, le TPEE à base de PAG, qui est l'élément liant et désensibilisant de la formulation énergétique, est ajouté au mélange déjà fondu (Figure 4.2d). Il est à noter que les échantillons cylindriques comportant seulement du TNT, de la Composition B ou seulement de l'Octol ne comportent évidemment pas l'étape de l'ajout du TPEE.

Le mélange liquide ainsi obtenu devait être maintenu à une température d'environ 100°C afin d'obtenir une faible viscosité et ainsi pouvoir verser facilement le mélange à l'intérieur des moules sans qu'il ne se solidifie à leur contact. Ce procédé industriel est bien connu sous le nom de « coulé fondu » ou « *melt-cast* ». Une fois le mélange introduit dans les moules (Figure 4.2e), ceux-ci sont immergés dans un bassin d'eau maintenu à 30°C. Ce refroidissement est une étape importante, puisqu'il minimise la sédimentation du HMX ou du RDX à l'intérieur des moules et maintient l'hétérogénéité du mélange une fois refroidi. Lors du refroidissement forcé, des serpentins circulant de la vapeur d'eau sont placés à l'extrémité des moules afin de laisser échapper tout air résiduel (Figure 4.2f). Un feutre est ensuite placé sur le dessus de chacun des moules

pour minimiser toute perte de chaleur (Figure 4.2g). Cette disposition des moules est maintenue pour une période d'environ 45 minutes.

Lors du démoulage, une très faible quantité d'acétone est aspergée sur les cylindres de mélanges énergétiques obtenus afin d'éliminer tout résidu de graisse provenant des moules (Figure 4.2h). Finalement, des tranches de cylindre, communément appelés pastilles dans ce mémoire, sont coupées aux dimensions désirées (Figure 4.2i). Les dimensions précises de chacun des échantillons ont été mesurées à l'aide d'un vernier Digimatic de *Mitutoyo Corporation*. Les Tableaux 5.1, 5.6 et 5.13 représentent les dimensions rapportées pour les essais de dissolution en conditions statiques, en conditions dynamiques et pour les essais dans l'environnement.

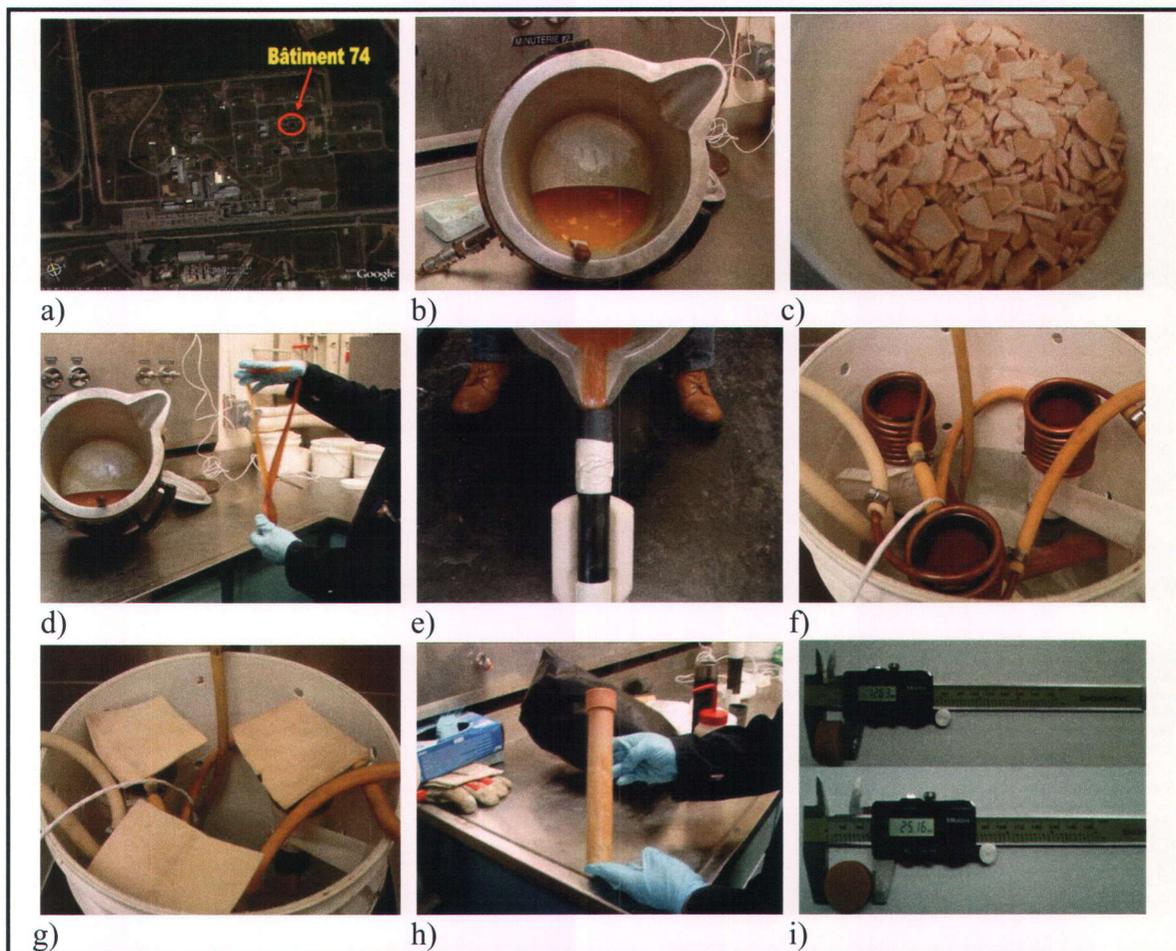


Figure 4.2. Préparation des pastilles

a) localisation du bâtiment 74 dans le complexe de RDDC-Valcartier; b) TNT fondu; c) cristaux d'Octol; d) TPEE avec mélange TNT/Octol fondu; e) coulée d'un mélange énergétique dans un moule; f) refroidissement des mélanges énergétiques munis de serpentins; g) disposition des moules dans la chaudière lors de l'étape de refroidissement; h) carotte d'un mélange énergétique; i) dimension d'un échantillon cylindrique

4.1.2 Échantillons sous forme de poudre

Les étapes de préparation des échantillons sous forme de poudre des formulations énergétiques à l'étude sont similaires à celles des échantillons cylindriques. Plutôt que d'être taillés, les cylindres sont introduits en morceaux dans un broyeur à mâchoire (Figure 4.3a) afin d'obtenir une poudre dont les particules sont de grosseurs constantes

(Figure 4.3b). Afin de vérifier la taille des particules, une courbe granulométrique des échantillons a été établie à l'aide de tamis de *Tyler Incorporated Mentor* selon la norme ASTM E-11. La taille moyenne des particules s'étale de 150 μ m à 355 μ m respectivement.

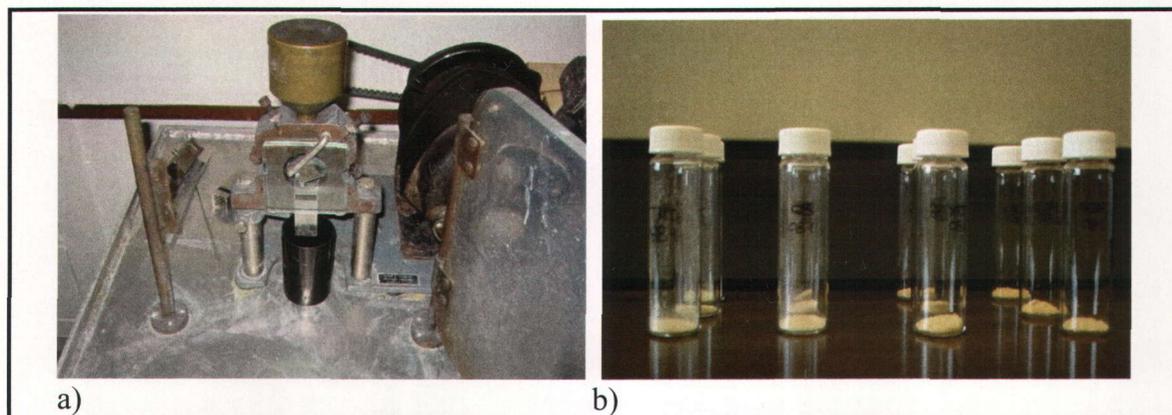


Figure 4.3. Préparation des échantillons sous forme de poudre
a) broyeur du RDDC-Valcartier; b) échantillons broyés de mélanges énergétiques

4.2 Essais de dissolution en conditions statiques

Des essais de dissolution en conditions statiques ont été pratiqués sur les formulations énergétiques à l'étude afin de simuler le cas d'une détonation partielle laissant de l'explosif non consommé dans un lac ou dans un cratère formé par la détonation et subséquemment rempli d'eau de pluie, ou le cas d'un explosif non consommé logé au fond d'un lac. Ces essais visent à évaluer si l'incorporation du TPEE à base de PAG dans les formulations présentement utilisées (TNT, Composition B) pour fabriquer le XRT et le GIM aide à *minimiser* la cinétique de dissolution et la solubilité des contaminants. Ces essais visent également à établir si la dissolution en conditions statiques des mélanges énergétiques à l'étude doit être considérée lors des projections d'évaluations environnementales. Le fait d'avoir choisi des échantillons provenant de mélanges énergétiques non détonnés permet de représenter *le pire scénario* tout en permettant de documenter avec précision les changements visibles associés aux échantillons. Le champ de tir anti-char Arnhem situé à Valcartier, Québec a été retenu comme terrain d'étude, puisque plusieurs données expérimentales ont été produites à partir de celui-ci (Lewis,

2006; Arel, 2004; Mailloux, 2002). Des essais de dissolution en conditions statiques dans des environnements maintenus à $8 \pm 1^\circ\text{C}$, $15 \pm 1^\circ\text{C}$ et $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ont été réalisés afin de représenter la plage des températures auxquelles les mélanges énergétiques seraient exposés s'ils se retrouvaient dans de l'eau de surface et sujets à un processus de dissolution en conditions statiques.

4.2.1 Protocoles expérimentaux

4.2.1.1 Pastilles

Trente-six bouteilles en verre ambré à grande ouverture et d'une capacité de 1000 mL, provenant de la compagnie VWR, ont été utilisées afin de recueillir les données des courbes de dissolution en conditions statiques pour les quatre mélanges énergétiques étudiés, soit le TNT pur, la Composition B, le XRT et le GIM. Ces bouteilles ont été certifiées pour atteindre les standards EPA pour les métaux, les pesticides, les composés semi-volatils et les volatils. Ces bouteilles ont été scellées et un numéro de série pour chacune d'elles a été remis pour confirmer la certification.

Chacune de ces bouteilles a été pesée à l'aide d'une balance XS6002S Excellence de la compagnie *Mettler Toledo* et remplie exactement avec 900 mL d'eau déminéralisée (pH 6.7), provenant d'un système NANOPUR, en considérant la température de cette eau lors du remplissage (Figure 4.4a). Ensuite, la totalité des bouteilles a été répartie également dans trois chambres climatiques maintenues à $8 \pm 1^\circ\text{C}$, $15 \pm 1^\circ\text{C}$ et $20 \pm 1^\circ\text{C}$ respectivement et ce, à l'abri de la lumière. Ces chambres sont situées aux bâtiments 72, 79 et 76 du complexe expérimental de RDDC-Valcartier (Figure 4.4b et 4.4c). Les bouteilles ambrées ont été conditionnées pendant 48 heures dans leur four respectif afin d'assurer une uniformité de la température de l'eau déminéralisée à l'intérieur de celles-ci. De plus, la propreté des bouteilles a été confirmée en prenant et en analysant une aliquote du contenu de ces trente-six bouteilles. La procédure d'analyse est détaillée à la section 4.6 du présent chapitre.

Trois pastilles des mélanges énergétiques TNT, Composition B, XRT et GIM ont été mesurées, photographiées (section 4.7) et pesées à l'aide d'une balance AT400 de la compagnie *Mettler Toledo* (Tableau 5.1). Par la suite, toutes les pastilles ont été placées séparément dans des boîtes de Pétri en verre et regroupées dans une boîte bien identifiée comme matière explosive jusqu'au moment des essais. Au temps « zéro », chacune des pastilles a été immergée dans l'eau déminéralisée de leur bouteille respective à l'aide d'une pince de laboratoire (Figure 4.4d). Ce contact pastille / eau à l'intérieur de chaque bouteille représente ce qu'on appelle la solution.

Plusieurs mesures ont été réalisées afin de produire, le plus précisément possible, les courbes de dissolution en conditions statiques des mélanges énergétiques. Pour ce faire, une pipette à volume variable Eppendorf de 1000 μL munie d'embouts Biohit de 1000 μL a été utilisée afin d'échantillonner chacune des bouteilles à des intervalles. Des aliquotes de 1:1, v : v, (solution : acétonitrile) ont été pipetées à chaque fois et ce, à une même profondeur et distance des parois des bouteilles afin de ne pas influencer sur le facteur concentration *versus* profondeur tel que précisé par Hewitt *et al.* (2007). À titre d'exemple, 700 μL d'acétonitrile (grade HPLC) sont mélangés à 700 μL de solution pipetée à 1 cm sous la surface de la solution. La quantité de solution pipetée est déversée dans une seringue de 10 mL munie d'un filtre en nylon de 0,45 μm recouvrant une bouteille ambrée de 1,8 mL. Par la suite, l'acétonitrile, qui joue le rôle de solvant, est ajouté (Figure 4.4e). La solution maintenant mélangée avec l'acétonitrile représente finalement l'échantillon. Par la suite, ces échantillons étaient scellés à l'aide d'une sertisseuse avec des capuchons d'aluminium munis de septum en PTFE de la compagnie *Agilent Technologies*. Finalement, ils ont été insérés dans le HPLC pour fins d'analyse (section 4.6). Lorsque la solubilité maximale de chacun des mélanges énergétiques était atteinte et à l'équilibre, les essais étaient arrêtés.

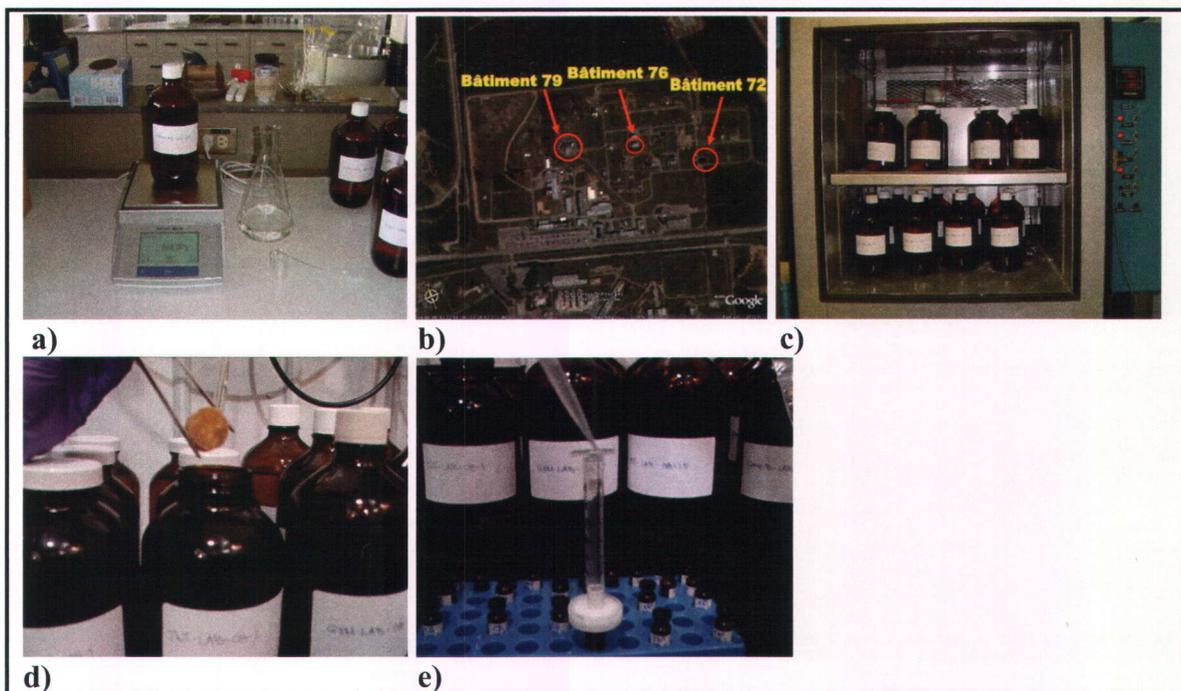


Figure 4.4. Essais de dissolution en conditions statiques des pastilles
 a) remplissage des bouteilles; b) localisation des bâtiments utilisés dans le complexe expérimental de RDDC-Valcartier; c) chambre climatique; d) immersion des échantillons sous forme de pastilles; e) échantillonnage des bouteilles

4.2.1.2 Échantillons sous forme de poudre

Trente-six bouteilles de verre ambré à petite ouverture et d'une capacité de 1000 mL, provenant de la compagnie VWR, ont été utilisées afin d'engendrer les données des courbes de dissolution en conditions statiques pour les quatre mélanges énergétiques étudiés, soit le TNT seul, la Composition B, le XRT et le GIM. Ces bouteilles ont été certifiées pour atteindre les standards EPA pour les métaux, les pesticides, les composés semi-volatils et les volatils. Ces bouteilles ont été scellées et un numéro de série pour chacune d'elles a été remis pour confirmer la certification.

Chacun de ces contenants a été pesé à l'aide d'une balance XS6002S Excellence de la compagnie *Mettler Toledo* et rempli exactement avec 900 mL d'eau déminéralisée (pH 6.7), provenant d'un système NANOPUR, en considérant la température de cette eau lors du remplissage. Ensuite, toutes ces bouteilles ont été réparties également dans les mêmes trois chambres climatiques renfermant les bouteilles pour les essais de dissolution en

conditions statiques des pastilles, maintenues à $8 \pm 1^\circ\text{C}$, $15 \pm 1^\circ\text{C}$ et $20 \pm 1^\circ\text{C}$ à l'abri de la lumière. Elles sont situées aux bâtiments 72, 79 et 76 du complexe expérimental de RDDC-Valcartier (Figure 4.4b). Les bouteilles ambrées ont été conditionnées pendant 48 heures dans leur four respectif afin d'assurer une uniformité de la température de l'eau déminéralisée à l'intérieur. De plus, la propreté des bouteilles a été confirmée en prenant et en analysant une aliquote de ces trente-six bouteilles. La procédure d'analyse est détaillée à la section 4.6 du présent chapitre.

Trois quantités de poudre (voir section 4.1.2), soit trois fois 0,5 g pour le TNT, la Composition B et le XRT et trois fois 0,2 g pour le GIM ont été pesées à l'aide de la balance AT400 de la compagnie *Mettler Toledo* (voir Tableau 5.2). Par la suite, toutes les poudres ont été placées séparément dans des bouteilles en verre et regroupées dans une boîte bien identifiée comme matière dangereuse jusqu'au moment des essais. Préalablement aux essais, une vérification de leur capacité d'immersion complète dans l'eau déminéralisée a été exécutée sous les mêmes conditions expérimentales (Figure 4.5a). En effet, en raison de la faible taille et du poids réduit des particules de poudre des mélanges énergétiques à l'étude, il était primordial de vérifier leur comportement dans l'eau. Au temps « zéro », chacune des quantités de poudre des mélanges énergétiques à l'étude a été immergée dans l'eau déminéralisée de leur bouteille respective (Figure 4.5b). Le contact poudre / eau à l'intérieur de chaque bouteille représente ce qu'on appelle la solution.

Plusieurs mesures ont été réalisées afin de produire, le plus précisément possible, les courbes de dissolution en conditions statiques des mélanges énergétiques observés. Pour ce faire, une pipette de transfert d'une capacité de 4 mL a été utilisée afin d'échantillonner chacune des bouteilles à des intervalles (Figure 4.5c). Des aliquotes de 1 mL de solution ont été pipetées à chaque fois et ce, à une même profondeur et distance des parois de bouteille en bouteille, afin de ne pas faire jouer le facteur concentration *versus* profondeur tel que précisé par Hewitt *et al.* (2007). Ces aliquotes ont été déversées dans un premier temps dans une seringue de 10 mL et passées au travers d'un filtre en nylon de $0,45 \mu\text{m}$ recouvrant un bécher de 10 mL afin d'assurer l'absence totale de

solide. Par la suite, ces aliquotes ont été pipetées à l'aide d'une pipette à volume variable Eppendorf de 1000 μL munie d'un embout Biohit de 1000 μL du bécher et ont été déversées dans une seconde seringue de 10 mL munie d'un filtre en nylon de 0,45 μm recouvrant une bouteille ambrée de 1,8 mL. Une quantité égale d'acétonitrile (grade HPLC) a été ajoutée à l'aliquote de la solution afin d'obtenir un échantillon de partition 1:1, v : v (solution : acétonitrile). Par la suite, ces échantillons étaient scellés, à l'aide d'une sertisseuse, avec des capuchons d'aluminium munis de septum en PTFE de la compagnie *Agilent Technologies*. Finalement, ils ont été insérés dans le HPLC pour les fins d'analyse (section 4.6). Les béchers de 10 mL utilisés ont été nettoyés à l'acétone après chaque utilisation. Lorsque la solubilité maximale de chacun des mélanges énergétiques était atteinte et à l'équilibre, les essais étaient arrêtés.



Figure 4.5. Essais de dissolution en conditions statiques des échantillons sous forme de poudre

a) essai préliminaire d'immersion des poudres dans l'eau b) début des essais de dissolution en conditions statiques c) échantillonnage

4.3 Essais de dissolution en conditions dynamiques

La dissolution est le premier mécanisme permettant la transformation et le transport des explosifs non volatils dans le sol (Lynch *et al.*, 2001). Il est donc impératif d'exécuter des essais de dissolution en conditions dynamiques avec les mélanges énergétiques présentement utilisés (TNT, Composition B et Octol) ainsi que ceux comportant le TPEE à base de PAG (XRT et GIM) afin de simuler le cas où une détonation partielle laisserait de l'explosif non consommé dans un cours d'eau tel un ruisseau, une rivière ou un lac avec un courant. Ainsi, il sera possible d'évaluer si l'incorporation du TPEE à base de PAG dans les formulations énergétiques engendre un effet de *ralentissement* sur la cinétique de dissolution et diminue la solubilité des contaminants en conditions dynamiques. Le fait d'avoir choisi, encore une fois, des échantillons provenant de mélanges énergétiques non détonnés permet de représenter *le pire scénario* tout en pouvant documenter avec précision les changements visibles associés aux échantillons et comparer ces données à celles de la dissolution en conditions statiques. Comme mentionné dans la section 4.1, le champ de tir anti-char Arnhem situé à Valcartier, Québec, est le terrain d'étude puisque plusieurs données expérimentales ont été produites à partir de celui-ci (Martel, 2009; Lewis, 2006; Arel, 2004; Mailloux, 2002). Il est connu que la température de l'eau souterraine de ce site se situe autour de 8°C. Considérant, les résultats de la cinétique de dissolution en conditions statiques des mélanges énergétiques obtenus dans la section 5.1, il a été considéré que des essais de dissolution en conditions dynamiques dans des environnements de $8 \pm 1^\circ\text{C}$ et $20 \pm 1^\circ\text{C}$ seraient suffisants. Ainsi, la plage possible des températures auxquelles les mélanges énergétiques seraient exposés et sujets à un processus de dissolution en conditions dynamiques est couverte.

Plusieurs essais de dissolution en conditions dynamiques rapportés dans la littérature ont été réalisés en accord avec le protocole d'essais de dissolution décrit dans la *United States Pharmacopeial Convention* (1990). Par contre, Gilcrease *et al.* (1996) ont démontré que l'insertion de matériel dans un réacteur, tel un agitateur en surface, accroît les chances qu'une particule de contaminant située à l'intérieur du réacteur se frotte à l'agitateur et se brise. Cette conséquence augmente ainsi la surface de contact des

particules avec l'eau et accroît le taux de dissolution des contaminants. Ne voulant pas que ce phénomène ait lieu dans les essais de dissolution de ce mémoire, une table agitatrice a été utilisée.

Des essais préliminaires ont permis de vérifier que la densité des échantillons sous forme de poudre était plus grande que celle de l'eau déminéralisée et que leur immersion était sans problème. De plus, la vitesse d'agitation de la table a été ajustée pour qu'un vortex se manifeste dans chacune des bouteilles des essais. Une vitesse de 90 révolutions par minute (rpm) a ainsi été définie.

4.3.1 Protocoles expérimentaux

4.3.1.1. Pastilles

Quinze bouteilles en verre ambré d'une capacité de 250 mL, provenant de la compagnie VWR, ont été utilisées afin de produire les données des courbes de dissolution en conditions dynamiques pour cinq formulations énergétiques, soit le TNT seul, la Composition B, le XRT, l'Octol et le GIM. Ces bouteilles ont été certifiées pour atteindre les standards EPA pour les métaux, les pesticides, les composés semi-volatils et les volatils. Ces bouteilles ont été scellées et un numéro de série pour chacune d'elles a été remis pour confirmer la certification.

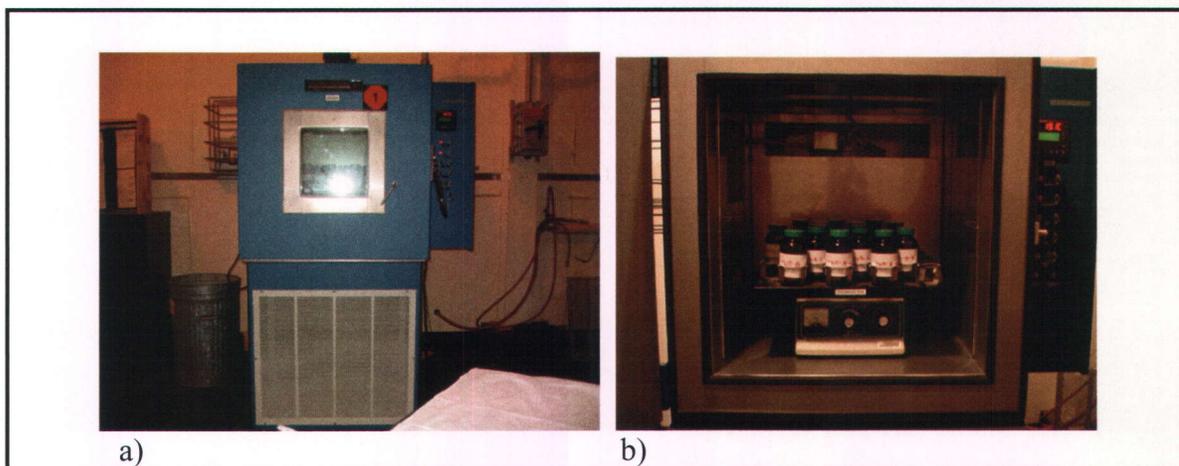
Chacune de ces bouteilles a été pesée à l'aide d'une balance XS6002S Excellence de la compagnie *Mettler Toledo* et remplie exactement avec 200 mL d'eau déminéralisée (pH 6.7) provenant d'un système NANOPUR, en considérant la température de cette eau lors du remplissage. Pour des fins de comparaison avec les essais de dissolution en conditions statiques, le même rapport eau : masse de d'échantillon a été conservé. Ensuite, la totalité des bouteilles ambrées a été placée sur une table agitatrice LAB-LINE mise à l'intérieur d'une chambre climatique maintenue à $20 \pm 1^\circ\text{C}$ à l'abri de la lumière (Figure 4.6a et b). Cette chambre est située au bâtiment 76 du complexe expérimental de DRDC-Valcartier (Figure 4.4b). Les bouteilles ambrées ont été conditionnées pendant 48 heures dans la

chambre climatique afin d'assurer une uniformité de la température à l'intérieur de celles-ci. La propreté des bouteilles a été confirmée en prenant et en analysant une aliquote de ces quinze bouteilles. La procédure d'analyse est détaillée à la section 4.6 du présent chapitre.

Trois pastilles de chacune des cinq formulations énergétiques à l'étude ont été identifiées, photographiées et pesées à l'aide d'une balance AT400 de la compagnie *Mettler Toledo* (voir Tableau 5.6). Toutes les pastilles ont été placées séparément dans des boîtes de Pétri en verre et regroupées dans une boîte bien identifiée comme matière dangereuse jusqu'au moment des essais. Au temps « zéro », chacune des pastilles a été immergée dans l'eau déminéralisée de leur bouteille respective à l'aide d'une pince de laboratoire. Ce contact pastille / eau à l'intérieur de chaque bouteille représente ce qu'on appelle la solution.

Plusieurs mesures ont été réalisées afin de produire, le plus précisément possible, les courbes de dissolution en conditions dynamiques des ME observés. Pour ce faire, une pipette à volume variable Eppendorf de 1000 μL munie d'un embout Biohit de 1000 μL est utilisée afin d'échantillonner chacune des bouteilles à des intervalles. Des aliquotes de 1:1, v : v (solution : acétonitrile) sont pipetées à chaque fois et ce, à une même profondeur et distance des parois pour chacune des bouteilles afin de ne pas jouer sur le facteur de la concentration versus la profondeur tel que précisé par Hewitt *et al.* (2007). Par exemple, 350 μL d'acétonitrile (grade HPLC) est mélangé à 350 μL de solution pipetée à 1 cm sous la surface de la solution. Cette quantité de solution pipetée est déversée dans une seringue de 10 mL munie d'un filtre en nylon de 0,45 μm recouvrant une bouteille ambrée de 1,8 mL et diluée 1 :1 avec de l'acétonitrile. La solution maintenant mélangée avec l'acétonitrile représente finalement l'échantillon. Par la suite, ces échantillons étaient scellés à l'aide d'une sertisseuse avec des capuchons d'aluminium munis de septum en PTFE de la compagnie *Agilent Technologies*. Finalement, ils ont été insérés dans le HPLC pour les fins d'analyse. Lorsque la solubilité maximale de chacun des mélanges énergétiques était atteinte et à l'équilibre, les essais étaient arrêtés.

Les essais de dissolution en conditions dynamiques à $8 \pm 1^\circ\text{C}$ des cinq mélanges énergétiques sous forme de pastille ont été exécutés de la même manière que décrit ci-dessus.



*Figure 4.6. Essais de dissolution en conditions dynamiques
a) Installation des essais de dissolution en conditions dynamiques au bâtiment 76 du complexe expérimental du RDDC-Valcartier ; b) intérieur de la chambre climatique*

4.3.1.2 Échantillons sous forme de poudre

Quinze bouteilles ambrées d'une capacité de 250 mL, provenant de la compagnie VWR, ont été utilisées afin de produire les données des courbes de dissolution en conditions dynamiques pour chacune des cinq formulations énergétiques suivantes : le TNT, la Composition B, le XRT, l'Octol et le GIM. Ces bouteilles ont été certifiées pour atteindre les standards EPA pour les métaux, les pesticides, les composés semi-volatils et les volatils. Ces bouteilles ont été scellées et un numéro de série pour chacune d'elles a été remis pour confirmer la certification.

Chacune de ces bouteilles a été pesée à l'aide d'une balance XS6002S Excellence de la compagnie *Mettler Toledo* et remplie exactement avec 200 mL d'eau déminéralisée (pH 6.7), provenant d'un système NANOPUR, en considérant la température de cette eau lors du remplissage. Il est à noter que, pour des fins de comparaison avec les essais de dissolution en conditions statiques, le rapport eau : masse de l'échantillon a été conservé. La totalité de ces bouteilles a été placée sur une table agitatrice LAB-LINE mise à

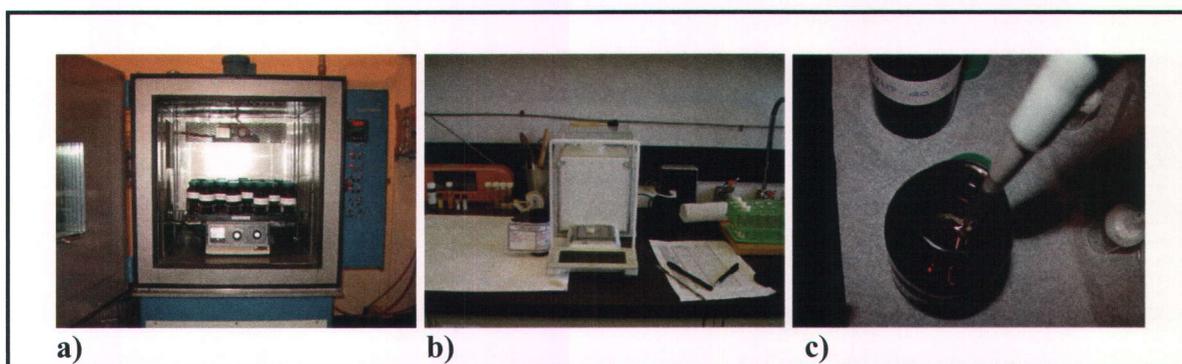
l'intérieur d'une chambre climatique. Cette chambre est maintenue à $20 \pm 1^\circ\text{C}$ et ce, à l'abri de la lumière. Elle est située au bâtiment 76 du complexe expérimental localisé au DRDC-Valcartier. Les bouteilles ambrées ont été conditionnées pendant 48 heures dans la chambre afin d'assurer une uniformité de la température à l'intérieur de celles-ci. De plus, la propreté des bouteilles a été confirmée en prenant et en analysant une aliquote de ces quinze bouteilles (section 4.6).

Des quantités de 0,1100 g de poudre de TNT, de Composition B, de XRT, d'Octol et de GIM ont été pesées à l'aide d'une balance AT400 de la compagnie Mettler Toledo (Figure 4.7b et Tableau 5.7). Par la suite, toutes les poudres ont été placées séparément dans des bouteilles en verre et regroupées dans une boîte bien identifiée comme matière dangereuse jusqu'au moment des essais. Au temps « zéro », chacune des quantités de poudre a été immergée dans l'eau déminéralisée de leur bouteille respective. Ce contact poudre/eau à l'intérieur de chaque bouteille représente ce qu'on appelle la solution.

Plusieurs mesures ont été réalisées afin de produire, le plus précisément possible, les courbes de dissolution en conditions dynamiques des ME observés. Pour ce faire, une pipette à volume variable Eppendorf de 1000 μL munie d'un embout Biohit de 1000 μL a été utilisée afin d'échantillonner chacune des bouteilles à des intervalles. Des aliquotes de 0,5 mL de solution ont été pipetées à chaque fois et ce, à une même profondeur et distance des parois de bouteille en bouteille afin de ne pas jouer sur le facteur concentration versus profondeur tel que précisé par Hewitt *et al.* (2007) (Figure 4.7c). Ces aliquotes ont été déversées dans un premier temps dans une seringue de 10 mL et passées au travers d'un filtre en nylon de 0,45 μm recouvrant un bécher de 10 mL afin d'assurer l'absence totale de particules de poudre pouvant se solubiliser par la suite. Par la suite, ces aliquotes ont été pipetées à l'aide d'une pipette à volume variable Eppendorf de 1000 μL munie d'un embout Biohit de 1000 μL et déversées dans une seconde seringue de 10 mL munie d'un filtre en nylon de 0,45 μm recouvrant une bouteille ambrée de 1,8 mL. Une quantité d'acétonitrile (grade HPLC) a été ajoutée après l'aliquote de la solution afin d'obtenir ce que l'on appelle l'échantillon de partition 1:1, v : v (solution : acétonitrile). Par la suite, ces échantillons étaient scellés à l'aide d'une

sertisseuse avec des capuchons d'aluminium munis de septum en PTFE de la compagnie *Agilent Technologies*. Finalement, ils ont été insérés dans le HPLC pour les fins d'analyse. Les béchers de 10 mL utilisés ont été nettoyés à l'acétone après chaque utilisation. Lorsque la solubilité maximale de chacun des mélanges énergétiques était atteinte et à l'équilibre, les essais étaient arrêtés.

Les essais de dissolution en conditions dynamiques à $8 \pm 1^\circ\text{C}$ des cinq mélanges énergétiques sous forme de poudre ont été exécutés de la même manière que décrit ci-dessus.



*Figure 4.7. Dissolution en conditions dynamiques des mélanges énergétiques
a) disposition des échantillons à l'intérieur de la chambre climatique; b) pesée des échantillons sous forme de poudre; c) échantillonnage des échantillons sous forme de poudre*

4.4 Exposition dans l'environnement

Les formulations énergétiques présentement utilisées par les Forces canadiennes (TNT, Composition B et Octol) et celles en développement (XRT et GIM) ont été exposées aux conditions météorologiques de la région de Valcartier, spécifiquement au RDDC-Valcartier, pour une période d'environ un an. Ces essais ont pour but d'aider à déterminer quel est l'effet des conditions climatiques sur la solubilisation et la transformation des formulations énergétiques sous formes de pastille et de poudre lorsqu'elles sont employées à l'intérieur de munitions qui, pour des raisons de non ou mal détonation, s'exposent à l'environnement. Ainsi, il sera possible d'établir si l'incorporation du TPEE à base de PAG dans certaines formulations aide à conserver les propriétés initiales de ces

mélanges. Le cycle annuel des précipitations dans la région se caractérise par des fortes pluies en automne et de la fonte de la neige au printemps. Il n'y a presque aucune infiltration d'eau dans le sol pendant l'hiver et l'été (Lewis, 2006; Mailloux, 2002).

4.4.1 Conception des tables environnementales et installations

La conception et les dessins techniques des deux tables d'essais ont été réalisés à l'aide du logiciel *Solid Edge*⁵. Ce logiciel est un système de conception permettant de créer et gérer des maquettes numériques. Le développement de pièces est réalisé en travaillant, à l'aide de ces outils de modélisation et d'assemblage, sur plusieurs petites composantes virtuelles intégrées les unes dans les autres. Les dessins techniques finaux produits par Michel Kervarec (un technicien de la section Matériaux Énergétique du RDDC-Valcartier) et moi-même, sont présentés à l'Annexe B.

La production ainsi que l'assemblage des pièces des deux tables ont été accomplis par les services de soutien, prototype du RDDC-Valcartier. Ainsi, quatre feuilles d'aluminium 36 x 30 x 0,25 pouces (91,44 x 76,2 x 0,635 cm) ont été coupées au jet de sable (Figure B.1). Vingt-quatre cercles d'un diamètre de 2,5 pouces (6,35 cm) ont été perforés sur deux de ces feuilles afin de pouvoir déposer les Büchner simulant le sol où seront déposés les échantillons des formulations énergétiques à l'étude ainsi que leurs bouteilles d'échantillonnage de verre ambré de 1 L (Figure B.2). Chacune des feuilles perforées a été fixée à quatre poteaux d'aluminium, servant de pattes, à 9,75 pouces (24,765 cm) au-dessus des feuilles non perforées (Figure B.3). Huit petites feuilles d'aluminium d'une dimension de 8 x 8 x 0,25 pouces (20,32 x 20,32 x 0,635 cm) ont été fusionnées au bas des quatre pattes des tables pour aider à les stabiliser sur le sol (Figure B.4).

Vingt-quatre anneaux de 5 pouces de diamètre (12,7 cm) (Figure B.5) et vingt-quatre supports à Büchner (Figure B.6), fait en thermoplastique, ont été conçus par une machine

⁵http://www.plm.automation.siemens.com/en_us/products/velocity/solidedge/index.shtml

à moulage par injection. Les supports servent à stabiliser les Büchner situés sur la table perforée et les anneaux servent à stabiliser les bouteilles en verre ambré, d'une capacité d'un litre, qui ont été placés sur la feuille d'aluminium non perforée vis-à-vis chacun des trous de la feuille perforée. Il est à noter que les supports à Büchner ont été munis d'un mécanisme à loquet pour ainsi assurer leur stabilité lors d'intempéries (Figure B.7).

Les Büchner utilisés avaient les spécifications suivantes : 90 mm de diamètre externe, 90 mm de haut et 20 mm de diamètre interne pour l'extrémité inférieure. Ils étaient dotés d'une couche de verre frittée d'une porosité dite corsée. Afin d'obtenir un système le plus étanche possible et ainsi minimiser toute perte d'échantillon, des bouchons en caoutchouc ont été perforés à deux endroits et insérés dans le goulot de chacune des bouteilles en verre ambré. Un des trous laisse passer l'extrémité inférieure du Büchner vers l'intérieur de la bouteille en verre ambré. Le second trou, muni d'un tube à rejet, permet d'équilibrer la pression interne de la bouteille avec l'extérieur pour ainsi garantir un écoulement efficace advenant un débordement.

Le transport du produit final a été fait par la section Transport de RDDC-Valcartier à l'aide d'un véhicule propice afin de ne pas endommager les tables. Pour des raisons de sécurité, ces dernières ont été placées à l'arrière du bâtiment 72 du complexe expérimentale de RDDC-Valcartier (Figure 4.4b). Ces deux tables ont été placées côte à côte à l'intérieur d'un bac à déversement pour protéger le site d'une contamination possible par les formulations énergétiques à l'étude lors d'intempéries (Figure 4.8a et b). Huit sacs de sable ont été déposés au-dessus de ces petites feuilles stabilisantes pour garantir un équilibre avec le terrain.

Un pluviomètre sans fil pourvu d'un thermomètre intérieur et extérieur accompagné d'un écran LCD de modèle RGR126, de la compagnie *Oregon Scientific*, a été utilisé dans le cadre des essais (Figure 4.8c). Ce pluviomètre a été choisi en raison de sa facilité d'utilisation, sa précision sur les données recueillies ainsi que sa mémoire de 9 jours d'affilés. En fait, puisque cet appareil pouvait mesurer les précipitations et se vider progressivement par lui-même, des données en continu ont été recueillies et ce, jusqu'à 9

jours. Ses dimensions restreintes, 3,5 pouces de long (8,89 cm) par 5,6 pouces de haut (14,224 cm) par 1 pouce de diamètre (2,54 cm), ont permis de l'installer au centre même des tables environnementales pour ainsi assurer la pertinence du volume d'eau recueilli dans les bouteilles ambrées situées sous les Büchner. L'émission sans fil du thermomètre et du pluviomètre, allant jusqu'à une distance de 300 pieds (91,44 m), a facilité l'accessibilité des données lors des intempéries. L'écran LCD présente les conditions du jour (température extérieure et intérieure), les précipitations tombées à tous les jours et ce, depuis les neuf derniers jours, ainsi que la quantité totale de pluie tombée. Les données des précipitations pouvaient être lues soit en millimètres ou en pouces et la température soit en degré Celsius ou Fahrenheit. Finalement, ce pluviomètre était muni d'une alarme en cas de forte intensité de pluies.

4.4.2 Protocole expérimental

Deux granulométries (pastilles et poudres) des cinq formulations explosives à l'étude ont été testées dans l'environnement à l'aide de ces deux tables. Trois pastilles et trois quantités de poudre des formulations énergétiques de TNT, de Composition B, de XRT et de GIM (Tableau 5.13 et 5.14) ont été déposées sur le verre fritté au temps « zéro » (Figure 4.8d à 4.8h). Également, deux pastilles ainsi qu'une seule quantité de poudre d'Octol ont été soumises à des essais. Vingt-sept bouteilles de verre ambrée ont été enfin placées sous les Büchner pour capturer les produits des précipitations. Lors des journées pluvieuses, la pluie tombait librement sur les formulations énergétiques et était récupérée à l'intérieur de chacune des bouteilles de verre. Lorsque les bouteilles semblaient pleines ou simplement après chaque épisode de pluie, les eaux recueillies étaient récupérées. Le poids initial de chacune des bouteilles était alors mesuré et enregistré à l'aide d'une balance XS6002S Excellence de la compagnie *Mettler Toledo*. L'exactitude du volume recueilli par chacune des bouteilles a été calculée en corrigeant avec la température de chacune des eaux contaminées. Chacune des bouteilles a été installée sur une table agitatrice pendant une heure afin d'assurer une homogénéité des eaux récupérées à l'intérieur des bouteilles (Figure 4.8i). Par la suite, deux aliquotes (700 µL) de chacune des bouteilles ont été pipetées à l'aide d'une pipette à volume variable Eppendorf de 1000

μL munie d'un embout Biohit de 1000 μL . Ces aliquotes ont été transférées dans des seringues de 10 mL munies d'un filtre en nylon de 0,45 μm recouvrant une bouteille ambrée de 1,8 mL. Une quantité d'acétonitrile de grade à HPLC (700 μL) a été ajoutée à chacune des aliquotes de la bouteille pour ainsi former l'échantillon à analyser (1 :1, v :v). Ces échantillons étaient scellés à l'aide d'une sertisseuse avec des capuchons d'aluminium munis de septum en PTFE de la compagnie *Agilent Technologies*. Finalement, ils ont été analysés par HPLC selon la méthode EPA 8330B⁶ pour des faibles quantités de matériaux énergétiques.

⁶ <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/pdfs/8330b.pdf>

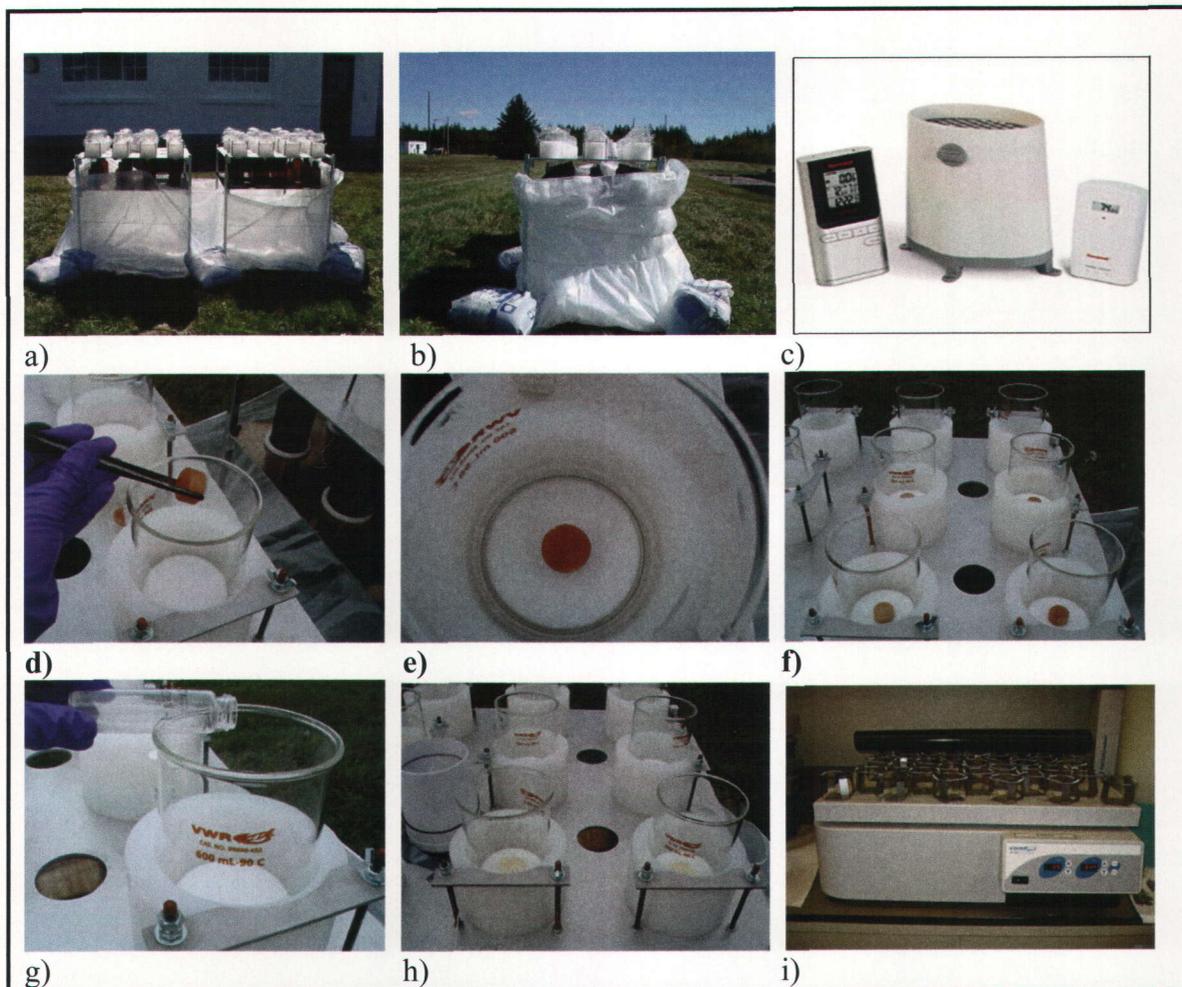


Figure 4.8. Installation des essais dans l'environnement

a) vue longitudinale; b) vue latéral ; c) pluviomètre Oregon Scientific ; d) début des essais avec les pastilles ; e) vue du dessus du Büchner ; f) vue d'ensemble des essais avec les pastilles ; g) début des essais avec les poudres ; h) vue d'ensemble des essais avec les poudres ; i) table agitatrice de la compagnie VWR

4.5 Essais en colonne de sol saturée en eau

Les contaminants organiques dissous dans l'eau ont généralement tendance à s'adsorber sur les fines particules ou sur la matière organique contenue dans les sols. Lors de la migration des eaux vers ou à travers la nappe phréatique, les contaminants organiques dissous peuvent créer un phénomène de retard entre la vitesse d'écoulement de l'eau souterraine et la vitesse de transport de ces contaminants. Afin de prévoir le comportement des formulations énergétiques dissoutes dans les eaux de précipitations durant leur transport vers la nappe phréatique; des essais en colonne de sol en laboratoire ont été réalisés. L'emploi d'un composé ionique considéré inerte et conservatif (qui n'est donc pas influencé par les phénomènes de dégradation et de sorption) a été nécessaire à la réalisation de ces essais. En suivant la concentration de ce traceur conservatif à la sortie de la colonne de sol en fonction du temps et en comparant sa dynamique de migration avec chacune des composantes des formulations énergétiques à l'étude, il devient possible de quantifier les phénomènes de sorption et de dégradation qui affectent chacun de ces contaminants. Ainsi, il devient possible d'évaluer si l'incorporation du TPEE à base de PAG dans les formulations énergétiques influence la transformation et le transport de ces contaminants (TNT, RDX et HMX). Puisque certaines recherches ont déjà été entreprises sur le champ de tir anti-char d'Arnhem, Valcartier (Lewis, 2006; Arel, 2004; Mailloux, 2002), l'étude utilise le sable qu'on y retrouve sur 30 mètres d'épaisseur (Lewis 2006; Mailloux, 2002). Les colonnes de sol des présents essais simulaient la zone saturée du site à une température de 10°C dans une chambre climatique.

4.5.1 Méthodologie

Les essais ont consisté à faire circuler cinq solutions contaminées par des formulations énergétiques de TNT, de Composition B, de XRT, d'Octol et de GIM à l'intérieur de colonne de sol appartenant au site d'Arnhem. Puisque l'étude de la migration des contaminants dissous est le but de ces essais, les solutions contaminées proviennent des essais de dissolution en conditions dynamiques effectués préalablement. De cette façon, il

était assuré que les résultats de cette recherche correspondent ultimement au transport des contaminants (ME) après une dissolution en conditions dynamiques de 1500 heures (~ 62 jours) des formulations énergétiques respectives. La confirmation d'une dissolution du TPEE à base de PAG dans les eaux a été réalisée simultanément et séparément aux essais de dissolution en conditions dynamiques. Toutefois, voulant reproduire les conditions réelles du site, une dilution des solutions mères jusqu'à l'obtention d'une concentration de 25 ppm en TNT a été effectuée. Cette dilution provient des résultats obtenus à la suite des essais d'exposition des formulations énergétiques dans l'environnement. En effet, la concentration maximale, en TNT, détectée lors de ces études était autour de 25 ppm (voir section 5.3.1). De plus, les possibles effets associés aux surconcentrations des ME dans les solutions sont alors évités (Hains, 2002). Une quantité de bromure (Br^-) a été introduite dans chacune des solutions contaminées (5 ppm) à titre de traceur conservatif. Finalement, ces solutions ont été filtrées et analysées par HPLC (méthode EPA 8330B) pour leur contenu en contaminants et par chromatographie ionique pour quantifier la présence du Br^- . Par la suite, les solutions ont été conservées à l'intérieur de contenants de 4 litres en verre ambré.

Des colonnes en verre de $15 \pm 0,5$ cm de longueur et de $3,7 \pm 0,5$ cm de diamètre ont été utilisées. Les dimensions exactes de chacune de ces colonnes sont présentées au Tableau F.1 (Annexe F). Quatre tiges métalliques filetées (*rodes*) permettaient d'assembler les différentes composantes du montage. Deux embouts en téflon, l'un perforé à plusieurs endroits et l'autre à un seul, recouvraient respectivement les extrémités supérieure et inférieure de chacune des colonnes. Ces deux embouts étaient surmontés d'une plaque d'acier inoxydable d'une épaisseur d'environ 3 mm afin d'assurer la stabilité du montage. Avant l'ajout du sol d'Arnhem dans chacune des colonnes, un tamis en acier inoxydable aux mailles de dimension inférieure aux particules de sol était apposé à l'embout en téflon, évitant ainsi les pertes de sol et de possibles colmatages.

Une quantité de sol provenant du site d'Arnhem a d'abord été séchée dans une étuve maintenue à 110°C pour une période de 48 heures. Après avoir été passé au travers d'un tamis inférieur à 2 mm, le sol d'Arnhem a été analysé pour vérifier sa composition

granulométrique et son contenu en carbone. Le sol est constitué de 91 % de sable, 8,7 % de silt et de 0,3 % d'argile. Son contenu total en carbone organique (TOC) est de 0,17 % et sa porosité est estimée entre 0,298 et 0,334. La courbe granulométrique du sol a été déterminée avec un granulomètre laser *Marlvern Mastersizer 2000* (Figure 4.9a). Le sol sec était introduit par la suite dans chacune des colonnes par couches de 1 cm (~5 g). La densité des couches de sol à l'intérieur des colonnes a été uniformisée par l'application d'un poids de 250 g via douze chutes d'une hauteur de 15 cm et ce, à chaque ajout de couche de sol (Figure 4.9c et d). Afin de faire le lien entre les couches de sol compactées, une scarification de la surface s'est faite. Après le remplissage complet de chacune des colonnes, l'étanchéité du montage est maintenue par le serrement de huit vis munies de joints d'épaisseur localisés aux extrémités du montage. L'ensemble des composantes nécessaires au montage complet d'une colonne est présenté à la Figure 4.9b.

Avant d'entreprendre un quelconque essai, l'air emprisonné dans les pores du sol est éliminé par l'injection continue de CO₂ d'une extrémité de la colonne à l'autre et vice versa, pour une période d'environ une dizaine de minutes (environ 18 volumes des pores), a été la méthode employée. Le CO₂ est éliminé de la colonne lors de sa saturation du bas vers le haut par de l'eau déminéralisée et dégazée puisqu'il est soluble dans l'eau. Cette saturation a également permis de vérifier l'étanchéité du montage. En cas de fuites, un resserrement ou une reconstitution du montage était entrepris.

L'ensemble des colonnes a été calibré en pompant de l'eau déminéralisée et dégazée à travers chacune d'elle. Ce pompage, réalisé par une pompe péristaltique *Manipuls 3* de la compagnie *Gilson* munie de tubes ISMATEC faits en silicone d'une longueur de 16 cm et d'un diamètre intérieur de 2,79 mm de la compagnie *Cole-Parmer Instrument*, représentait environ 5 volumes des pores, soit quelque 250 mL. Ce conditionnement a permis de chasser l'eau carbonatée et d'ajuster le débit pour simuler une vitesse d'écoulement représentative du site d'Arnhem, soit d'environ 250 m / an (0,122 cm³/min) (Lewis, 2006; Mailloux, 2002). Les essais ont été réalisés à 10°C où du papier d'aluminium recouvre chacune des colonnes afin d'éviter la photodégradation des

matériaux énergétiques dissous dans les solutions qui circulent dans les colonnes (Figure 4.9e et f).

Finalement, les essais en colonne débutaient lorsque les solutions d'injection (solutions contaminées) étaient pompées à partir de leurs réservoirs respectifs (bouteille en verre ambrée de 4 litres) et circulaient du bas vers le haut de chacune des colonnes à un débit constant. L'effluent était récupéré dans des vials en verre ambré de 10 mL. Les solutions contaminées étaient circulées dans les colonnes jusqu'à 5 volumes de pores (environ 275 mL) où un volume de 8 mL composait chacune des fractions récupérées. Par la suite, les solutions d'injection étaient remplacées par de l'eau déminéralisée et dégazée pour 5 volumes des pores. Durant les essais, le débit était calculé pour chaque fraction récupérée et ajustée si nécessaire. La Figure 4.9f présente les installations de ces essais.

Un volume de 3 mL, provenant de chacune des fractions de 8 mL récupérés, était employé pour une analyse par chromatographie ionique du traceur conservatif et le volume résiduel servait pour une analyse par *HPLC* (méthode EPA 8330B) pour les ME et leurs produits de dégradation. La section 4.6 de ce présent chapitre renferme de plus amples renseignements sur ces analyses.

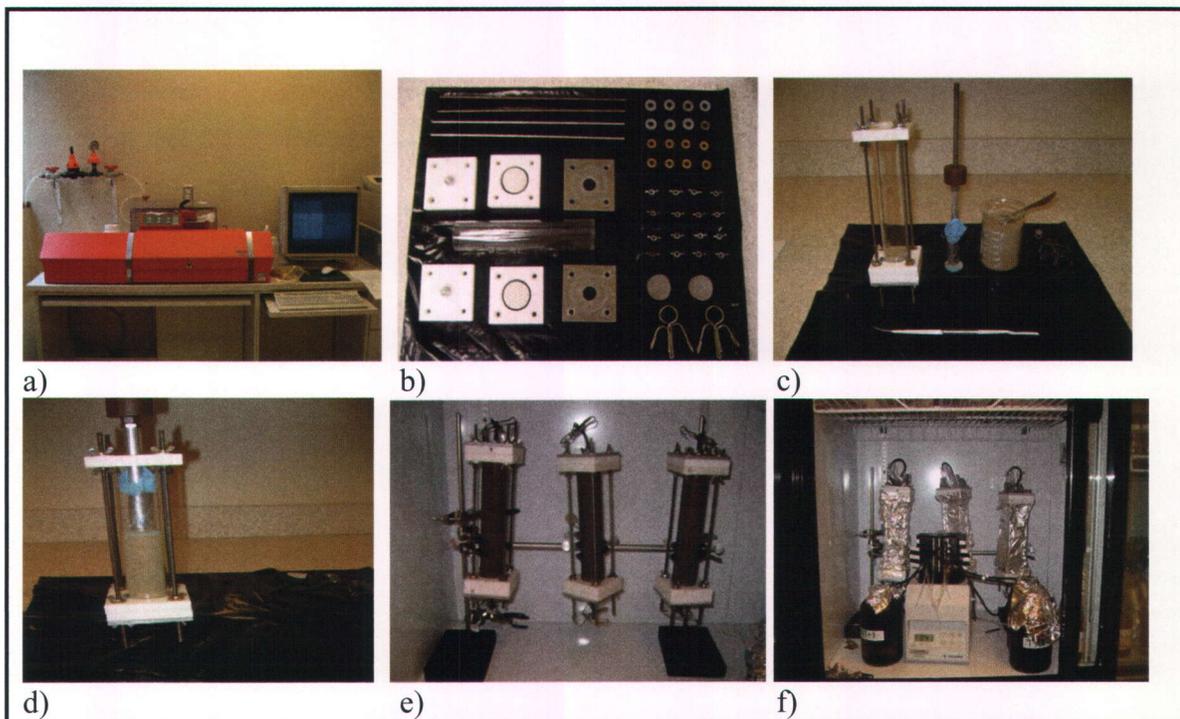


Figure 4.9. Installation des essais en colonne de sable

a) granulomètre laser Marlvern Mastersizer 2000 ; b) composantes d'un montage d'une colonne avant assemblage; c) composantes pour l'homogénéisation longitudinale de la colonne ; d) homogénéisation longitudinale du contenu de la colonne ; e) installation de trois colonnes dans la chambre climatique à 10°C ; f) déroulement des essais en colonne de sable

4.5.2 Essais de perméabilité à charge constante

Des essais de perméabilité ont été réalisés préalablement aux essais en colonne et suite à leur saturation en eau déminéralisée et dégazée afin d'évaluer certaines propriétés physiques du sol à l'intérieur de chacune de ces colonnes. Ces essais permettent également de conditionner les colonnes pour les essais avec les solutions contenant les formulations énergétiques dissoutes.

Le principe consiste à imposer une charge constante, à l'aide d'une Mariotte, en eau déminéralisée et dégazée à la base de la colonne et à suivre l'effluent en fonction du temps. Ainsi, l'eau est injectée du bas vers le haut de la colonne et est récupérée dans un contenant en verre via un tube de Viton fixé à la sortie de la colonne. La quantité d'eau

expulsée de la colonne est mesurée en fonction du temps et un débit est mesuré. En effet, selon la loi de Darcy :

$$Q = K i A$$

Équation 4.1

où

$$Q = \text{débit (L}^3/\text{T)}$$

$$K = \text{conductivité hydraulique (L/T)}$$

$$i = \text{gradient hydraulique}$$

$$A = \text{aire de la colonne (L}^2\text{)}$$

Ceci représente donc la perméabilité du sol. La porosité, quant à elle, est évaluée par une différence de masse de la colonne avant et après sa saturation en eau déminéralisée et dégazée et en soustrayant la masse d'eau emprisonnée dans les embouts. La Figure 4.10 représente l'installation.

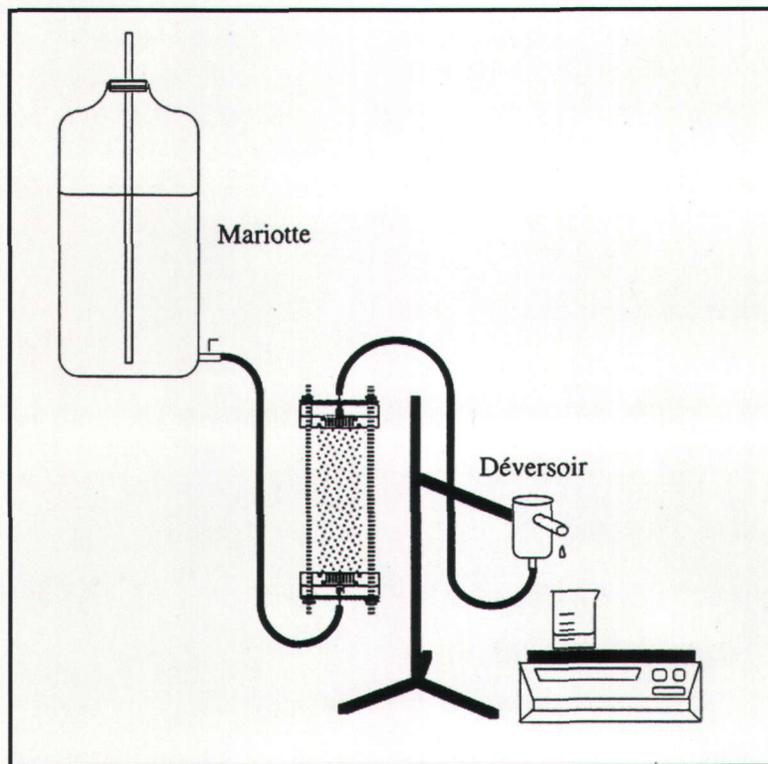


Figure 4.10. Représentation schématique de l'essai de perméabilité à l'eau (Hébert, 1998)

4.6 Analyses et contrôle de la qualité

La concentration des nitroaromatiques, des nitramines, des esters de nitrate présents dans les échantillons d'eau provenant des essais de dissolution en conditions statiques, en conditions dynamiques et dans l'environnement a été déterminée par « *High Performance Liquid Chromatography* » (HPLC) selon la méthode 8330B de l'EPA (*Environmental Protection Agency*)⁷. Cette méthode permet de détecter jusqu'à 17 matériaux énergétiques.

Ces composantes ont été analysées par un HPLC d'*Agilent Technology* série 1200. Le système consiste en une pompe W600 (*Waters*, Milford, MA, USA) et une distributrice d'échantillon automatique de 100 positions (*autosampler*). Le volume d'injection des échantillons (10 µL) a été séparé à 25°C par une colonne C8 (25 cm x 4,6 mm x 5 µm) de la compagnie *Supelco Canada*, Oakville, Ontario. La vitesse d'injection de la phase mobile isocratique eau : isopropanol (85 :15) a été de 0,75 mL/min pour une séquence complète de 45 minutes. Le détecteur UV-Vis a été positionné pour scanner de 210 à 254 nm. Les chromatogrammes ont été extraits à une longueur de 230 nm avec une quantification des aires sous les courbes.

La courbe de calibration de l'appareil a été établie de 0 à 50 ppm. Lorsque la concentration de certains échantillons était plus élevée, une dilution de l'échantillon était réalisée. Pour ce qui est des échantillons dont la concentration en ME était manifestement trop faible ou nulle (provenant exclusivement des essais dans l'environnement), une extraction sous phase solide de ces échantillons d'eau de pluie, à l'aide de cartouche de *Water Sep-Pak*, a été effectuée selon la méthode proposée par la compagnie *Waters*. Cette méthode est communément appelée *solid phase extraction (SPE)*. Le contrôle de la qualité a été assuré par l'analyse de répliques d'échantillon et par des solutions standards. Les critères de performance du contrôle de la qualité pour l'application de cette méthode

⁷ <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/pdfs/8330b.pdf>

ont été établis en laboratoire, soit à RDDC-Valcartier, soit à l'INRS en accord avec la méthode 8300B de l'EPA. Les limites de détection (LOD) et les limites de quantification (LOQ) pour chacun des composés détectables par la méthode EPA 8330B sont présentées au tableau suivant :

Tableau 4.1. Limites de détection et limites de quantification de chacun des composés détectables par la méthode EPA 8330B

	Concentration											
	HMX mg/L	1,3,5- TNB mg/L	RDX mg/L	1,3- DNB mg/L	TNT mg/L	Tetryl mg/L	2,4- DNT mg/L	2,6- DNT mg/L	2-A- DNT mg/L	4-A- DNT mg/L	2+4- Nitro mg/L	3- Nitro mg/L
Limite de détection (LOD)	0,004	0,002	0,013	0,008	0,01	0,008	0,012	0,031	0,007	0,021	0,032	0,044
Limite de quantification (LOQ)	0,012	0,006	0,039	0,024	0,03	0,024	0,036	0,093	0,021	0,063	0,096	0,132

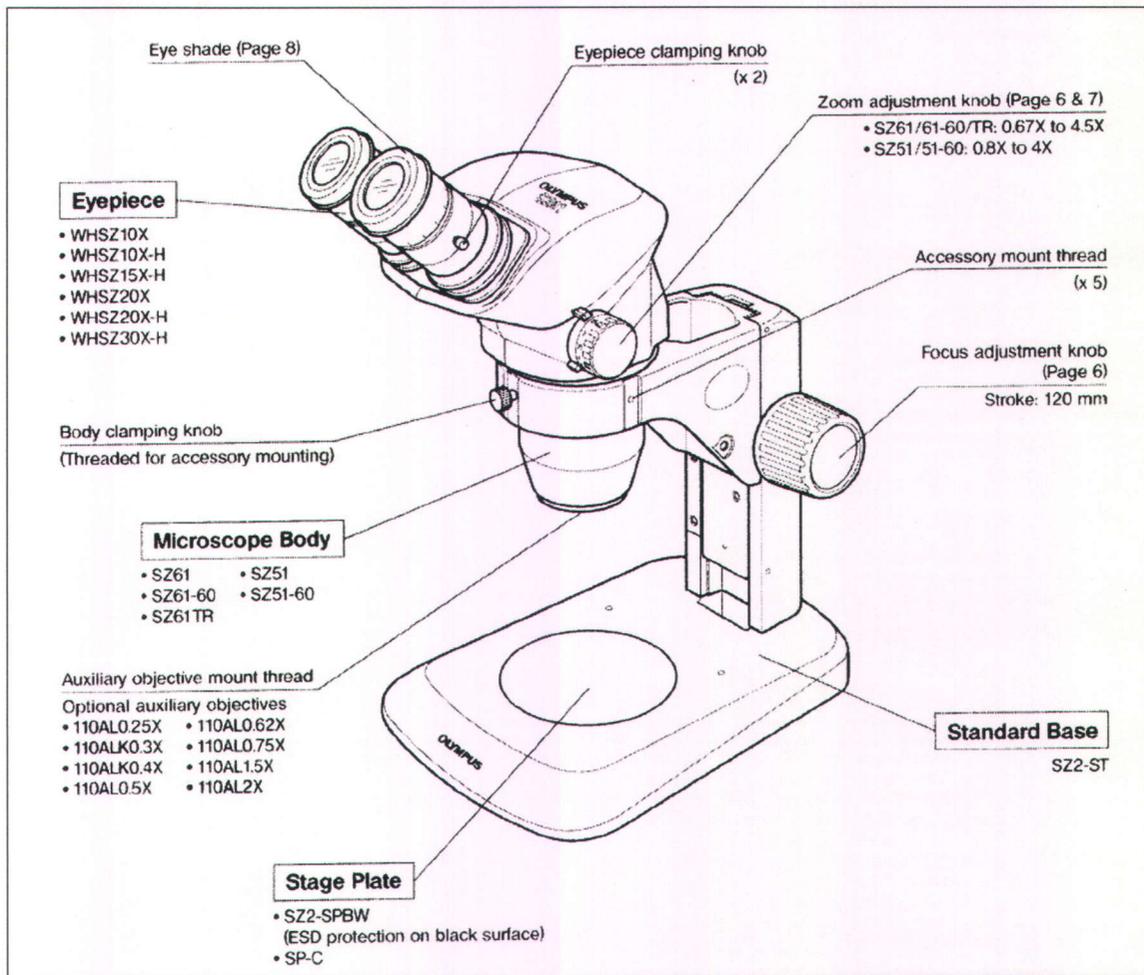
Pour ce qui est des essais en colonne de sol, la concentration en Br⁻ a été déterminée par chromatographie ionique avec un appareil de la compagnie Dionex de la série est ICS-2000 (*Ion Chromatography System*). La boucle d'injection était de 100 µL où l'éluant (eau : KOH) était présent à 23mM. La limite de détection en Br⁻ était de 0,05 mg/L.

4.7 Changements morphologiques

Les changements morphologiques perceptibles sur la surface des pastilles des formulations énergétiques de TNT, de Composition B, de XRT, d'Octol et de GIM lors des essais de dissolution en conditions statiques, en conditions dynamiques et dans l'environnement ont été relevés à l'aide d'un stéréomicroscope SZ61-Tr de la compagnie Olympus (Figure 4.11a). Cet appareil, localisé au bâtiment 62 du RDDC-Valcartier, fournit des images en trois dimensions en couleurs et possède une haute définition sans distorsion.



a)



b)

Figure 4.11. Stéréomicroscope SZ61-Tr
 a) représentation photographique; b) nomenclature

En effet, le SZ61 possède d'excellentes performances optiques grâce à son système optique *Greenough*, et détient une plage de grossissement qui s'étend de 6,7 à 45X (avec un oculaire de 10X) pour un rapport zoom de 6,7 :1. Sa convergence, selon un angle de 10° du trajet lumineux dans le système optique *Greenough*, garantit un aplatissement de l'image ainsi qu'une grande profondeur focale. Grâce à l'attention portée au traitement de surface de l'objectif et à la qualité du verre employé, il est possible d'observer les échantillons des formulations énergétiques à l'étude dans leurs couleurs d'origine (voir section 5.5). La position basse garantit également la reproduction fidèle des formes d'origine des échantillons à l'étude. Ce stéréomicroscope fournit deux plages de grossissement différent. Le SZ61-Tr est équipé d'une tête ergonomique inclinée à 45° pour une utilisation sur les statifs normaux et comporte une tête trinoculaire pour le montage facile d'appareil et de caméra numérique. Il possède une distance de travail de 110 mm et une distance interpupillaire de 52 à 76 mm pour le confort de l'utilisateur. Finalement, cet appareil permet diverses sources d'illumination afin d'obtenir l'éclairage adéquat pour la tâche voulue.

La Figure 4.11b présente le module ainsi que la nomenclature de l'appareil utilisé sans toutefois représenter la caméra numérique qui devrait s'afficher à l'arrière du zoom d'ajustement et au-dessus de l'ajustement du focus tel qu'illustré à la Figure 4.11a.

Les photos numériques prises ont été réalisées à l'aide du logiciel *Infinity Analysis* de *Lumenera Corporation*. La Figure 4.12a représente l'interface de ce logiciel. La commande *Capture* permet de prendre la photo et les contrôles de la caméra *Exposure*, *Gain* et *Gamma*, situés au bas à gauche de l'interface (Figure 4.12b), doivent être ajustés à toutes les prises de photos afin d'obtenir une bonne visualisation du relief de l'échantillon ainsi que de ses couleurs et de sa composition.

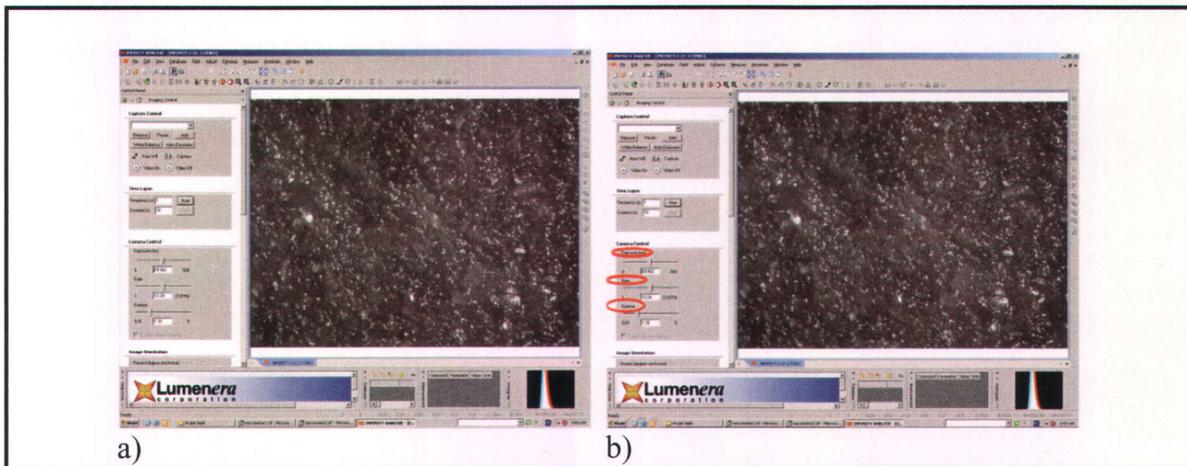


Figure 4.12. Logiciel Infinity Analyse de Lumenera Corporation
 a) interface; b) démonstration des contrôles

4.7.1 Changements morphologiques des échantillons sous forme de pastille

Plusieurs photos de la surface des formulations énergétiques à l'étude ont été prises afin d'obtenir les images les plus représentatives des changements morphologiques associés aux essais de dissolution en conditions statiques, en conditions dynamiques et dans l'environnement.

Une balance de blanc ainsi qu'une calibration de l'échelle de mesures ont été exécutées préalablement aux prises de photos. Un premier album de photos d'une vue globale des échantillons sous forme de pastille des formulations énergétiques à l'étude avant les essais a été créé une puissance totale de 10X selon l'équation suivante :

$$\text{Puissance totale} = \text{magnification du zoom (2X)} * \text{magnification de l'Oculaire (0,5X)} \\ \text{magnification de l'objectif auxiliaire (2X)}$$

Équation 4.2

L'objectif du second album était d'obtenir des photos plus rapprochées de la surface de chacun des échantillons à l'étude avant les essais pour ainsi assurer une bonne visualisation de la surface. Par conséquent, un ajustement de la magnification du zoom pour obtenir une puissance totale de 100X a été choisi.

Un troisième album a été créé afin de pouvoir visualiser le plus près possible la surface de chacun des échantillons après les essais. Ainsi, la magnification du zoom a été ajustée pour obtenir une puissance totale de 100X. Il est à noter que chacun des albums contient également les photos prises de chacun des échantillons avec le SZ61-Tr muni de sa lampe de surface et ce, aux mêmes magnifications.

À titre informatif, les contrôles d'ajustement du logiciel *Infinity Analyse* de *Lumenera Corporation* lors de la prise des photos d'une magnitude de 100X sont les suivants : l'exposition a été située à 18,582 ms, le grain électronique à 12,24 et pour ce qui est de la commande *Gamma* à 1,04.

Chapitre 5

Résultats et Discussions

5.1 Résultats des essais de dissolution en conditions statiques

Les essais se sont étalés sur 2000 heures et ont été pratiqués sur les formulations énergétiques de TNT, de Composition B, de XRT et de GIM afin de simuler le cas où une détonation partielle laisserait de l'explosif non consommé dans un cratère, formé par la détonation et subséquemment rempli d'eau de pluie ou, dans le cas où un explosif non consommé se logerait au fond d'un lac peu agité. Les résultats de ces essais vont permettre d'évaluer si l'incorporation du TPEE à base de PAG dans les formulations présentement utilisées (TNT, Composition B) et qui se retrouvent dans le XRT et le GIM, aide à minimiser la dissolution en conditions statiques du TNT, du RDX et du HMX.

Les Tableaux 5.1 et 5.2 représentent les caractéristiques physiques de chacun des échantillons, sous forme de pastille et de poudre, utilisés pour ces essais. Notons que chacune des valeurs attribuées à un échantillon est la moyenne d'un triplicata pour ainsi améliorer sa précision.

Tableau 5.1. Caractéristiques physiques des échantillons sous forme de pastille des mélanges énergétiques utilisés pour les essais de dissolution en conditions statiques

Essais	Mélange énergétique	Diamètre ^a (mm)	Hauteur ^b (mm)	Poids initial ^c (g)	Surface spécifique ^d (mm ² /g)
8°C	TNT-08-1	25,083	12,733	9,8963	201,252
	TNT-08-2	25,076	12,651	9,8272	201,923
	TNT-08-3	25,080	12,694	9,8663	201,516
	COMP B-08-1	25,165	12,868	10,7162	187,760
	COMP B-08-2	25,163	12,859	10,6991	187,971
	COMP B-08-3	25,159	12,842	10,6530	188,613
	XRT-08-1	25,179	12,542	10,1811	195,259
	XRT-08-2	25,176	12,533	10,1244	196,248
	XRT-08-3	25,183	12,550	10,2489	194,076
	GIM-08-1	25,179	12,539	10,1771	195,313
	GIM-08-2	25,176	12,535	10,1350	196,058
	GIM-08-3	25,188	12,548	10,3324	192,549
15°C	TNT-15-1	25,071	12,592	9,7869	202,221
	TNT-15-2	25,084	12,756	9,9046	201,278
	TNT-15-3	25,078	12,673	9,8418	201,825
	COMP B-15-1	25,161	12,850	10,6741	188,322
	COMP B-15-2	25,167	12,877	10,7226	187,736
	COMP B-15-3	25,152	12,828	10,6228	188,967
	XRT-15-1	25,240	12,656	10,3638	193,388
	XRT-15-2	25,169	12,526	9,9376	199,797
	XRT-15-3	25,177	12,534	10,1253	196,2496
	GIM-15-1	25,181	12,541	10,2340	194,266
	GIM-15-2	25,183	12,543	10,2753	193,523
	GIM-15-3	25,186	12,545	10,3173	192,785
20°C	TNT-20-1	25,064	12,513	9,6906	203,503
	TNT-20-2	25,073	12,634	9,8003	202,306
	TNT-20-3	25,096	12,791	9,9761	200,255
	COMP B-20-1	25,174	12,894	10,7653	187,194
	COMP B-20-2	25,170	12,885	10,7418	187,493
	COMP B-20-3	25,151	12,825	10,6221	188,946
	XRT-20-1	25,174	12,530	10,0547	197,561
	XRT-20-2	25,171	12,528	10,0017	198,556
	XRT-20-3	25,166	12,524	9,8741	201,030
	GIM-20-1	25,193	12,558	10,4061	191,319
	GIM-20-2	25,195	12,562	10,4226	191,069
	GIM-20-3	25,189	12,550	10,3497	192,254

^a l'erreur est de $\pm 0,001$ mm

^b l'erreur est de $\pm 0,001$ mm

^c l'erreur est de $\pm 0,0001$ g

^d l'erreur est de $\pm 0,002$ mm²/g

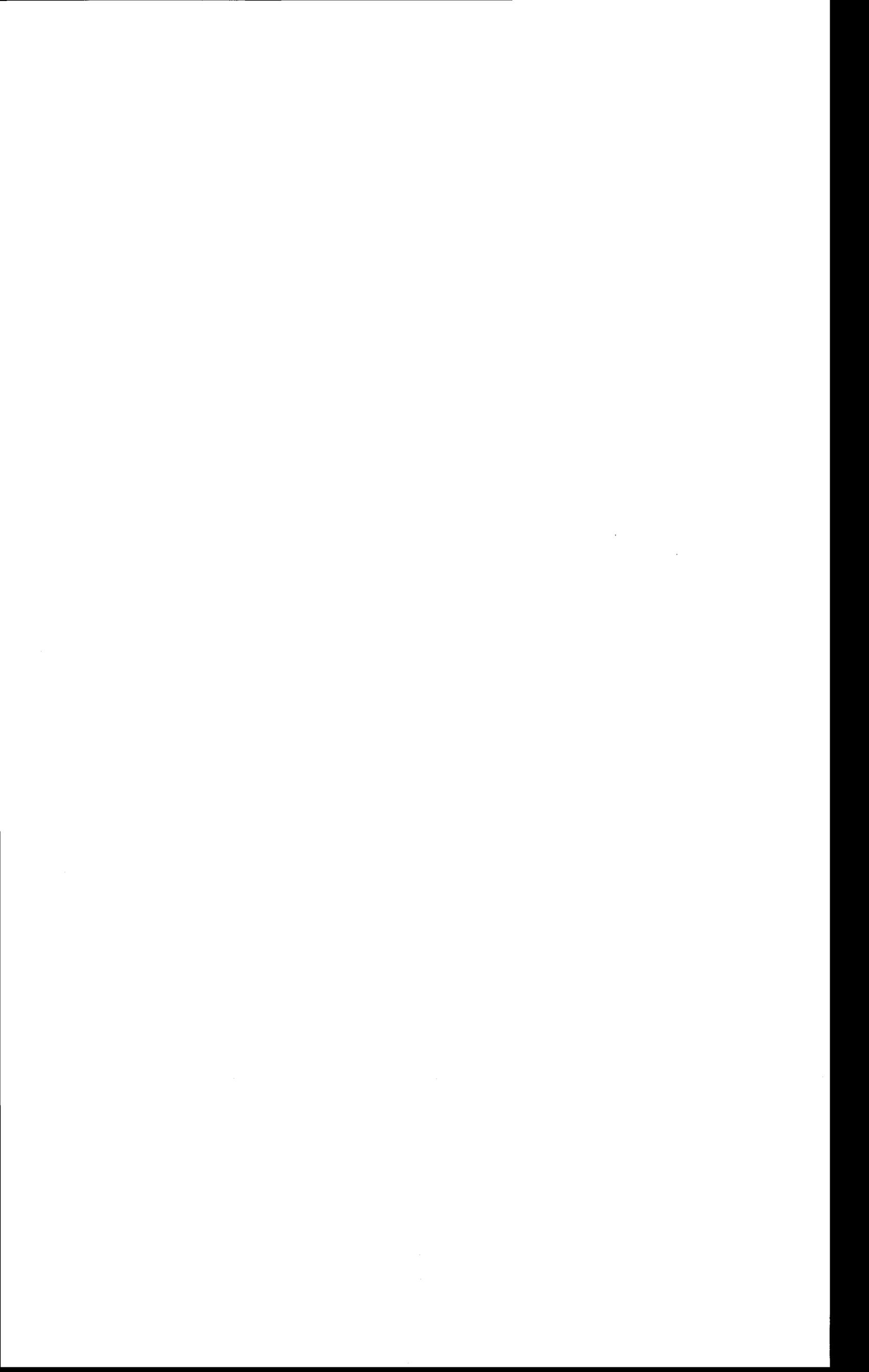


Tableau 5.2. Caractéristiques physiques des échantillons sous forme de poudre des mélanges énergétiques utilisés pour les essais de dissolution en conditions statiques

Mélanges énergétiques	Poids (g) essais à 8°C ^a	Mélanges énergétiques	Poids (g) essais à 15°C ^b	Mélanges énergétiques	Poids (g) essais à 20°C ^c
TNT-08-1	0,5005	TNT-15-1	0,5008	TNT-20-1	0,5004
TNT-08-2	0,5002	TNT-15-2	0,5004	TNT-20-2	0,5003
TNT-08-3	0,5006	TNT-15-3	0,5009	TNT-20-3	0,5004
COMP B-08-1	0,5005	COMP B-15-1	0,5003	COMP B-20-1	0,5001
COMP B-08-2	0,5001	COMP B-15-2	0,5003	COMP B-20-2	0,5008
COMP B-08-3	0,5005	COMP B-15-3	0,5004	COMP B-20-3	0,5007
XR-08-1	0,5006	XRT-15-1	0,5004	XRT-20-1	0,5003
XRT-08-2	0,5002	XRT-15-2	0,5001	XRT-20-2	0,5005
XRT-08-3	0,5004	XRT-15-3	0,5002	XRT-20-3	0,5004
GIM-08-1	0,2002	GIM-15-1	0,2004	GIM-20-1	0,2000
GIM-08-2	0,2003	GIM-15-2	0,2004	GIM-20-2	0,2001
GIM-08-3	0,2006	GIM-15-3	0,2000	GIM-20-3	0,2000

^a l'erreur est de $\pm 0,0001$ g

^b l'erreur est de $\pm 0,0001$ g

^c l'erreur est de $\pm 0,0001$ g

Les données des essais de dissolution en conditions statiques recueillies pour chacun des échantillons sous forme de pastille et de poudre sont présentées dans les Figures C.1 à C.24 (Annexe C). Chacune des valeurs représentées dans ces graphiques est la moyenne des triplicatas. L'incertitude est de 4,4 % sur les valeurs de concentration pour les échantillons sous forme de pastille et de 5,8 % pour les échantillons sous forme de poudre et de $\pm 0,016$ heure sur les temps de prise de mesures. Ces variations sont attribuables aux erreurs de manipulations ainsi qu'à celle de l'injecteur du HPLC (1 %). Il est également à noter que certaines données brutes des essais de dissolution en conditions statiques ont été retirées de certaines figures en raison d'erreurs indéniables de manipulations ou d'analyses (mauvaises calibrations ou fonctionnement de l'appareil, remplacement de pièces, analyses effectuées plus de 72 heures après échantillonnage). De plus, aucun produit de dégradation n'a été détecté ni quantifié à l'intérieur des eaux contaminées par les mélanges énergétiques. Par conséquent, nous n'en traiterons pas.

Les essais de dissolution en conditions statiques avec les mélanges énergétiques à l'étude ont permis d'acquérir des données préliminaires puisqu'aucune recherche n'a été réalisée

jusqu'à ce jour à ce sujet. Il est donc important de mentionner qu'aucune comparaison avec la littérature ne peut être établie.

5.1.1 TNT

Les essais de dissolution en conditions statiques du TNT sous forme de pastille et de poudre selon les trois températures à l'essai (8°C, 15°C et 20°C) se sont déroulés en accord avec les prévisions (section 3.1.2) (Figure C.1 à C.6). En effet, toutes les données obtenues projettent une courbe de progression exponentielle de la concentration du TNT en fonction du temps. La variation des concentrations en TNT peut être représentée par l'équation générale suivante :

$$\text{Solution} = A * (1 - e^{-Bt}) \quad \text{Équation 5.1}$$

où

A et B: Coefficients

t : temps (heure)

Les paramètres de ce modèle mathématique ont été obtenus par la méthode des moindres carrés et sont compilés aux tableaux 5.4 et 5.5. De plus amples explications au sujet de cette équation seront abordées à la fin de cette section. Le coefficient A correspond à la pente de la courbe alors que le coefficient B représente le degré de la courbe.

Les essais de dissolution en conditions statiques du TNT sous forme de poudre exigeaient beaucoup plus d'attention pour obtenir des valeurs représentatives. Cette constatation peut se percevoir sur les Figures C.4 et C.6. Un agrandissement ainsi qu'une superposition de ces deux figures permettent d'observer que la variation des données de concentration en TNT en fonction du temps est beaucoup plus élevée à 20°C qu'à 15°C. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'un environnement de 20°C est relativement plus agité qu'un environnement de 15°C. Par conséquent, l'agitation moléculaire à l'intérieur de la

bouteille peut résulter en une plus grande hétérogénéité de la solution, au niveau micromoléculaire, à l'endroit des prises d'échantillons.

La comparaison des données de dissolution en conditions statiques acquises pour le TNT sous forme de pastille à différentes températures (Figure C.25) démontre que plus la température de l'essai augmente, plus le taux de dissolution et la concentration maximale aqueuse en TNT de l'échantillon augmente et ce, sensiblement au même moment pour les essais à 15°C et à 20°C et un peu plus rapidement que pour les essais à 8°C. Ces remarques sont également applicables pour la dissolution du TNT sous forme de poudre (Figure C.26).

Une augmentation du taux de dissolution du TNT sous forme de poudre par rapport au TNT sous forme de pastille est notable lors de la comparaison des Figures C.25 et C.26 et ce, pour les trois températures de l'étude. La plus grande surface spécifique des poudres explique ce résultat. La représentation des coefficients de l'Équation 5.1 pour chacune des courbes est annotée aux Tableaux 5.4 et 5.5.

5.1.2 Composition B

Les essais de dissolution en conditions statiques de la Composition B sous forme de pastille et de poudre à 8°C, 15°C et 20°C sont illustrés aux Figures C.7 à C.12. Les données obtenues présentent une courbe exponentielle de la concentration en TNT et RDX en fonction du temps. L'équation générale représentant ces courbes est décrite par l'Équation 5.1. Les valeurs associées aux constantes de cette équation sont colligées aux Tableaux 5.4 et 5.5. Il est à noter que le HMX ne sera pas discuté puisqu'il représente un produit secondaire de la formulation énergétique. La variabilité des données de dissolution en conditions statiques du TNT dans la Composition B sous forme de poudre est considérablement moins grande que celle du TNT seul sous cette même forme. Le fait que la Composition B comporte un mélange de ME avec la présence de cire (~1 %) peut expliquer cette stabilité par rapport aux essais avec le TNT seul. Une comparaison des données de dissolution en conditions statiques du TNT dans la Composition B sous forme

de poudre aux températures testées permet de réaliser que la variation de la concentration de TNT en fonction du temps est beaucoup plus importante à 15°C qu'à 20°C et plus faible que celle du TNT seul sous cette même forme (voir Figure C.28). L'infiltration de fines particules d'explosif ($< 45\mu\text{m}$) dans les échantillons d'eau prélevés et analysés ou une manipulation mal exécutée peuvent expliquer cette variation. L'hétérogénéité intrinsèque des solutions non agitées nécessaire à l'étude des phénomènes de dissolution en conditions statiques peut également expliquer en partie ces résultats.

Les Figures C.27 et C.28 permettent de comparer les taux de dissolution en conditions statiques ainsi que les concentrations maximales aqueuses atteintes en TNT à partir de la Composition B sous forme de pastille et de poudre selon les différentes températures de l'essai. La Figure C.27 démontre que plus la température augmente, plus le taux de dissolution en conditions statiques augmente et plus la concentration maximale aqueuse en TNT provenant de la Composition B augmente. Puisque les échantillons possèdent des propriétés physiques semblables (Tableau 5.1) et que la concentration maximale aqueuse en TNT dans la Composition B est plus faible à 8°C qu'à 15°C ou 20°C, il est compréhensible que l'échantillon à 20°C atteigne cette concentration maximale en plus de temps que celui à 8°C si les taux de dissolution sont semblables. Par contre, la dissolution en conditions statiques du TNT dans la Composition B sous forme de poudre (Figure C.28) démontre une incohérence. En effet, selon cette figure, le taux de dissolution ainsi que la concentration maximale sont plus grandes à 15°C qu'à 20°C. Une raison qui expliquerait ces observations est le fait que les bouteilles où se retrouvent les échantillons sous forme de poudre auraient été davantage agitées lors des manipulations et ce, pour une raison inconnue. Une autre explication possible serait que l'échantillon sous forme de poudre soumis à une température de 15°C aurait présenté une granulométrie plus fine que l'échantillon soumis à une température de 20°C. La comparaison des Figures C.27 et C.28 permet de conclure que les taux de dissolution en conditions statiques du TNT dans la Composition B pour les températures à l'essai sont plus élevés chez les échantillons sous forme de poudre que ceux sous forme de pastille. Par contre, la concentration maximale aqueuse en TNT issue de la Composition B s'avère plus élevée chez les échantillons sous forme de pastille.

Deux figures ont été construites afin de comparer les valeurs de dissolution en conditions statiques du RDX selon différentes températures à partir de la Composition B sous forme de pastille (Figure C.29) et sous forme de poudre (Figure C.30). Ces figures illustrent que plus la température augmente, plus le taux de dissolution en conditions statiques ainsi que la concentration maximale en RDX aqueux augmente et ce, sensiblement au même moment. Puisque les échantillons de la Composition B ont des propriétés physiques semblables et que la concentration maximale et le taux de dissolution du RDX à partir de la Composition B s'avèrent de plus en plus élevés au fur et à mesure que la température augmente, il est envisageable de penser que la concentration maximale aqueuse soit atteinte en même temps. Il faut cependant noter une concentration supérieure à 20 ppm entre 120 et 627 heures pour une température de 15°C (Figure C.30). Aucune indication ne peut cependant expliquer ce résultat, à l'exception d'une erreur reliée au dosage ou encore à l'hétérogénéité intrinsèque de la solution tel qu'exposé auparavant.

La comparaison des Figures C.29 et C.30 permet d'observer que le taux de dissolution en conditions statiques du RDX à partir de la Composition B est plus élevé pour les échantillons sous forme de poudre que ceux sous forme de pastille et ce, à toutes les températures de l'essai. En ce qui concerne les concentrations maximales aqueuses en RDX obtenues à partir de la Composition B, celles-ci sont toujours plus élevées, malgré les températures, dans les échantillons sous forme de pastille que celles obtenues par les échantillons sous forme de poudre. Les échantillons sous forme de poudre créent possiblement un phénomène de « *salting out* » où le RDX se retrouve en surface limitant ainsi la solubilité de l'échantillon en vase clos. Ceci est intéressant et est aussi retrouvé par les essais avec le GIM.

5.1.3 XRT

Les essais de dissolution en conditions statiques du XRT sous forme de pastille et de poudre à 8°C, 15°C et 20°C sont illustrés aux Figures C.13 à C.18. Les données obtenues pour ces essais peuvent être représentées par une équation exponentielle, telle que décrite

en 5.1 et dont les valeurs des constantes sont colligées aux Tableaux 5.4 et 5.5. Il est à noter que le HMX, étant un produit secondaire, ne sera pas discuté. À première vue, il y a une variabilité au niveau de la concentration du TNT ainsi que du RDX dans le XRT sous forme de poudre et ce, pour les températures de 15°C et 20°C. Cette variabilité est plus grande à 15°C qu'à 20°C. Les causes sont sans doute des manipulations mal exécutées ou l'infiltration de fines particules d'explosif (< 45µm) dans les échantillons d'eau prélevés, filtrés et analysés. Néanmoins, cette variabilité est moins prononcée que dans le cas du TNT pur et de la Composition B. La présence du TPEE à base de PAG dans cette formulation aide possiblement à stabiliser la dissolution en conditions statiques du TNT dans l'eau.

Les Figures C.31 à C.34 ont été produites afin de comparer la dissolution en conditions statiques du TNT et du RDX à partir du XRT sous forme de pastille et de poudre pour des températures fixées. Les Figures C.31 et C.32 affichent les mêmes conclusions. Plus le mélange énergétique est soumis à de hautes températures, plus le taux de dissolution et la concentration maximale aqueuse en TNT à partir du XRT sous les deux formes seront élevées et ce, atteint en un temps croissant. Puisque les échantillons possèdent des propriétés physiques semblables (Tableau 5.1) et que la concentration maximale en TNT dans le XRT est plus faible à 8°C qu'à 15°C ou 20°C, il est communément acquis que l'échantillon atteigne cette concentration maximale en de plus en plus de temps si les taux de dissolution en conditions statiques sont comparables. La comparaison des Figures C.31 et C.32 permet d'affirmer que le taux de dissolution est plus élevé chez les échantillons de poudre que ceux sous l'autre forme. Par contre, les concentrations maximales aqueuses en TNT sont plus élevées mais sont atteintes moins rapidement chez les échantillons sous forme de pastille et ce, pour toutes les températures.

Deux figures ont été réalisées pour illustrer la comparaison entre la dissolution en conditions statiques du RDX à partir du XRT sous forme de pastille et sous forme de poudre en fonctions de la température. Les Figures C.33 et C.34 démontrent une augmentation du taux de dissolution du RDX à partir du XRT et de sa concentration maximale lors d'une augmentation de la température. La comparaison de ces deux figures

confirme que les taux de dissolution en conditions statiques du RDX à partir du XRT sous forme de poudre sont plus élevés et ce, pour toutes les températures. Par contre, les valeurs associées aux concentrations maximales aqueuses en RDX à partir du XRT sont beaucoup plus élevés chez les échantillons sous forme de pastille. Il est également intéressant de mentionner que ces concentrations maximales ont été atteintes moins rapidement que chez les échantillons sous forme de poudre.

5.1.4 GIM

Les essais de dissolution en conditions statiques du GIM sous forme de pastille et de poudre aux températures déterminées sont illustrés aux Figures C.19 à C.24. L'équation exponentielle 5.1 simule bien les données de concentration en TNT, RDX ou HMX en fonction du temps. Les constantes A et B de l'équation sont présentées aux Tableaux 5.4 et 5.5. Il est à noter que le RDX ne sera pas discuté puisqu'il représente un produit secondaire de la formulation énergétique. Globalement, on remarque une variabilité au niveau des concentrations mesurées en TNT, RDX et HMX lors des essais avec le GIM sous forme de poudre et ce, pour toutes les températures testées. De plus, cette variabilité est plus grande pour les essais à 15°C et 20° C qu'à 8° C et semble être dans la même proportion. Cette variabilité peut être associée au manque de précision lors des manipulations ou à la présence de particules fines (< 45µm) dans l'échantillon d'eau filtré. Toutefois, cette variabilité est moindre que celle des essais avec le TNT pur ainsi qu'avec la Composition B. Cette constatation peut être expliquée par la présence du TPEE à base de PAG dans le GIM qui aide à relâcher progressivement le TNT dans l'eau.

Les Figures C.35 à C.38 ont été créées afin de pouvoir comparer la dissolution en conditions statiques du TNT et du HMX dans le GIM sous forme de pastille et de poudre pour des températures de 8°C, 15°C et 20°C. Ces figures mènent toutes aux mêmes conclusions. Une augmentation de la température de l'essai augmente le taux de dissolution ainsi que la valeur de la concentration maximale aqueuse en TNT et HMX à partir du GIM. Si l'on compare les essais de dissolution en conditions statiques du TNT

du HMX à partir du GIM sous forme de pastille avec ceux sous forme de poudre, nous concluons que le taux de dissolution en conditions statiques est plus rapide lors des essais avec le GIM sous forme de poudre. Par contre, les concentrations maximales aqueuses sont plus élevées et atteintes moins rapidement lors des essais du GIM sous forme de pastille. Tout comme retrouvé dans le cas de la Composition B, les échantillons sous forme de poudre créent possiblement un phénomène de « *salting out* » où le HMX se retrouve en surface limitant ainsi la solubilité de l'échantillon en vase clos.

Pour expliquer les sauts de concentrations et la décroissance soudaine jusqu'à près de zéro des concentrations en HMX présent dans les deux formes de GIM (Figures C.36 et C.38) l'hypothèse proposée est une possible dégradation de ces produits sans toutefois détecter ni quantifier leurs sous produits par HPLC. Cette hypothèse est cependant peu plausible car ceci impliquerait que la présence de polymère catalyserait la dégradation des nitramines. Une autre hypothèse proposée serait que les nitramines sont lentement libérées de la formulation dans un premier temps et que par la suite, le polymère gonflerait via possiblement la formation de liens hydrogènes et permettrait la dissolution subséquente des nitramines en phase solide. Ceci démontrerait que le polymère présent dans le GIM limiterait grandement la dissolution en conditions statiques des nitramines, ce qui est l'effet recherché. Dans le XRT, le même phénomène est observé dans de moindres proportions, ce qui serait expliqué par la moins grande proportion de polymère dans le XRT que dans le GIM.

5.2 Discussion des essais de dissolution en conditions statiques

Les Figures 5.2.1 à 5.2.12 ont été produites afin de donner une vue d'ensemble des essais de dissolution en conditions statiques.

La dissolution en conditions statiques du TNT à partir de pastilles dans les mélanges énergétiques à l'étude pour les températures de 8°C, 15°C et 20°C peut être visualisée aux Figures 5.2.1 à 5.2.3. Les taux de dissolution en conditions statiques du TNT ainsi que celles de la concentration maximale aqueuse en TNT à partir des différents ME

croissent avec une augmentation de la température. Étonnamment, le taux de dissolution en conditions statiques du TNT compris dans le GIM est semblable à celui du TNT compris dans le XRT; ce qui est un peu plus élevé que le taux de dissolution en conditions statiques du TNT pur. La Composition B, quant à elle, possède un taux de dissolution du TNT plus bas que tous les autres mélanges énergétiques. Pour ce qui est de la concentration maximale aqueuse en TNT à partir des ME sous forme de pastille, cette valeur est également décroissante selon l'ordre suivant : $GIM > XRT > TNT \text{ pur} > \text{Composition B}$ et ce, pour toutes les températures à l'étude. On peut donc conclure que le TPEE à base de PAG présent dans le XRT et le GIM sous forme de pastille n'aide pas à limiter la dissolution en conditions statiques du TNT dans l'eau.

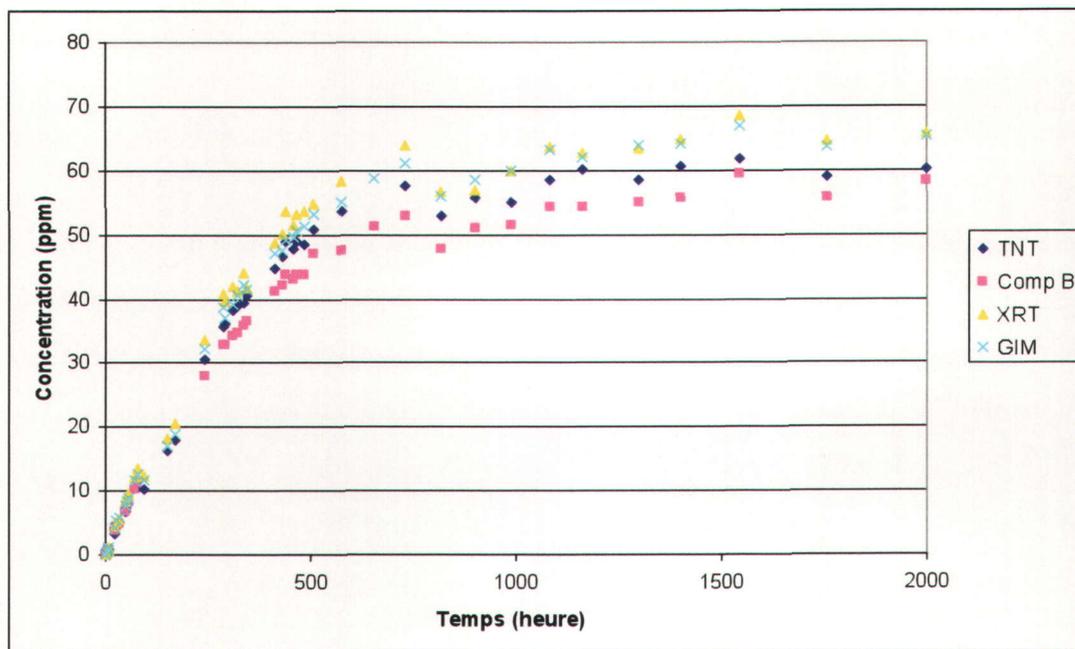


Figure 5.2.1. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du TNT compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de pastille dans l'eau à 8°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

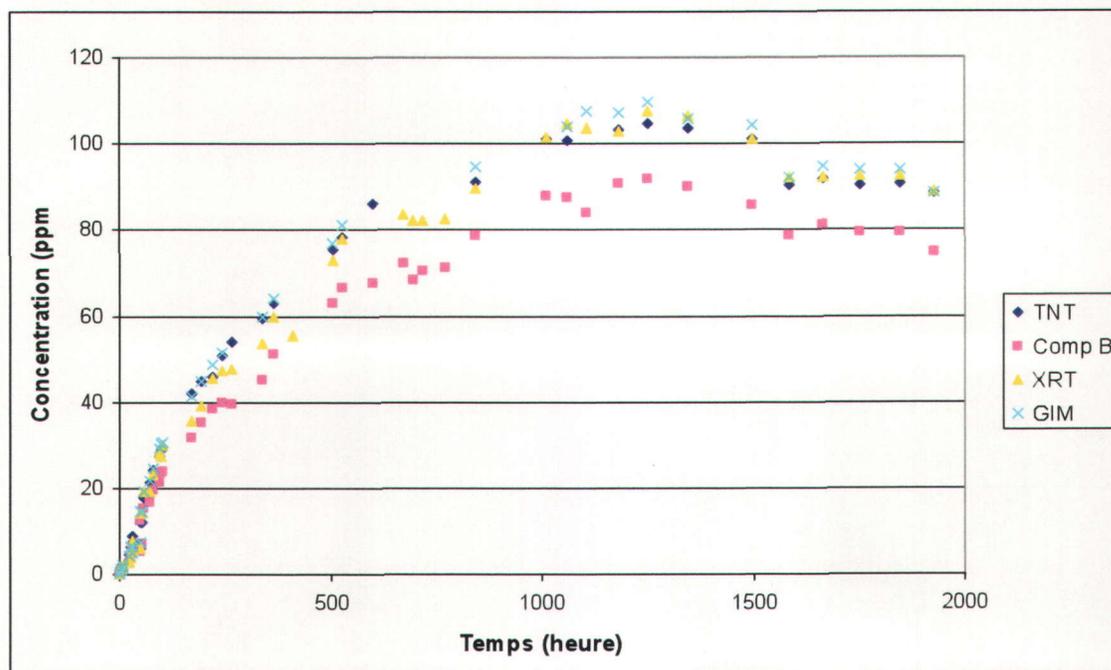


Figure 5.2.2. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du TNT compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de pastille dans l'eau à 15°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

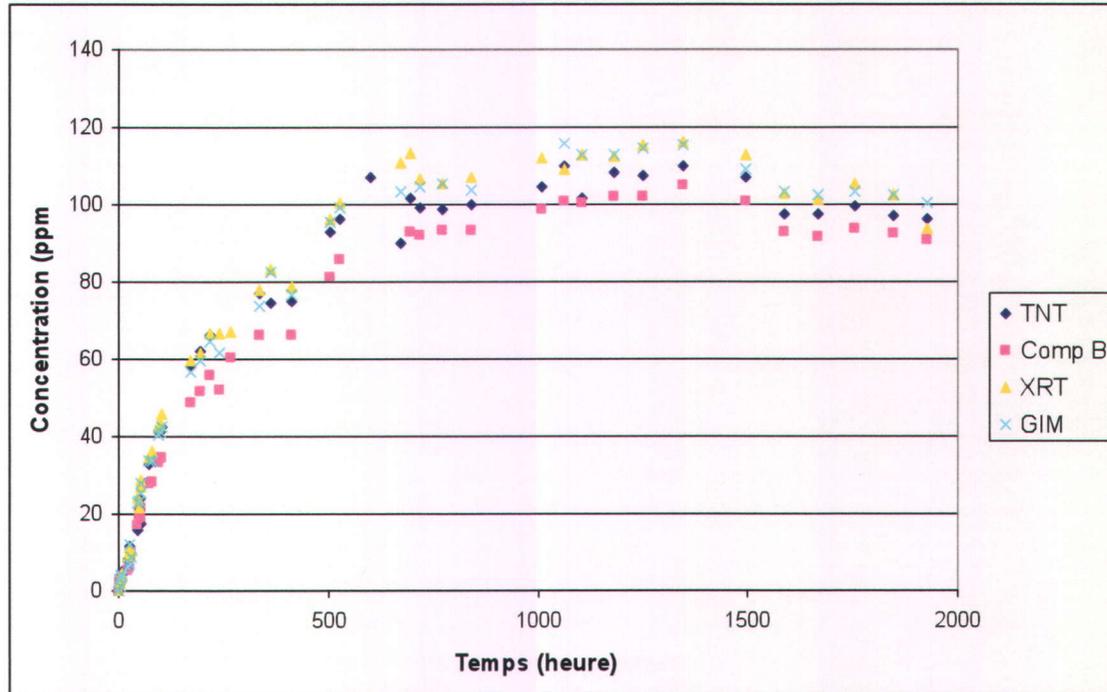


Figure 5.2.3. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du TNT compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de pastille dans l'eau à 20°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

Les Figures 5.2.4 à 5.2.6 représentent l'évaluation de la dissolution en conditions statiques du TNT sous forme de poudre dans les mélanges énergétiques à l'étude pour les températures testées. Elles démontrent que les taux de dissolution du TNT ainsi que celles de la concentration maximale aqueuse en TNT à partir des ME croissent en fonction de l'augmentation de la température. Les taux de dissolution en conditions statiques et la concentration maximale aqueuse en TNT décroissent selon l'ordre suivant : XRT > Composition B > TNT seul > GIM. Ceci nous permet de conclure que le TPEE dans le GIM sous forme de poudre aide, dans son ensemble, à limiter la dissolution en conditions statiques du TNT.

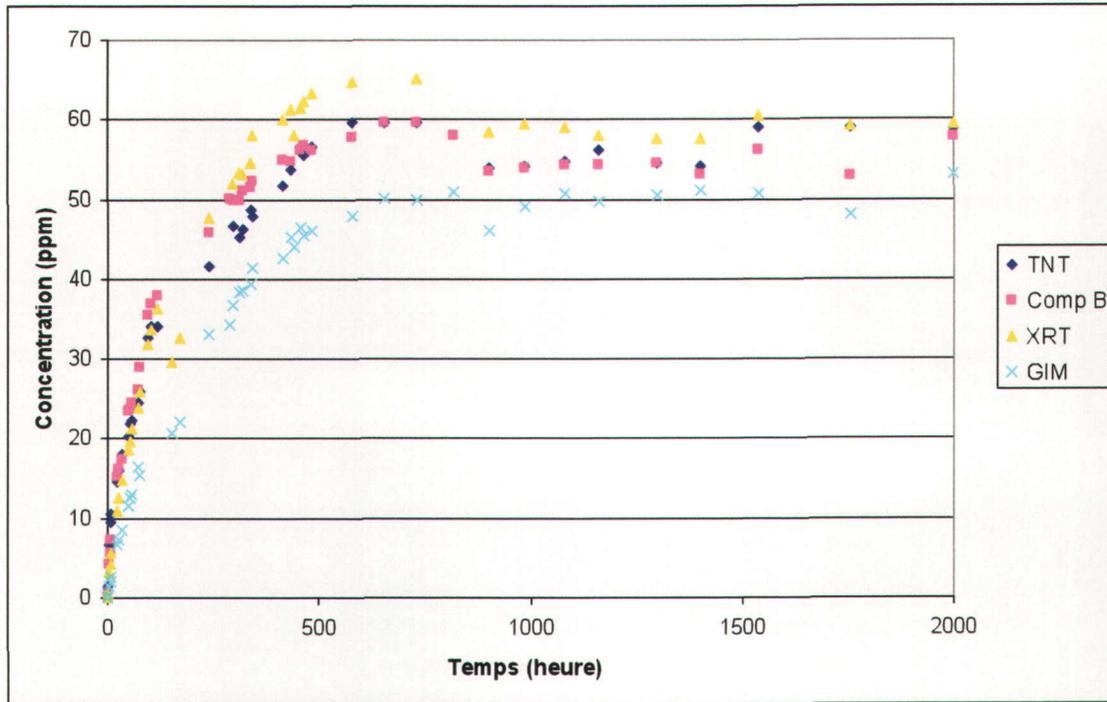


Figure 5.2.4. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du TNT compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de poudre dans l'eau 8°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

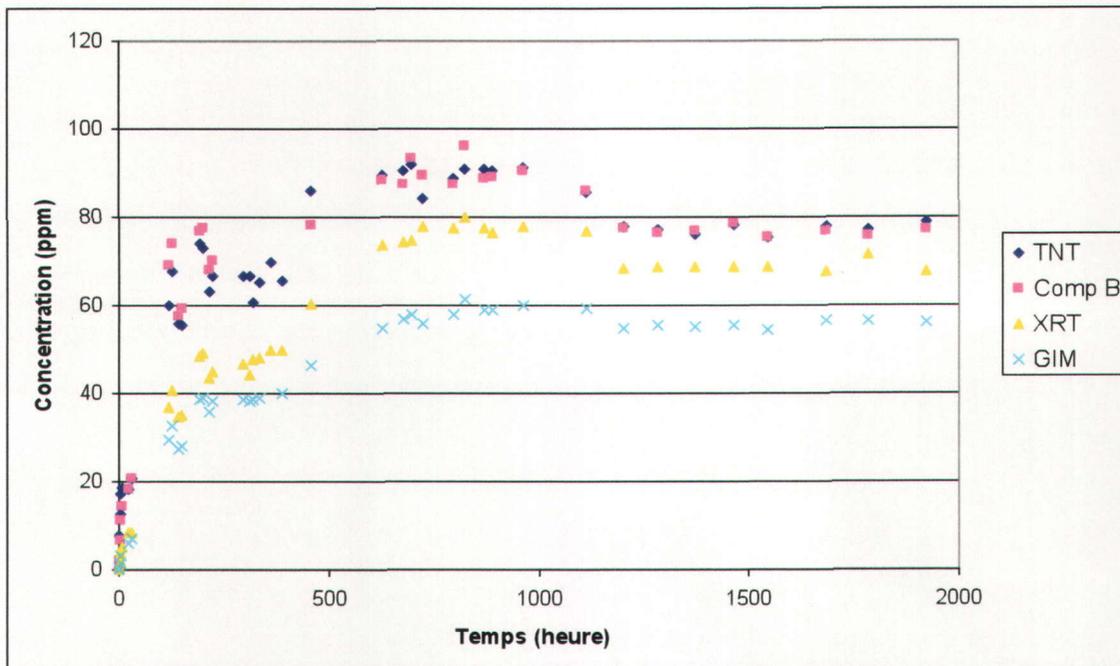


Figure 5.2.5. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du TNT compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de poudre dans l'eau à 15°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

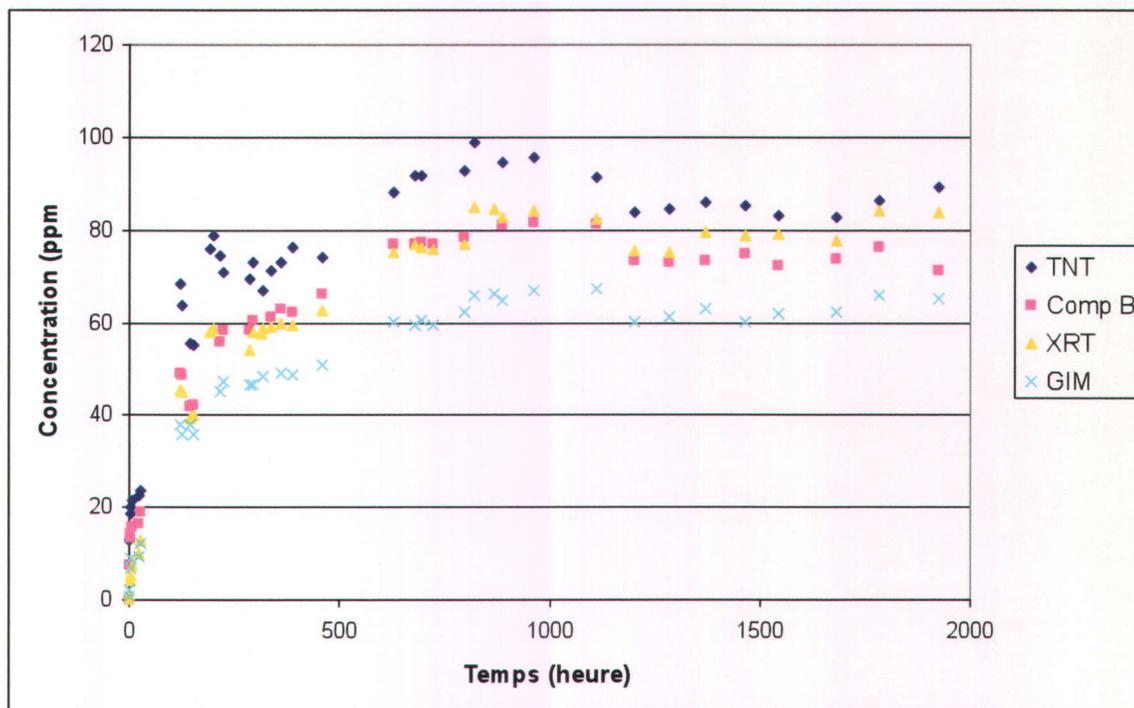


Figure 5.2.6. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du TNT compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de poudre dans l'eau à 20°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

Les Figures 5.2.7 à 5.2.9 comparent la dissolution en conditions statiques du RDX dans les mélanges énergétiques à l'étude sous forme de pastille pour des températures de 8°C, 15°C et de 20°C. D'après ces figures, une augmentation de la température des essais fait augmenter le taux de dissolution du RDX ainsi que sa concentration maximale aqueuse à partir de la Composition B et du XRT. Les courbes de dissolution en conditions statiques du RDX à partir de la Composition B et du XRT sont semblables, ce qui explique que le TPEE dans le XRT n'aide pas vraiment à limiter la dissolution du RDX. Par contre, lorsque la Composition B et le XRT sont sous forme de poudre (Figure 5.2.10 à 5.2.12), le TPEE semble aider à limiter la dissolution en conditions statiques du RDX puisque la courbe de dissolution du RDX à partir du XRT se situe en-dessous de celle à partir de la Composition B qui ne contient pas de TPEE. Il faut cependant noter que les courbes de dissolution en conditions statiques du RDX à partir de la Composition B et du XRT sont tellement rapprochées que l'incertitude sur les valeurs de concentration d'un mélange énergétique englobe tous les résultats.

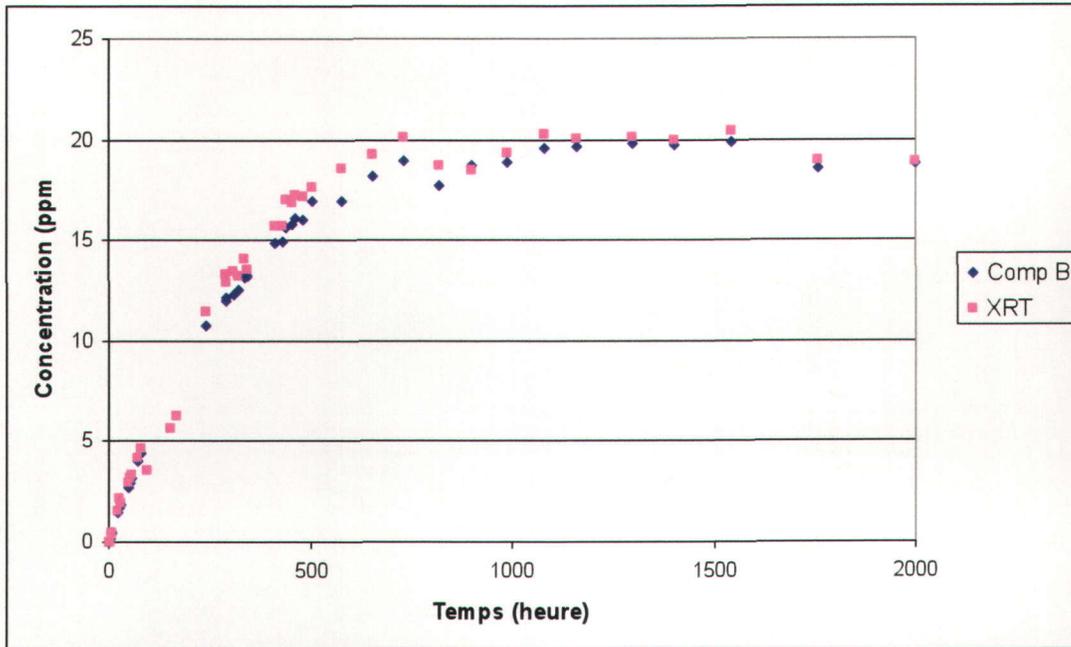


Figure 5.2.7. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du RDX compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de pastille dans l'eau à 8°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

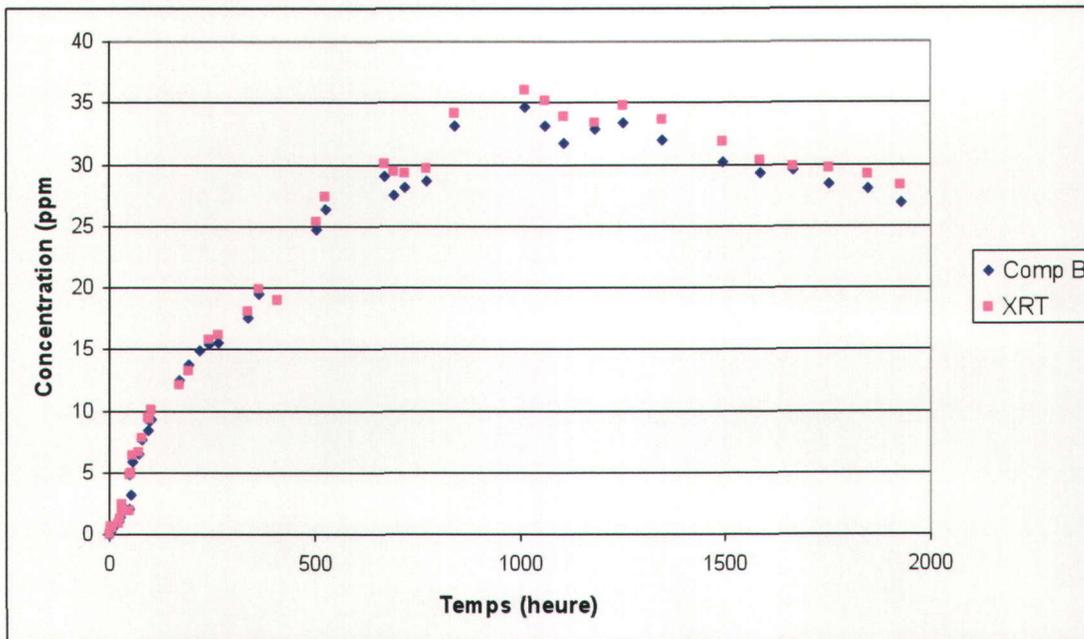


Figure 5.2.8. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du RDX compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de pastille dans l'eau à 15°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

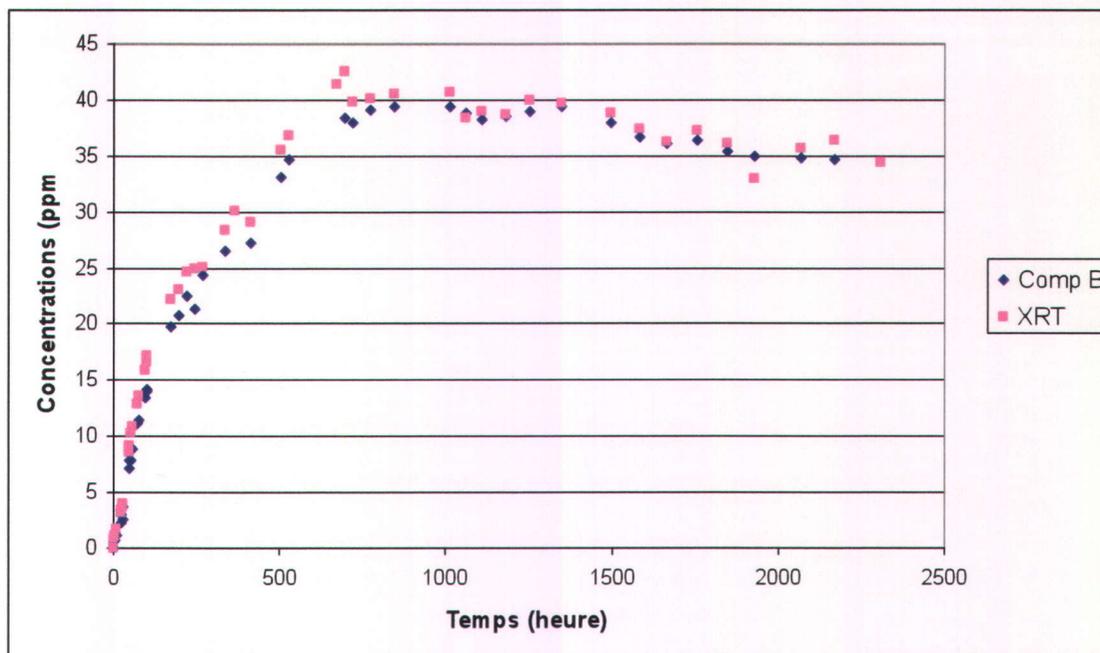


Figure 5.2.9. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du RDX compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de pastille dans l'eau à 20°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

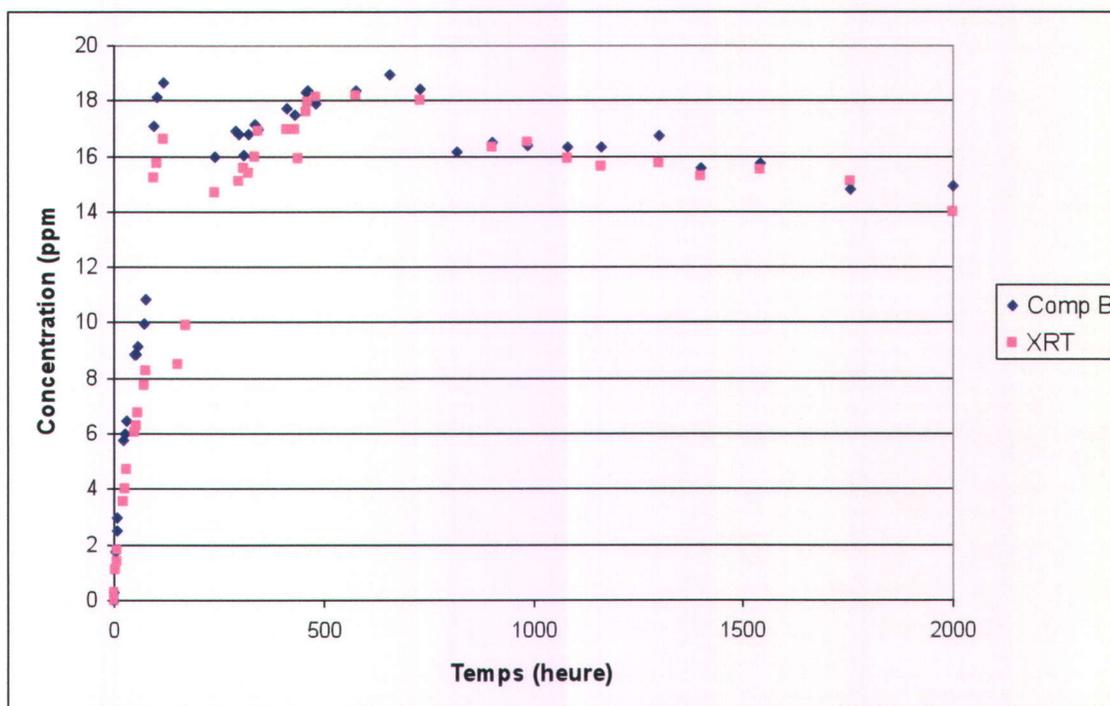


Figure 5.2.10. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du RDX compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de poudre dans l'eau à 8°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

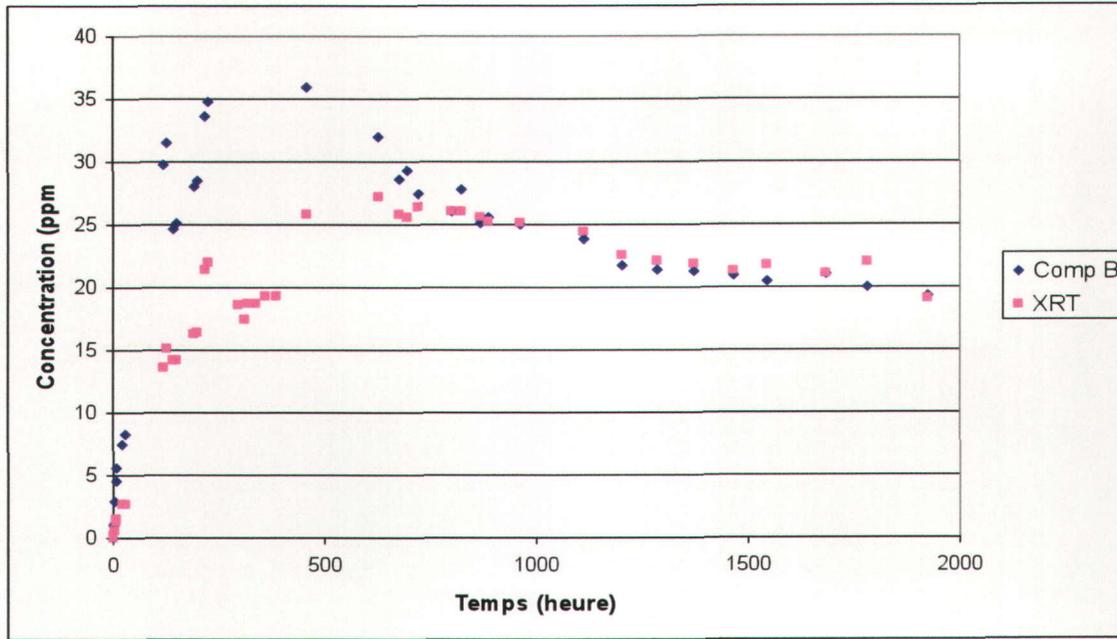


Figure 5.2.11. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du RDX compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de poudre dans l'eau à 15°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

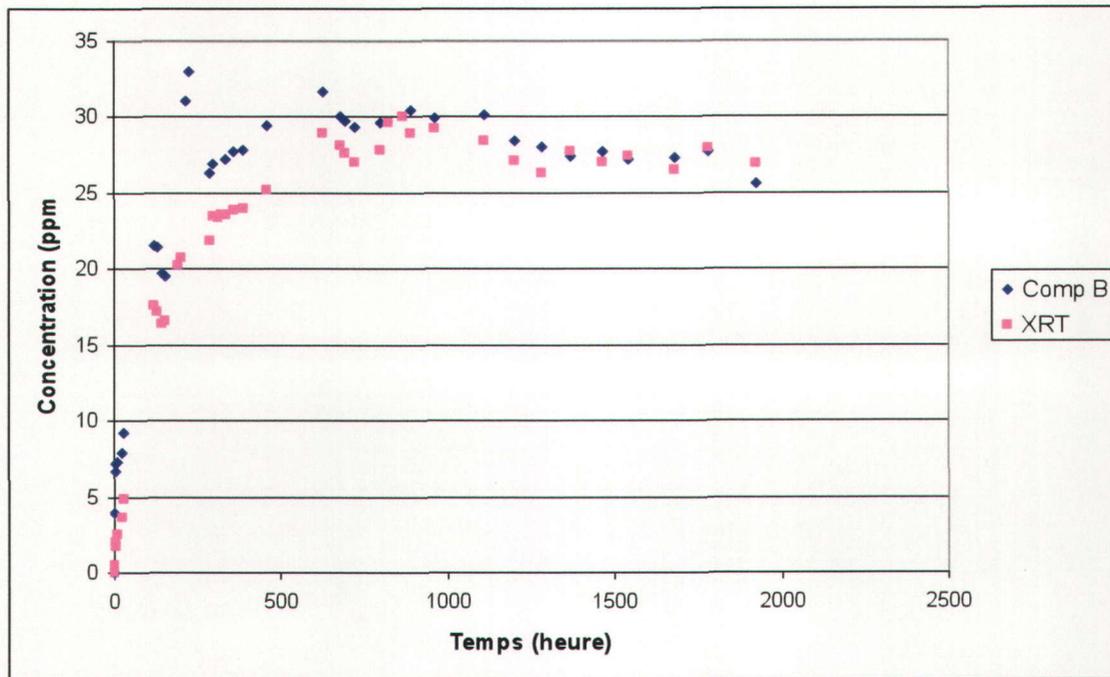


Figure 5.2.12. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du RDX compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de poudre dans l'eau à 20°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

Le Tableau 5.3 montre le bilan de masse recensé pour chacun des essais de dissolution en conditions statiques avec les pastilles des formulations énergétiques. Ce bilan met en emphase les dires ci-haut mentionnés.

Tableau 5.3. Bilan de masse effectué après les essais de dissolution en conditions statiques avec les pastilles des formulations énergétiques à l'étude

Température	Mélanges Énergétiques	Masse dissoute analysée par HPLC (ug) ^a			Poids initial (mg)	Masse totale dissoute (10 ⁻³ %)
		TNT	RDX	HMX		
8°C	TNT	60,17			9863,27	0,61
	Comp B	58,40	18,87		10689,43	0,72
	XRT	65,85	18,87		10184,80	0,83
	GIM	74,66		0,00	10214,83	0,73
15°C	TNT	88,58			9844,43	0,90
	Comp B	74,81	26,82		10673,17	0,95
	XRT	88,93	28,31		10142,23	1,16
	GIM	88,73		0,54	10275,53	0,87
20°C	TNT	96,17			9822,33	0,98
	Comp B	90,74	35,02		10709,73	1,17
	XRT	93,85	33,01		9976,83	1,27
	GIM	100,52		0,70	10392,80	0,97

^a l'erreur est de $\pm 4,4$ %

Malheureusement, en raison de la non-disponibilité du HMX seul ou d'Octol lors de ces essais, il est impossible de comparer les données obtenues pour la dissolution en conditions statiques du HMX à partir du GIM. Cependant, une diminution de la concentration aqueuse en HMX en fonction du temps est observée.

Puisque aucune étude de dissolution en conditions statiques à partir de formulations énergétiques n'a été réalisée à ce jour, il n'est pas possible d'effectuer une comparaison avec la littérature existante. Par contre, un modèle mathématique (Équation 5.1) a été déduit à partir des résultats obtenus. Les paramètres A et B de l'équation ont été obtenus par la méthode des moindres carrés et sont colligés aux Tableaux 5.4 et 5.5.

Tableau 5.4. Paramètres des courbes de dissolution en conditions statiques des échantillons sous forme de pastille

		Température d'essais	Constantes		Écart Type
			A	B	
TNT	TNT	8°C	61,32	0,003	n.d
		15°C	98,05	0,003	n.d
		20°	102,87	0,005	4,71
Composition B	TNT	8°C	56,95	0,003	1,38
		15°C	85,70	0,003	4,09
		20°	97,78	0,004	3,83
	RDX	8°C	19,77	0,003	0,41
		15°C	31,51	0,003	n.d
		20°	38,16	0,004	1,53
XRT	TNT	8°C	66,02	0,003	n.d
		15°C	100,39	0,003	5,19
		20°	108,72	0,004	5,23
	RDX	8°C	20,42	0,003	0,89
		15°C	32,90	0,003	n.d
		20°	38,74	0,005	2,06
GIM	TNT	8°C	65,89	0,003	2,11
		15°C	101,15	0,003	n.d
		20°	108,07	0,004	4,69
	HMX	8°C	n.d	n.d	n.d
		15°C	n.d	n.d	n.d
		20°	n.d	n.d	n.d

*n.d = non disponible

Tableau 5.5. Paramètres des courbes de dissolution en conditions statiques des échantillons sous forme de poudre

		Température d'essais	Constantes		Écart Type
			A	B	
TNT	TNT	8°C	55,55	0,008	3,45
		15°C	81,71	0,009	8,07
		20°	86,20	0,009	8,18
Composition B	TNT	8°C	55,25	0,010	2,18
		15°C	83,38	0,011	6,55
		20°	75,31	0,006	5,38
	RDX	8°C	17,04	0,018	1,46
		15°C	26,29	0,023	4,45
		20°	28,76	0,012	2,60
XRT	TNT	8°C	60,89	0,007	3,15
		15°C	73,18	0,004	5,58
		20°	79,75	0,005	4,84
	RDX	8°C	16,34	0,011	1,83
		15°C	23,66	0,007	2,17
		20°	27,77	0,006	1,12
GIM	TNT	8°C	50,90	0,005	1,77
		15°C	57,15	0,005	3,37
		20°	62,68	0,006	3,66
	HMX	8°C	n.d	n.d	n.d
		15°C	n.d	n.d	n.d
		20°	n.d	n.d	n.d

*n.d = non disponible

5.3 Résultats des essais de dissolution en conditions dynamiques

Les essais de dissolution en conditions dynamiques réalisés sur les formulations énergétiques de TNT, de Composition B, de XRT, d'Octol et de GIM se sont déroulés sur 1445 heures pour les essais à 8°C avec les pastilles, 1181 heures pour les essais à 8°C avec les poudres, 1176 heures pour les pastilles à 20°C et 1394 heures pour les poudres à 20°C en raison de pannes d'électricité. Ces essais ont été conduits afin de simuler le cas où une détonation partielle laisserait de l'explosif non consommé dans un cours d'eau agité (ruisseau, rivière, lac avec courant). Ultiment, les résultats de ces essais vont permettre d'évaluer si l'incorporation du TPEE à base de PAG dans les formulations présentement utilisées (TNT, Composition B) pour préparer du XRT et du GIM, aide à minimiser la cinétique de dissolution en conditions dynamiques des contaminants ainsi que leur solubilité aqueuse.

Les Tableaux 5.6 et 5.7 présentent les caractéristiques physiques de chacun des échantillons, sous forme de pastille et de poudre, utilisés pour les essais de dissolution en conditions dynamiques. Il est à noter que chacune des valeurs attribuées à un échantillon a été mesurée à trois reprises afin de s'assurer que la donnée observée soit la plus précise possible.

Tableau 5.6. Caractéristiques physiques des échantillons sous forme de pastille des formulations énergétiques utilisées pour les essais de dissolution en conditions dynamiques

Essais	Mélanges énergétiques	Diamètre ^a (mm)	Hauteur ^b (mm)	Poids initial ^c (g)	Surface spécifique ^d (mm ² /g)
8°C	TNT-08-1	17,464	8,042	2,9337	313,700
	TNT-08-2	17,460	7,944	2,8836	317,175
	TNT-08-3	17,400	7,996	2,9111	313,512
	COMP B-08-1	17,428	8,182	3,2532	284,361
	COMP B-08-2	17,476	8,320	3,2585	287,410
	COMP B-08-3	17,494	8,344	3,2816	286,234
	XRT-08-1	17,470	8,336	3,2025	292,558
	XRT-08-2	17,336	8,038	3,0890	294,546
	XRT-08-3	17,428	8,312	3,1931	291,943
	Octol-08-1	17,546	8,274	3,4251	271,349
	Octol-08-2	17,578	8,274	3,4347	274,338
	Octol-08-3	17,552	8,306	3,4440	273,497
	GIM-08-1	17,514	8,062	3,1452	294,230
	GIM-08-2	17,470	8,212	3,2938	282,383
GIM-08-3	17,404	8,366	3,3020	282,621	
20°C	TNT-20-1	17,580	7,894	2,8700	321,061
	TNT-20-2	17,528	8,046	2,9033	318,829
	TNT-20-3	17,500	8,102	2,9666	312,306
	COMP B-20-1	17,458	8,268	3,2391	287,801
	COMP B-20-2	17,514	8,274	3,2733	286,279
	COMP B-20-3	17,466	8,242	3,2701	284,834
	XRT-20-1	17,364	8,268	3,1520	293,348
	XRT-20-2	17,390	8,342	3,1918	291,613
	XRT-20-3	17,472	7,896	3,0193	302,364
	Octol-20-1	17,538	8,392	3,4588	273,368
	Octol-20-2	17,466	8,304	3,4271	272,778
	Octol-20-3	17,462	8,264	3,4558	269,784
	GIM-20-1	17,448	8,238	3,1915	291,325
	GIM-20-2	17,412	8,160	3,1499	292,896
GIM-20-3	17,414	8,186	3,1744	291,134	

^a l'erreur est de $\pm 0,001$ mm

^b l'erreur est de $\pm 0,001$ mm

^c l'erreur est de $\pm 0,0001$ g

^d l'erreur est de $\pm 0,002$ mm²/g

Tableau 5.7. Caractéristiques physiques des échantillons sous forme de poudre des formulations énergétiques utilisées pour les essais de dissolution en conditions dynamiques

Mélanges énergétiques	Poids initial ^a essais à 8°C (g)	Mélanges énergétiques	Poids initial ^b essais à 20°C (g)
TNT-08-1	0,1106	TNT-20-1	0,1103
TNT-08-2	0,1100	TNT-20-2	0,1100
TNT-08-3	0,1106	TNT-20-3	0,1100
COMP B-08-1	0,1100	COMP B-20-1	0,1100
COMP B-08-2	0,1105	COMP B-20-2	0,1102
COMP B-08-3	0,1102	COMP B-20-3	0,1100
XRT-08-1	0,1100	XRT-20-1	0,1100
XRT-08-2	0,1100	XRT-20-2	0,1112
XRT-08-3	0,1100	XRT-20-3	0,1102
Octol-08-1	0,1100	Octol-20-1	0,1101
Octol-08-2	0,1101	Octol-20-2	0,1101
Octol-08-3	0,1101	Octol-20-3	0,1105
GIM-08-1	0,1105	GIM-20-1	0,1105
GIM-08-2	0,1102	GIM-20-2	0,1105
GIM-08-3	0,1103	GIM-20-3	0,1105

^a l'erreur est de $\pm 0,0001$ g

^b l'erreur est de $\pm 0,0001$ g

Les données recueillies pour chacun des échantillons sous forme de pastille et de poudre pour les essais de dissolution en conditions dynamiques sont présentées dans les Figures D.1 à D.20. Chacune des valeurs représentées provient de la moyenne des valeurs obtenues pour des triplicatas de chacun des échantillons. L'incertitude sur chacune des valeurs est respectivement de 4,4 % pour la concentration et de $\pm 0,016$ heure pour le temps pour les échantillons sous forme de pastille, et de 5,8 % pour les échantillons sous forme de poudre, l'écart sur le temps étant le même. Ces variations sont attribuables aux erreurs de manipulations et celles de l'injecteur du HPLC (1 %). Notons également que certaines données brutes des essais sont absentes en raison d'erreurs indéniables de manipulations ou d'analyses (mauvaises calibrations et fonctionnement de l'appareil, remplacement de pièces, analyses effectuées plus de 72 heures après échantillonnage). De plus, aucun produit de dégradation n'a été détecté ni quantifié à l'intérieur des eaux contaminées par les mélanges énergétiques. Par conséquent, nous n'en traiterons pas.

5.3.1 TNT

La dissolution en conditions dynamiques du TNT sous forme de pastille et sous forme de poudre s'est déroulée en accord avec nos présomptions (Figures D.1 à D.4 situées dans l'Annexe D). En effet, toutes les données obtenues montrent une progression exponentielle de la concentration du TNT en fonction du temps. Remarquons que les données des essais sous forme de poudre sont moins fiables malgré les efforts consentis aux manipulations. Les Figures D.2 et D.4 représentent bien la plus grande variabilité des données de concentrations en fonction du temps des échantillons sous forme de poudre comparativement à celles sous forme de pastille. De plus, une juxtaposition de ces deux figures permet de visualiser que la variation des données est plus élevée à 8°C qu'à 20°C. Cependant, cette variabilité est comprise dans les marges d'erreur.

Pour le TNT sous forme de pastille, la comparaison des données de dissolution en conditions dynamiques acquises à différentes températures est présentée à la Figure D.21. Cette comparaison permet d'énoncer que plus la température de l'essai augmente, plus le taux de dissolution ainsi que la concentration maximale aqueuse en TNT de l'échantillon augmentent et ce, sensiblement au même moment pour les deux températures étudiées. Ces remarques sont également applicables au cas de la dissolution en conditions dynamiques du TNT sous forme de poudre (Figure D.22).

Une augmentation du taux de dissolution en conditions dynamiques du TNT sous forme de poudre par rapport au TNT sous forme de pastille est notable lors de la comparaison des Figures D.21 et D.22 et ce, pour les deux températures à l'étude. Le fait que les échantillons de TNT sous forme de poudre soient d'une granulométrie permettant d'exposer davantage leurs surfaces à l'eau comparativement aux échantillons sous forme de pastille explique bien ce plus haut taux de dissolution en conditions dynamiques. Les solubilités maximales pour les diverses combinaisons de ME et de températures sont consignées aux Tableaux 5.11 (pastilles) et 5.12 (poudre).

5.3.2 Composition B

La dissolution en conditions dynamiques du TNT et du RDX compris dans la Composition B sous forme de pastille et de poudre à 8°C et 20°C a fourni les résultats attendus (Figures D.5 à D.8). En effet, toutes les données obtenues projettent une courbe de progression exponentielle de la concentration du TNT et du RDX en fonction du temps. Le HMX ne sera pas une fois de plus abordé dans cette discussion puisque c'est un produit secondaire de la formulation énergétique. Une comparaison des données obtenues sur la dissolution en conditions dynamiques du TNT et du RDX dans la Composition B sous forme de poudre aux températures utilisées permet de réaliser que la variation des données de la concentration en fonction du temps est plus élevée à 20°C qu'à 8°C (voir Figure D.24 et D.26). Cependant, cette irrégularité est comprise dans les marges d'erreur associées à chacune des valeurs.

Les Figures D.23 et D.24 permet de comparer les taux de dissolution en conditions dynamiques ainsi que les concentrations maximales aqueuse atteintes par le TNT compris dans la Composition B sous forme de pastille et de poudre à 8°C et 20°C. Dans les deux cas, on remarque que plus la température de l'essai augmente, plus le taux de dissolution augmente et plus la concentration maximale aqueuse en TNT compris dans la Composition B augmente et ce, en moins en moins de temps pour ce qui est des pastilles et sensiblement aux mêmes moments pour ce qui est des poudres. Puisque les échantillons sous forme de pastille possèdent des propriétés physiques semblables (Tableau 5.6) et que la concentration maximale aqueuse en TNT compris dans la Composition B est plus faible à 8°C qu'à 20°C, il est logique d'affirmer que le TNT atteint sa concentration maximale au même moment puisque la vitesse d'agitation est la même. Par contre, dans le cas des essais avec les poudres, c'est inexact. Il se peut que le RDX (d'une solubilité plus faible que le TNT) présent dans l'échantillon de la formulation soit resté en périphérie des morceaux de Composition B, limitant ainsi la dissolution en conditions dynamiques du TNT emprisonné à l'intérieur de la pastille (tel que mentionnée dans un paragraphe ci-dessus et par Lever *et al.* (2005)). Cependant, nous pouvons également visualiser cette déviation dans le cas du TNT pur (Figure D.21).

La comparaison des Figures D.23 et D.24 permet de conclure que les taux de dissolution en conditions dynamiques du TNT compris dans la Composition B pour les températures à l'essai sont plus élevés chez les échantillons sous forme de poudre puisque la surface spécifique en contact avec l'eau est plus grande que celle des pastilles. Toutefois, la concentration maximale aqueuse du TNT compris dans la Composition B s'avère plus élevée chez les échantillons sous forme de pastille.

Pour ce qui est de la dissolution en conditions dynamiques du RDX compris dans la Composition B, les Figures D.25 et D.26 montrent que plus la température de l'essai augmente, plus le taux de dissolution et plus la concentration maximale aqueuse augmentent et ce, sensiblement au même moment pour ce qui est des poudres et en de moins en moins de temps pour ce qui est des pastilles. L'hypothèse que le mélange énergétique ne soit pas uniforme, emprisonnant ainsi le RDX à l'intérieur de la pastille peut être évoquée. Néanmoins, les résultats obtenus par les essais avec les poudres coïncident avec les projections; soit une progression exponentielle.

La comparaison des Figures D.25 et D.26 permet d'observer que le taux de dissolution en conditions dynamiques du RDX compris dans la Composition B est beaucoup plus élevé pour les échantillons sous forme de poudre que ceux sous forme de pastille pour toutes les températures. En ce qui concerne les concentrations maximales aqueuses en RDX compris dans la Composition B, celles-ci sont plus élevées chez les échantillons sous forme de pastille que celles sous forme de poudre et ce, pour toutes les températures d'essai. Cette observation peut être expliquée de la même manière que décrite pour le TNT.

5.3.3 XRT

Les essais de dissolution en conditions dynamiques du XRT sous forme de pastille et de poudre à 8°C et 20°C se sont bien exécutés (Figures D.9 à D.12). Il est à noter que le HMX ne sera pas abordé dans cette discussion puisque c'est un produit secondaire de la formulation énergétique. Les données obtenues peuvent, encore une fois, être

représentées par une équation exponentielle de la concentration du TNT et du HMX en fonction du temps. Il y a une variabilité au niveau de la concentration du TNT ainsi que du RDX compris dans le XRT sous forme de poudre et ce, pour les deux températures. Cette variabilité est plus grande à 8°C qu'à 20°C. Les causes sont sans doute des manipulations inappropriées et non enregistrées ou l'infiltration de fines particules (< 45µm) dans les échantillons analysés. Il est possible aussi que les bouteilles aient été mal insérées sur la plaque agitatrice engendrant une mauvaise agitation à l'intérieur des bouteilles. Par conséquent, une hétérogénéité de la solution peut être à l'origine de cette grande variation au niveau des données des essais avec les poudres à 8°C. Cependant, cette variabilité est comprise dans les marges d'erreur associées à chacune des valeurs.

Les Figures D.27 à D.30 ont été construites afin de comparer la dissolution en conditions dynamiques du TNT et du RDX dans le XRT sous forme de pastille et de poudre pour des températures de 8°C et de 20°C. Les Figures D.27 et D.28 parviennent aux mêmes conclusions. Plus le mélange énergétique est soumis à de hautes températures, plus la valeur du taux de dissolution et de la concentration maximale aqueuse du TNT sous ces deux formes compris dans le XRT seront élevés et ce, en de plus en plus de temps. Ces résultats souscrivent aux attentes. En effet, puisque les échantillons possèdent des propriétés physiques semblables (Tableau 5.6) et que la concentration maximale aqueuse en TNT compris dans le XRT est plus faible à 8°C qu'à 20°C, il est communément admis que l'échantillon atteigne cette concentration maximale en de plus en plus de temps si les taux de dissolution en conditions dynamiques sont comparables et que la vitesse d'agitation est la même. La comparaison des Figures D.27 et D.28 permet d'affirmer que le taux de dissolution en conditions dynamiques est plus élevé chez les échantillons de poudre en raison de leur plus grande surface de contact avec l'eau (surface spécifique) comparativement à celle des pastilles. Par contre, les concentrations maximales aqueuses sont plus élevées mais atteintes moins rapidement que les échantillons sous forme de pastille et ce, pour les deux températures à l'essai.

Pour ce qui est de la comparaison des données obtenues sur la dissolution en conditions dynamiques du RDX compris dans le XRT sous forme de pastille et de poudre pour les

températures de 8°C et 20°C, deux figures ont été réalisées. Les Figures D.29 et D.30 démontrent une augmentation du taux de dissolution et de la concentration maximale aqueuse lors d'une augmentation de la température de l'essai et ce, sensiblement au même moment. La comparaison de ces deux figures permet d'affirmer que les taux de dissolution en conditions dynamiques du RDX compris dans le XRT sous forme de poudre est plus élevé que ceux pour les pastilles et ce, pour les deux températures à l'essai. Par contre, les valeurs associées aux concentrations maximales aqueuses du RDX dans le XRT sont beaucoup plus élevées chez les échantillons sous forme de pastille que sous forme de poudre. Il est également intéressant de mentionner que ces concentrations maximales ont été atteintes moins rapidement que chez les échantillons sous forme de poudre. Il est possible que la présence du TPEE à base de PAG dans cette formulation aide à ralentir la dissolution en conditions dynamiques des ME et ainsi d'atteindre moins rapidement leur solubilité maximale à la température étudiée.

5.3.4 Octol

Les données obtenues pour les essais de dissolution en conditions dynamiques de l'Octol sous forme de pastille et de poudre à 8°C et 20°C peuvent être représentées par une équation exponentielle de la concentration du TNT et du HMX en fonction du temps (Figures D.13 à D.16). Il est à noter que le RDX, étant un produit secondaire de la formulation, ne sera pas abordé dans cette discussion. D'un point de vue général, il y a une variabilité au niveau de la concentration du TNT ainsi que du RDX dans l'Octol sous forme de poudre et ce, pour les températures de 8°C et 20°C. Cette variabilité est un peu plus grande à 8°C qu'à 20°C. Néanmoins, cette variabilité est comprise dans les marges d'erreur associées à chacune des valeurs et est autant prononcée que dans le cas du TNT pur, de la Composition B et du XRT.

Les Figures D.31 à D.34 comparent la dissolution en conditions dynamiques du TNT et du HMX compris dans l'Octol sous forme de pastille et de poudre pour des températures de 8°C et de 20°C. Les Figures D.31 et D.32 soutiennent les mêmes conclusions. Plus le mélange énergétique est soumis à une haute température, plus le taux de dissolution et la

concentration maximale aqueuse du TNT compris dans l'Octol sous les deux formes expérimentales sera élevée et ce, en de plus en plus de temps. Ces résultats sont en accord avec les attentes. En effet, puisque les échantillons possèdent des propriétés physiques semblables (Tableau 5.6) et que la concentration maximale en TNT dans l'Octol est plus faible à 8°C qu'à 20°C, il est commun que l'échantillon atteigne cette concentration maximale en de plus en plus de temps si les taux de dissolution en conditions dynamiques sont comparables et que la vitesse d'agitation est pareille. La comparaison des Figures D.31 et D.32 permet d'affirmer que le taux de dissolution en conditions dynamiques est plus élevé chez les échantillons poudreux. Cette constatation est en accord avec nos hypothèses, puisque la surface totale d'exposition des ME sous forme de poudre dans l'eau est supérieure à celle des pastilles. Par contre, les concentrations maximales sont plus élevées et atteintes en de moins de temps que chez les échantillons sous forme de poudre et ce, aux deux températures étudiées.

Les résultats des essais sur la dissolution en conditions dynamiques du HMX compris dans l'Octol sous forme de pastille et sous forme de poudre à 8°C et 20°C sont illustrés aux Figures D.33 et D.34. Dans le cas des échantillons sous forme de pastille, les données obtenues progressent de façon exponentielle pour ensuite comporter certains plateaux (Figure D.33). Par conséquent, aucune équation mathématique ne peut représenter ce résultat. En ce qui concerne les essais réalisés avec les échantillons sous forme de poudre (Figure D.34), les données de concentration en HMX versus le temps semblent osciller vers une valeur moyenne. Aucune équation mathématique ne peut traduire ces données. Il est cependant à remarquer que les valeurs obtenues lors de ces deux essais sont faibles et, par conséquent, une incertitude non négligeable est présente sur chacune des données. La comparaison des Figures D.33 et D.34 permet de conclure que la concentration maximale aqueuse du HMX sous forme de poudre est beaucoup moins élevée et atteinte en moins de temps que chez les échantillons sous forme de pastille.

5.3.5 GIM

La concentration du TNT et du HMX en fonction du temps dans les données recueillies des essais de dissolution en conditions dynamiques du GIM sous forme de pastille et de poudre à 8°C et 20°C (Figures D.17 à D.20) évoquent une fonction exponentielle. Puisque le RDX est un produit secondaire de la formulation énergétique, ce ME ne sera pas ici abordé. Dans l'ensemble, il y a une variabilité au niveau de la concentration du TNT ainsi que du HMX compris dans le GIM sous forme de poudre et ce, pour les deux températures. Dans chacun des cas, cette variabilité est un peu plus grande à 20°C qu'à 8°C.

Les Figures D.35 à D.38 permettent de comparer la dissolution en conditions dynamiques du TNT et du HMX dans le GIM sous forme de pastille et de poudre et ce, à des températures de 8°C et de 20°C. Les Figures D.35 et D.36 démontrent les mêmes conclusions que celles stipulées dans les paragraphes concernant la comparaison des données de dissolution en conditions dynamiques obtenues des essais avec l'Octol : plus le mélange énergétique est soumis à de haute température, plus la valeur du taux de dissolution et la concentration maximale aqueuse du TNT compris dans le GIM sous forme de pastille et sous forme de poudre seront élevées et ce, en de plus en plus de temps. La comparaison des Figures D.35 et D.36 permet d'affirmer, comme avec l'Octol, que le taux de dissolution en conditions dynamiques est plus élevé chez les échantillons sous forme de poudre. En effet, puisque la surface totale d'exposition à l'eau des ME sous forme de poudre est supérieure à celle des pastilles, il est tout à fait raisonnable d'obtenir des données convergentes vers nos hypothèses de départ. Par contre, les concentrations maximales sont plus élevées et atteintes en moins de temps chez les échantillons sous forme de pastille, sans corrélation avec la température du test.

Deux figures ont été élaborées afin de pouvoir comparer la dissolution en conditions dynamiques du HMX dans le GIM sous forme de pastille et sous forme de poudre à 8°C et 20°C. La Figure D.37 montre que plus la température de l'essai augmente, plus la solubilité du HMX compris dans le GIM sous forme de pastille augmente et ce,

semblablement au même taux. D'après les données des essais à 20°C, il semble que la concentration aqueuse en HMX diminue à partir de 400 minutes pour ensuite progresser vers une plus grande valeur et enfin se stabiliser autour de 3,5 ppm. Par contre, les essais à 8°C présentent l'opposé. En atteignant la concentration maximale de 2,4 ppm, celle-ci diminue par la suite pour finalement se stabiliser autour de 1,2 ppm. Cette observation correspond à l'erreur relative élevée de chacune des données. La comparaison des Figures D.37 et D.38 permet de convenir que la concentration maximale aqueuse en HMX compris dans le GIM sous forme de pastille est beaucoup plus élevée et atteinte moins rapidement que celle sous forme de poudre et ce, lors de sa dissolution en conditions dynamiques à toutes les températures examinées.

5.4 Discussion des essais de dissolution en conditions dynamiques

Les Figures 5.4.1 à 5.4.12 ont été générées afin de comparer la dissolution en conditions dynamiques des matériaux énergétiques dans les formulations présentement en utilisation (TNT, Composition B et Octol) ainsi que celles suggérées par RDDC-Valcartier et qui contiennent le TPEE à base de PAG, soit les formulations XRT et GIM. Il est à mentionner que globalement, les concentrations en ME des échantillons sous formes de poudre exhibant un plateau résultant possiblement de la diminution du taux de dissolution global causé par une dissolution complète de certaines particules. En effet, des particules comportant de grandes aires de surface se dissolvent plus rapidement en raison de leurs plus grands aires de contact avec la solution (Lynch *et al.*, 2002a). Par le fait même, l'augmentation rapide de la concentration en ME, présente surtout lors des essais avec les poudres, s'explique également par ce même mécanisme qui a aussi été observé par Phelan *et al.* (2003).

La dissolution en conditions dynamiques du TNT dans les formulations à l'étude est présentée dans les Figures 5.4.1 à 5.4.4. Dans l'ensemble, les courbes de dissolution obtenues pour les essais avec les formulations sous forme de pastille peuvent toutes être présentées par une équation exponentielle. D'après les présentes données, la présence du TPEE à base de PAG dans le XRT et le GIM sous forme de pastille, n'aide pas à ralentir la cinétique de dissolution du TNT présent à l'intérieur de ces formulations et ce, à n'importe quelles températures examinées (Figures 5.4.1 et 5.4.2). Tel que stipulé dans le chapitre 4 sur la fabrication des échantillons, le TPEE à base de PAG était incorporé à la formulation du XRT et du GIM de façon homogène. Puisque le TPEE à base de PAG n'enrobe pas les formulations XRT et GIM mais est plutôt présent de façon homogène dans ces mélanges, il est plausible que le TNT était autant disponible pour une dissolution dans ces mélanges que ceux sans la présence du TPEE à base de PAG. De plus, l'homogénéité des formulations à l'étude ne peut pas être certifiée, permettant ainsi d'énoncer que le TNT présent dans le GIM ou le XRT peut se situer d'avantage en surface qu'à l'intérieur de la pastille, augmentant ainsi la valeur de la concentration maximale en TNT dans la solution. En effet, les méthodes de production affectent la

distribution des composés sur l'aire de surface de la formulation. À titre d'exemple, Lynch *et al.* (2003) affirment que lors de la production de l'Octol, les cristaux de HMX sont mêlés dans le TNT liquide et ce mélange est subséquemment refroidit. Le TNT dans l'Octol est interconnecté et continu. Malgré le fait que le TNT représente la plus faible masse dans le mélange, il possède une aire de surface plus grande que celui du HMX encapsulé.

Si on compare les Figures 5.4.1 et 5.4.2, la concentration maximale en TNT dans les formulations sous forme de pastille à 20°C est beaucoup plus élevée que celle des essais à 8°C et ce, pour toutes les formulations à l'étude. Cette concentration maximale aqueuse était atteinte plus rapidement dans les essais à 20°C.

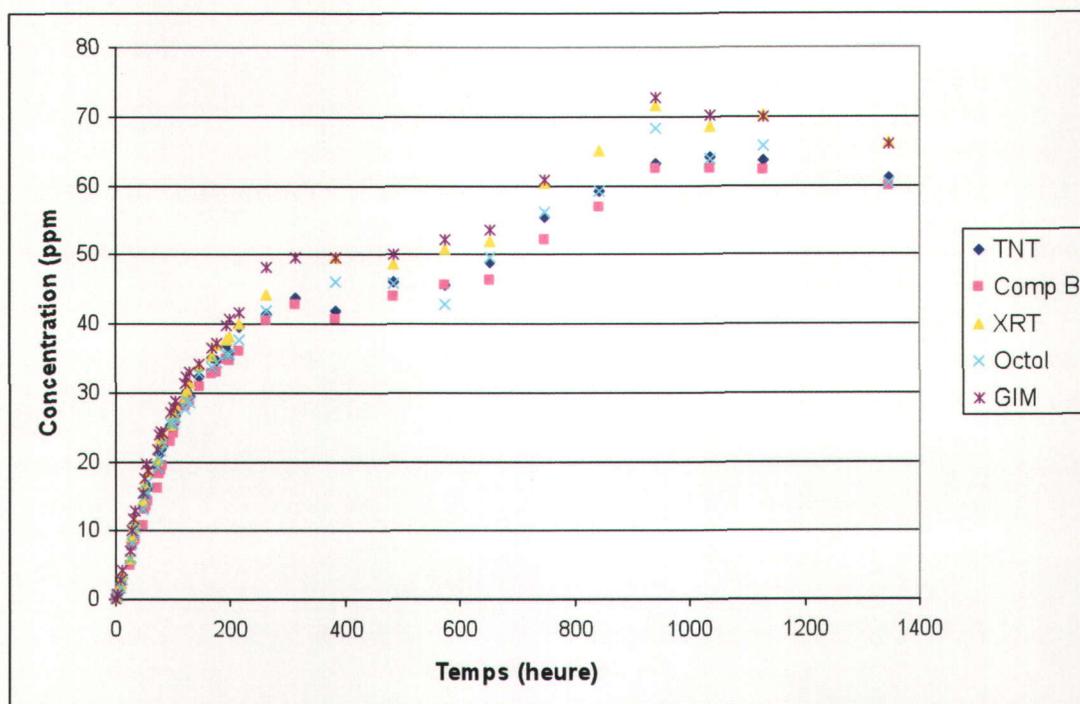


Figure 5.4.1. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du TNT compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de pastille dans l'eau à 8°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

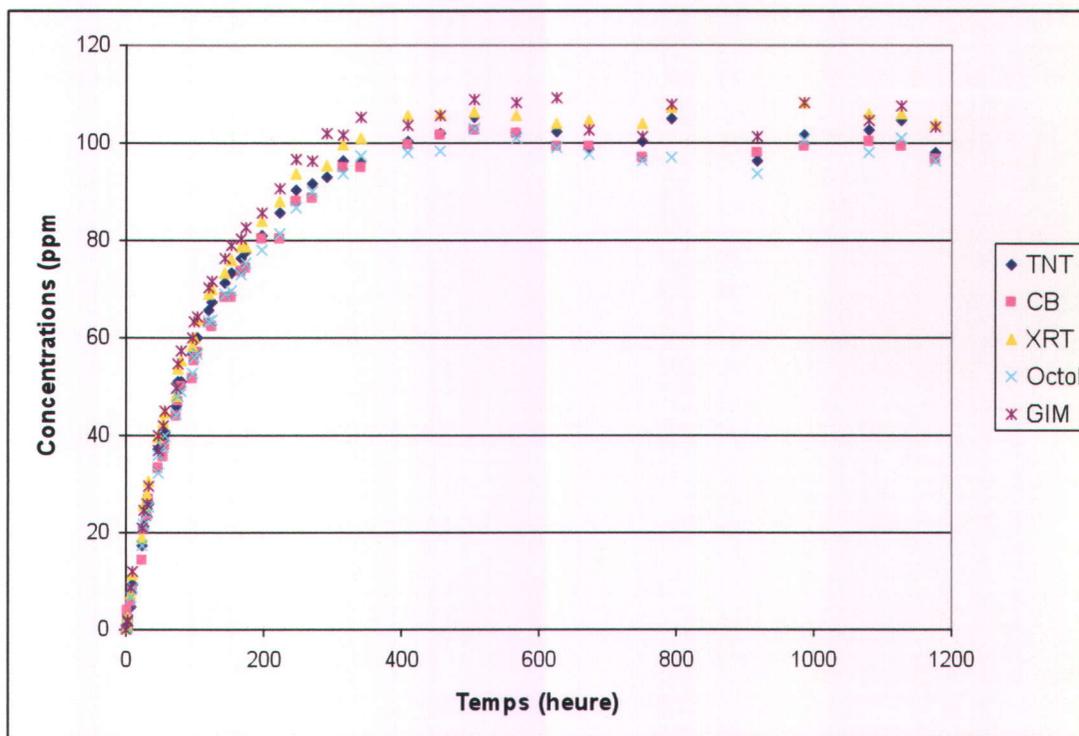


Figure 5.4.2. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du TNT compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de pastille dans l'eau à 20°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

En ce qui a trait à la dissolution en conditions dynamiques du TNT dans les formulations sous forme de poudre, des conclusions semblables à celles obtenues pour les échantillons sous forme de pastilles peuvent être tirées. En effet, la Figure 5.4.3 démontre que la présence du TPEE à base de PAG compris dans le XRT et le GIM sous forme de poudre ne semblent pas vraiment aider à retenir la dissolution du TNT. Cette affirmation est supportée par le fait que les valeurs du taux de dissolution en conditions dynamiques ainsi que de la concentration du TNT compris dans l'Octol sont inférieures à celles du GIM qui lui, comporte le TPEE à base de PAG. Cependant, dans le cas du XRT, le taux de dissolution est initialement inférieur à celui de la Composition B jusqu'à environ 300 minutes. Par contre, à plus long terme, la concentration maximale du TNT dans le XRT est supérieure à celle de la Composition B. La Figure 5.4.4 montre que le TPEE à base de PAG retient la dissolution du TNT compris dans les formulations à la fois de XRT et de GIM, puisque les taux de dissolution en conditions dynamiques et les concentrations maximales du TNT dans ces formulations sont inférieures à celles des mélanges d'Octol

et de Composition B. En général, les taux de dissolution en conditions dynamiques et les concentrations maximales aqueuses en TNT dans les formulations sous forme de poudre sont supérieures dans les essais à 20°C.

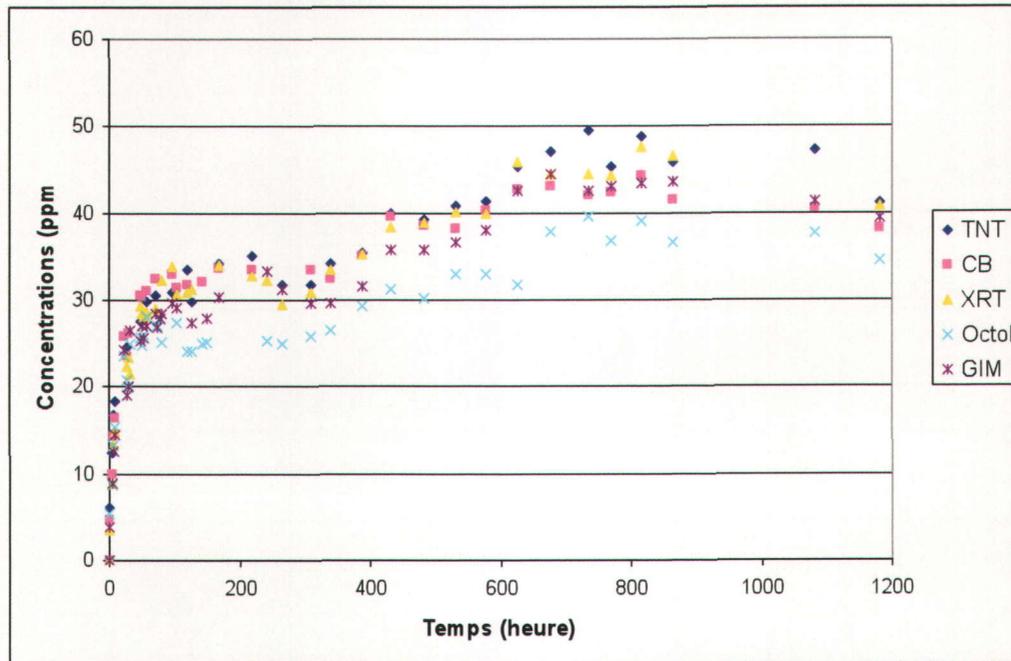


Figure 5.4.3. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du TNT compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de poudre dans l'eau à 8°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

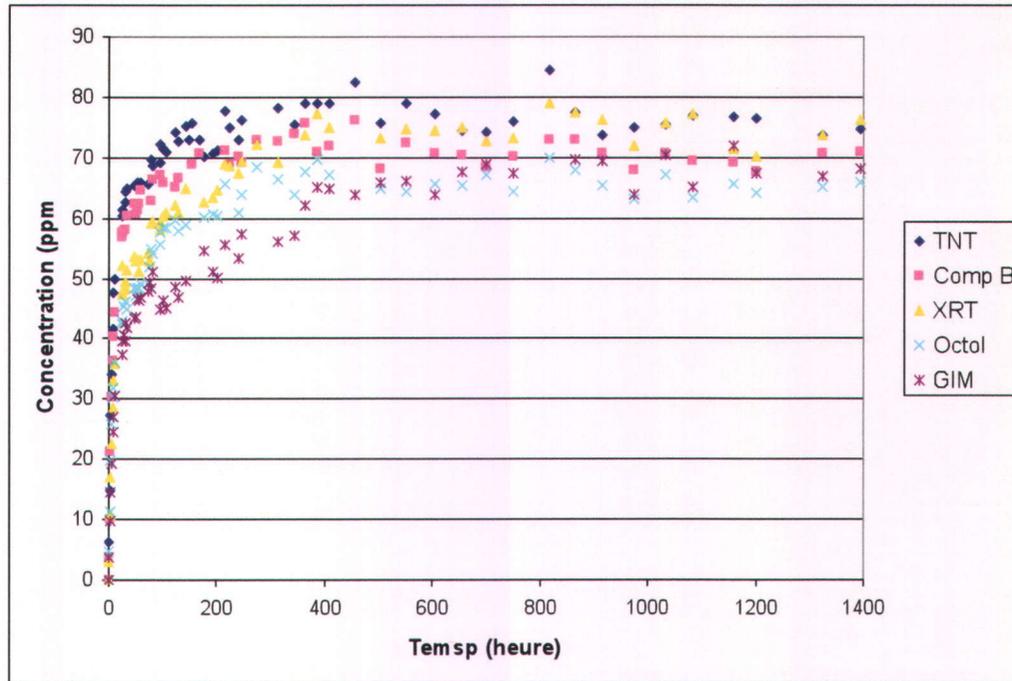


Figure 5.4.4. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du TNT compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de poudre dans l'eau à 20°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

La dissolution en conditions dynamiques du RDX dans la Composition B et dans le XRT est illustrée dans les Figures 5.4.5 à 5.4.8. Ces quatre figures parviennent toutes aux mêmes observations. La présence du TPEE à base de PAG dans le XRT semble aider à retenir la dissolution du RDX comparativement à la Composition B qui n'en contient pas. La possibilité que le TNT ait limité l'accès du RDX à l'eau pour sa dissolution en conditions dynamiques en restant en périphérie sur la pastille ou les particules de poudre peut expliquer le phénomène observé. En effet, on peut remarquer que la dissolution du RDX sous forme de pastille à 8°C, 20°C et sous forme de poudre à 20°C dans la Composition B est initialement légèrement supérieure à celle du XRT (Figure 5.4.5, 5.4.6, 5.4.8). Les résultats obtenus pour la poudre à 8°C sont toutefois sensiblement comparables (Figure 5.4.7).

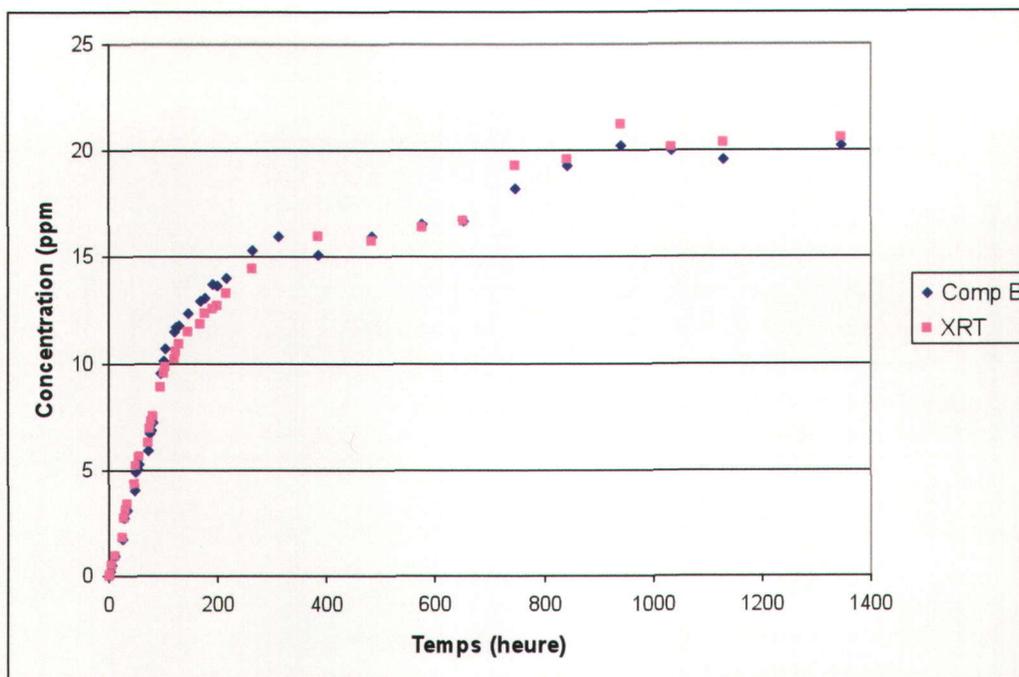


Figure 5.4.5. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du RDX compris dans les formulations énergétiques sous forme de pastille dans l'eau à 8°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

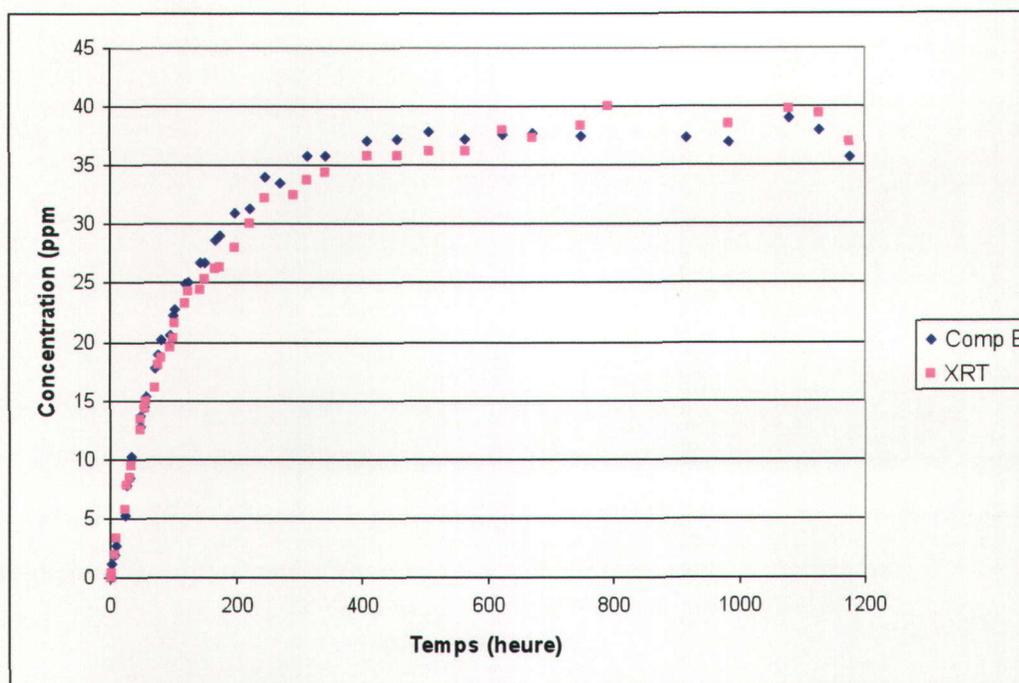


Figure 5.4.6. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du RDX compris dans les formulations énergétiques sous forme de pastille dans l'eau à 20°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

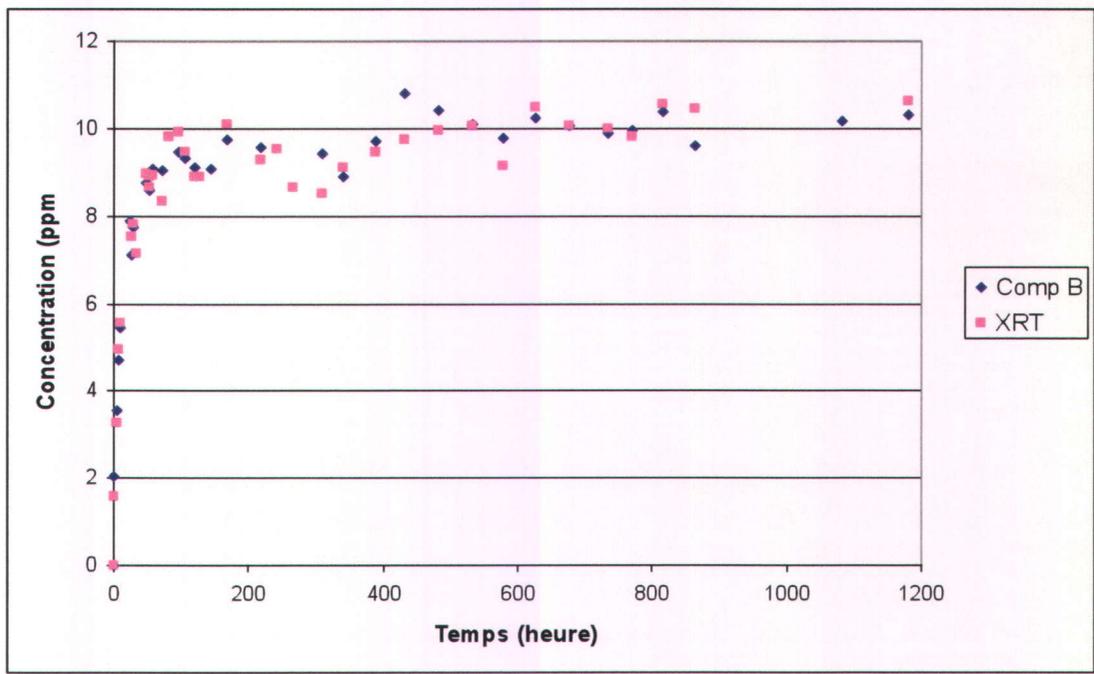


Figure 5.4.7. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du RDX compris dans les formulations énergétique sous forme de poudre dans l'eau à 8°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

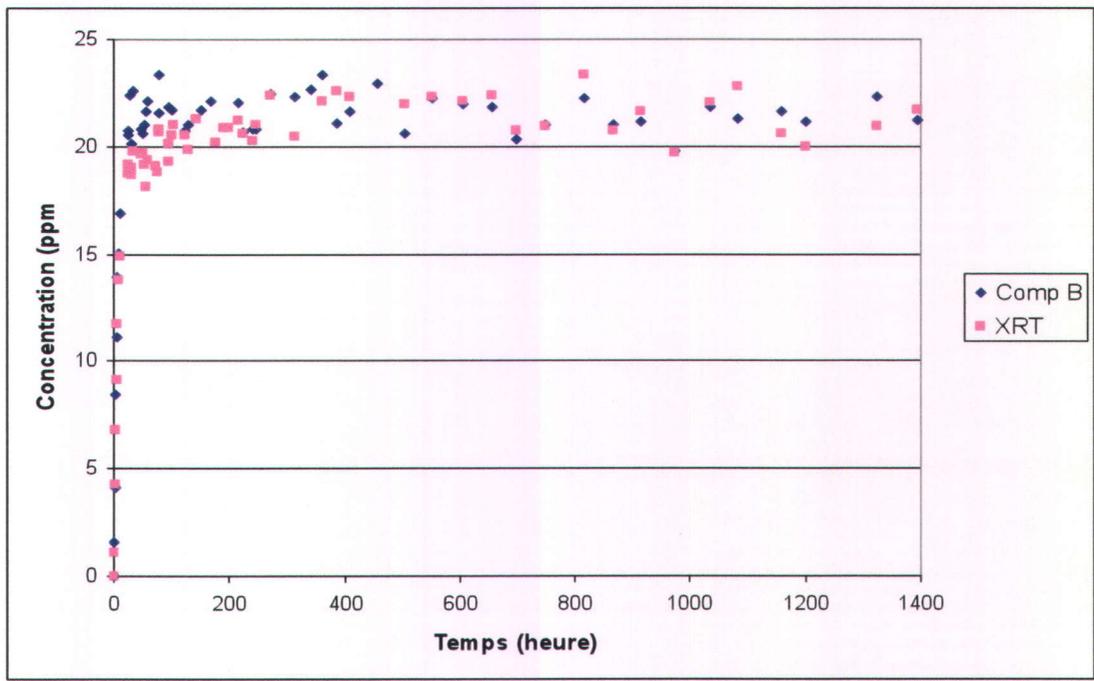


Figure 5.4.8. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du RDX compris dans les formulations énergétique sous forme de poudre dans l'eau à 20°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

Les Figures 5.4.9 à 5.4.12 ont été réalisées afin de comparer la dissolution en conditions dynamiques du HMX compris dans l'Octol ainsi que dans le GIM comportant le TPEE à base de PAG et ce, pour des échantillons sous forme de pastille et sous forme de poudre. À première vue, la présence du TPEE à base de PAG semble retenir légèrement la dissolution du HMX dans le GIM autant dans le cas des pastilles que des poudres. Par contre, il faut également mentionner la possibilité que le TNT soit resté en surface sur les échantillons, limitant ainsi l'accès au HMX à l'eau pour sa dissolution en conditions dynamiques. En effet, avant 500 heures, les valeurs des taux de dissolution ainsi des concentrations aqueuses en HMX compris dans l'Octol sont plus élevées que celles qui sont associées au GIM. Cependant, les données ne permettent pas d'avancer qu'à long terme, la présence du TPEE à base de PAG contribue à ralentir la dissolution en conditions dynamiques du HMX puisque les données obtenues pour l'Octol et le GIM, sous leurs deux formes, semblent similaires. En effet, à long terme, les valeurs obtenues pour ces deux formulations énergétiques se situent à l'intérieur de chacune de leurs valeurs d'erreurs.

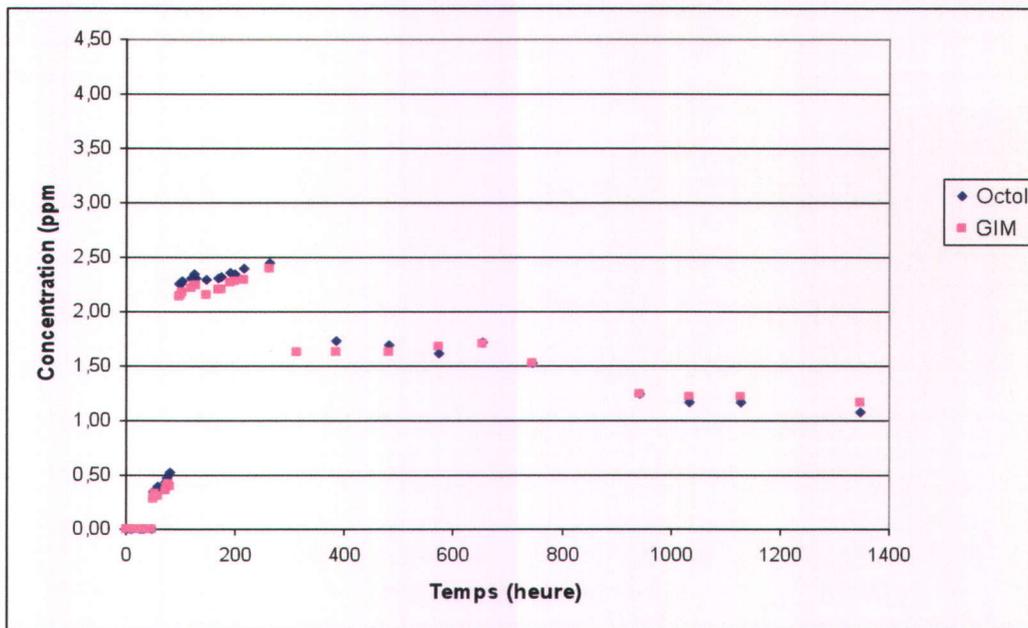


Figure 5.4.9. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du HMX compris dans les formulations énergétiques sous forme de pastille dans l'eau à 8°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

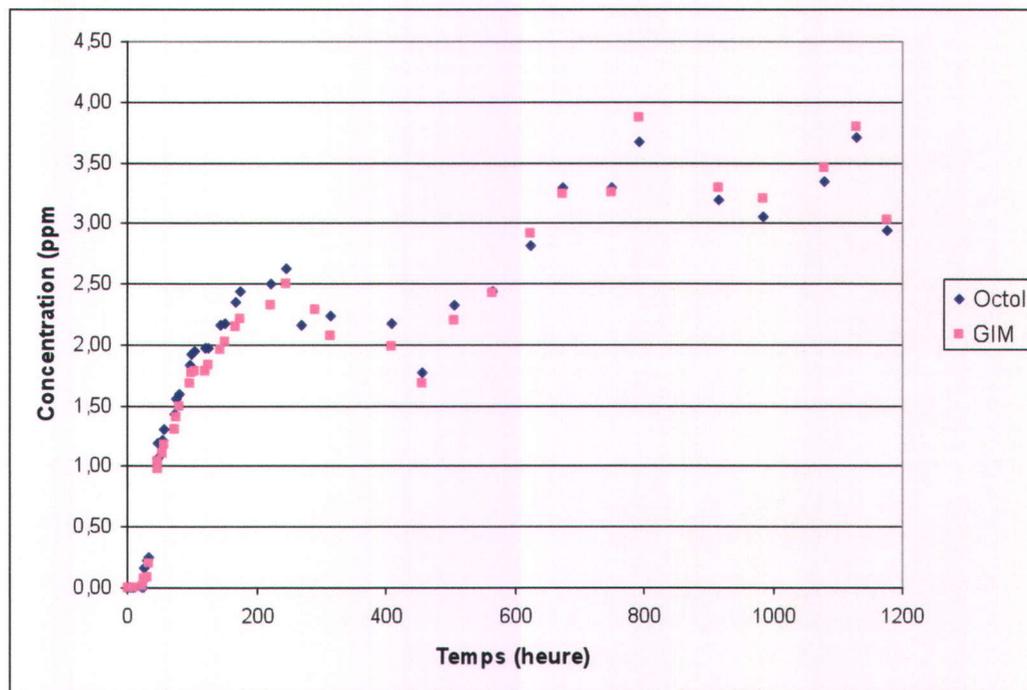


Figure 5.4.10. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du HMX compris dans les formulations énergétiques sous forme de pastille dans l'eau à 20°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

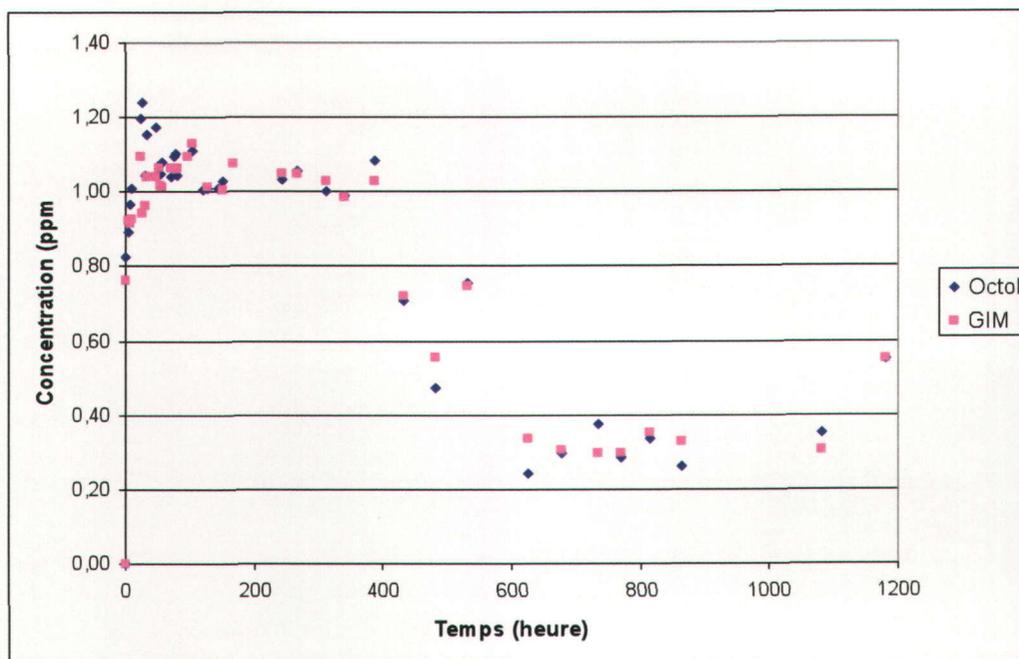


Figure 5.4.11. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du HMX compris dans les formulations énergétiques sous forme de poudre dans l'eau à 8°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

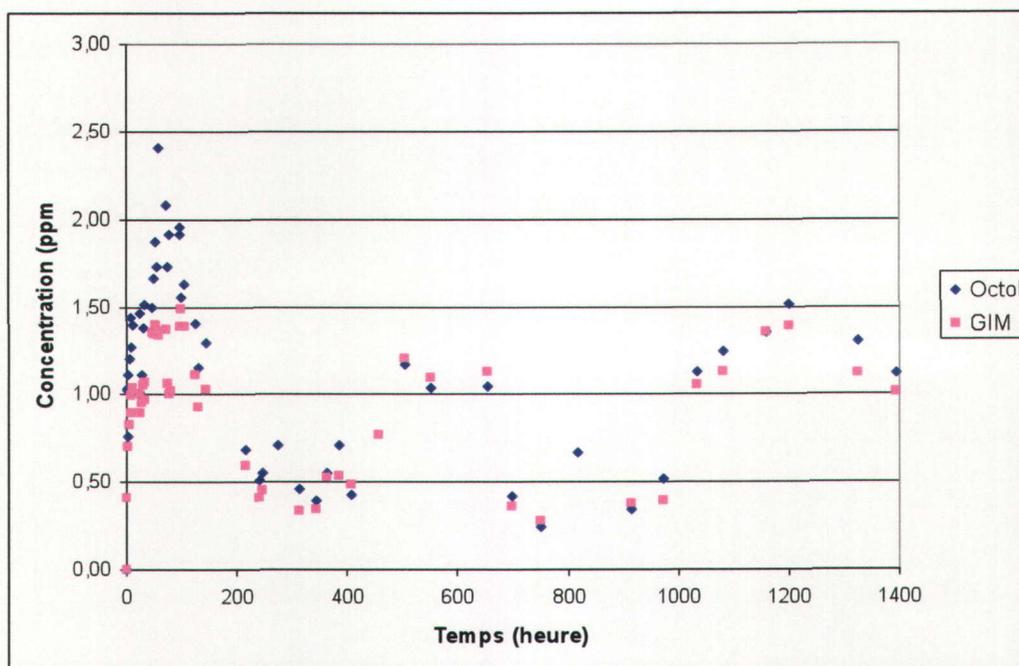


Figure 5.4.12. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du HMX compris dans les formulations énergétiques sous forme de poudre dans l'eau à 20°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

Le Tableau 5.8 démontre le bilan de masse recensé pour chacun des essais de dissolution en conditions dynamiques avec les pastilles des formulations énergétiques. Ce bilan met en emphase les dires ci-haut avancés.

Tableau 5.8. Bilan de masse effectué après les essais de dissolution en conditions dynamiques avec les pastilles des formulations énergétiques à l'étude

Température	Mélanges Énergétiques	Masse dissoute analysée par HPLC (ug) ^a			Poids initial ^b (g)	Masse totale dissoute (10 ⁻³ %)
		TNT	RDX	HMX		
8°C	TNT	19,356			2,909	0,665
	Comp B	17,348	5,192		3,264	0,690
	XRT	16,560	5,807		3,162	0,707
	Octol	16,743		0,322	3,435	0,497
	GIM	15,673		0,405	3,247	0,495
20°C	TNT	18,064			2,913	0,620
	Comp B	17,865	6,596		3,261	0,750
	XRT	19,213	6,815		3,121	0,834
	Octol	17,786		0,543	3,447	0,532
	GIM	19,072		0,558	3,172	0,619

^a l'erreur est de $\pm 5,8$ %

^b l'erreur est de $\pm 0,001$ g

La comparaison des données obtenues avec celles exhibées dans la littérature est plutôt difficile puisque la cinétique de dissolution en conditions dynamiques des formulations énergétiques varie en fonction de l'aire de l'échantillon en contact avec la solution, le matériel utilisé pour créer l'agitation, la vitesse de rotation ainsi que la température d'essai (Hawari *et al.*, 2009; Lynch *et al.*, 2001, 2002a et 2002b). Cependant, Hawari *et al.* (2009) ont réalisé des essais de dissolution en conditions dynamiques avec la formulation GIM. Leurs essais consistaient à dissoudre des cubes de GIM (2,2-2,3 cm², 140-160 mg) dans 100 mL d'eau en les secouant à 150 rpm. Lorsque les quantités de TNT et de HMX dissoutes atteignaient l'équilibre, les essais étaient arrêtés. Les échantillons étaient par la suite isolés et redéposés dans 100 mL d'eau fraîchement déminéralisée pour une seconde fois. Il est intéressant de mentionner que leurs résultats sont similaires aux nôtres. Leurs figures illustrent des courbes de progression exponentielles de la concentration en ME en fonction du temps. Ils ont obtenu une solubilité maximale en TNT d'environ 70 ppm à 10°C et 120 ppm à 22,5°C et une solubilité maximale en HMX de 1,47 ppm à 10°C et de

3,9 ppm à 22,5°C ce qui, en quelque sorte, est comparable aux résultats obtenus par les présents essais (Tableau 5.11). Finalement, ils affirment que d'après leurs essais de solubilité, la présence de TPEE à base de PAG n'a pas aidé à prévenir la dissolution en conditions dynamiques du TNT présent à l'intérieur des échantillons de GIM puisque 94 % du TNT initialement introduit dans la formulation a été récupérée. Ces affirmations sont en accord avec nos résultats.

Une bonne convergence est notée lorsque l'on compare les concentrations maximales aqueuses obtenues avec les valeurs issues des équations de la corrélation des solubilités des ME seul et à l'intérieur d'une formulation énergétique exposées par Lynch *et al.* (2001; 2002a et 2003). En effet, les Tableaux 5.9 et 5.10 expriment les valeurs théoriques possibles à obtenir lors d'une évaluation de la solubilité des explosif seul et lorsqu'une évaluation explosif-explosif est de mise. Heureusement, les résultats ici obtenus se situent près de ces valeurs, signifiant que les essais de dissolution en conditions dynamiques se sont déroulés en accord avec la littérature.

Tableau 5.9. Solubilités maximales des ME (en ppm) prédites selon les équations de Lynch *et al.* (2001)

T°C	TNT	RDX	HMX
10	69,4	20,6	1,46
20	107,2	36,1	3,14

Tableau 5.10. Solubilités maximales des ME (en ppm) compris à l'intérieur d'une formulation prédites selon les équations de Lynch *et al.* (2002a)

T°C	TNT	RDX	HMX
10	68,9	20,7	1,45
20	105,8	36,5	3,08

Tableau 5.11. Solubilités maximales atteintes des ME compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de pastille lors des essais de dissolution en conditions dynamiques

Température	Mélanges Énergétiques	Solubilité maximale atteinte (ug) ^a		
		TNT	RDX	HMX
8°C	TNT	64,16		
	Comp B	62,52	21,11	
	XRT	71,49	21,35	
	Octol	68,20		2,45
	GIM	72,74		2,40
20°C	TNT	105,20		
	Comp B	102,81	39,03	
	XRT	108,33	40,06	
	Octol	103,11		3,71
	GIM	109,41		3,87

^a l'erreur est de $\pm 4,4$ %

Tableau 5.12. Solubilités maximales atteintes des ME compris dans les formulations énergétiques à l'étude sous forme de poudre lors des essais de dissolution en conditions dynamiques

Température	Mélanges Énergétiques	Solubilité maximale atteinte (ug) ^a		
		TNT	RDX	HMX
8°C	TNT	49,47		
	Comp B	44,22	10,79	
	XRT	47,57	10,63	
	Octol	39,56		1,24
	GIM	44,44		1,13
20°C	TNT	84,61		
	Comp B	76,22	23,35	
	XRT	79,06	23,34	
	Octol	70,03		2,41
	GIM	71,89		1,49

^a l'erreur est de $\pm 5,8$ %

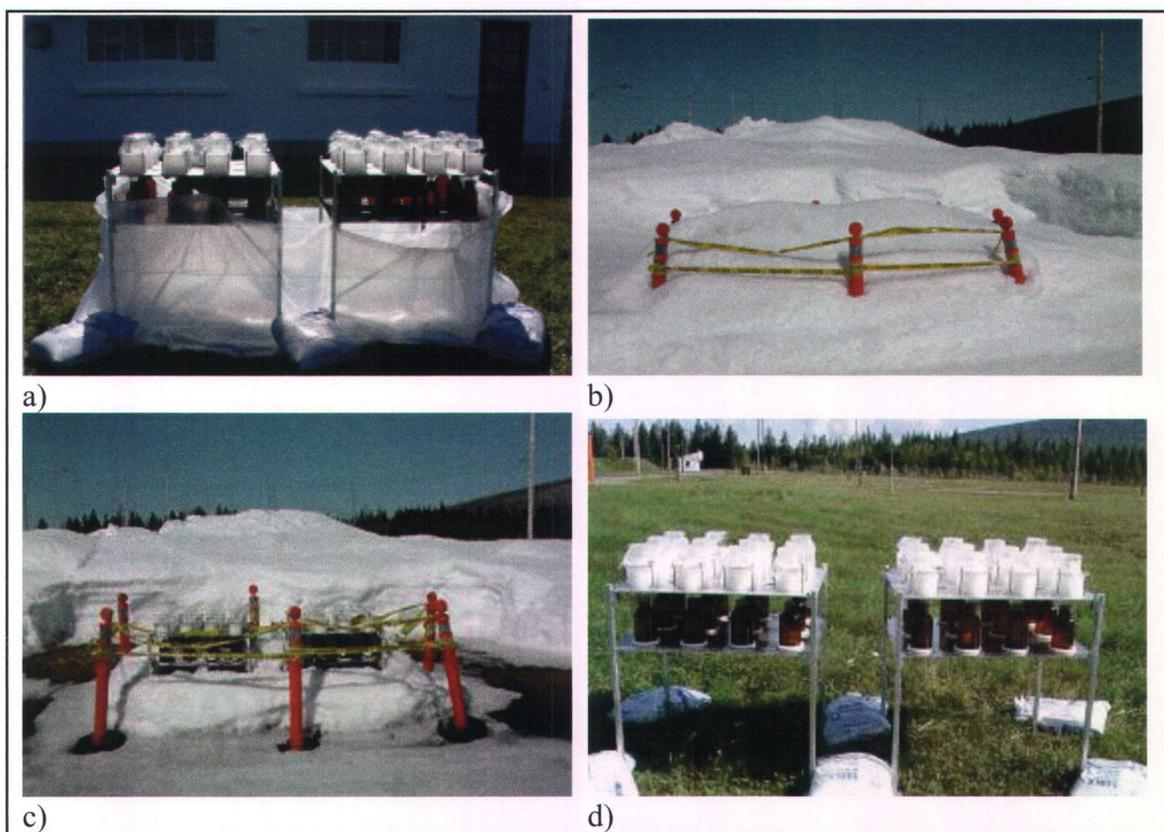
Les courbes de dissolution en conditions dynamiques mesurées sur une courte période (~ 30 minutes) ne démontrent pas de régression linéaire indiquant que les conditions sélectionnées permettant l'application de la première loi de Fick (Équation 3.1.1) où la concentration dans la solution est négligeable en rapport avec la solubilité de chacun des

ME. Par conséquent, une comparaison des taux de dissolution en conditions dynamiques obtenus par la présente étude avec la littérature est inabordable.

Finalement, l'application des modèles de dissolution en conditions dynamiques, selon différentes vitesses, développés pour des solides comportant n-composés ne peut également être réalisée dans le présent cas puisque les échantillons utilisés ne sont pas sphériques. Par conséquent, les Équations 3.1.27 ainsi que 3.1.28 présentées dans le chapitre 3 ne peuvent être employées afin de prédire la persistance de ces formulations dans l'environnement.

5.5 Résultats des essais d'exposition dans l'environnement

L'exposition des échantillons sous forme de pastille et sous forme de poudre des formulations énergétiques à l'étude a été réalisée afin de pouvoir déterminer si l'incorporation du TPEE à base de PAG aide à minimiser l'impact des conditions météorologiques sur la lixiviation des ME les contaminants des formulations. Cet essai a débuté le 15 septembre 2007 et s'est terminé le 23 juin 2008; pour un total de 282 jours. Cette période d'exposition comprend les saisons où les précipitations sont les plus abondantes, soit l'automne et le printemps. La Figure 5.5.1 montre les installations durant cette période d'essai.



*Figure 5.5.1. Aperçus saisonniers des installations lors de l'essai d'exposition dans l'environnement des pastilles et des poudres des formulations énergétiques à l'étude
a) automne b) hiver c) printemps d) fin des essais*

Les Tableaux 5.13 et 5.14 présentent les caractéristiques physiques de chacun des échantillons sous formes de pastille et de poudre utilisés pour les essais. Il est à noter que chacune des valeurs attribuées à un échantillon a été mesurée en triplicata afin d'assurer que la donnée soit la plus précise possible.

Tableau 5.13. Caractéristiques physiques des échantillons sous forme de pastille des formulations énergétiques utilisées pour les essais d'exposition dans l'environnement

Essais	Mélanges énergétiques	Diamètre ^a (mm)	Hauteur ^b (mm)	Poids initial ^c (g)	Surface spécifique ^d (mm ² /g)	Poids final ^e (g)
ENV	TNT-1	25,072	12,640	9,5748	207,108	9,4251
	TNT-2	25,066	12,786	9,7526	204,438	9,6306
	TNT-3	25,096	12,492	9,5331	207,088	9,4149
	COMP B-1	25,154	12,836	10,7114	187,485	10,5235
	COMP B-2	25,174	12,892	10,7613	187,249	10,6226
	COMP B-3	25,176	12,732	10,6810	187,494	10,5630
	XRT-1	25,174	12,842	10,4932	191,656	10,4277
	XRT-2	25,190	12,738	10,4228	192,345	10,4006
	XRT-3	25,242	12,658	10,3692	193,325	10,3121
	Octol-1	25,233	12,975	11,2300	180,649	10,9781
	Octol-2	25,221	12,233	11,2155	175,512	11,0479
	GIM-1	25,242	12,808	10,7395	187,767	10,6898
	GIM-2	25,210	12,916	10,8881	185,639	10,8452
	GIM-3	25,220	12,784	10,7635	186,927	10,7211

^a l'erreur est de $\pm 0,001$ mm

^b l'erreur est de $\pm 0,001$ mm

^c l'erreur est de $\pm 0,0001$ g

^d l'erreur est de $\pm 0,002$ mm²/g

^e l'erreur est de $\pm 0,0001$ g

Tableau 5.14. Caractéristiques physiques des échantillons sous forme de poudre des formulations énergétiques utilisées pour les essais d'exposition dans l'environnement

Mélanges Énergétiques	Poids initial
TNT-1	0,5006
TNT-2	0,5006
TNT-3	0,5002
Comp B-1	0,5006
Comp B-2	0,5000
Comp B-3	0,5000
XRT-1	0,5001
XRT-2	0,5000
XRT-3	0,5005
GIM-1	0,2002
GIM-2	0,2006
GIM-3	0,2000
OctoIP-1	0,2000

*l'erreur est de $\pm 0,0001$ g

Le pluviomètre installé au centre des deux tables d'exposition des échantillons a enregistré une quantité de 504 mm de pluie ou de fonte de la neige durant les 282 jours d'essais. Les Tableaux E.1 à E.10 exhibent les précipitations répertoriées à Valcartier par l'héliport durant la même période d'essai. Les Tableaux E.11 et E.12 présentent les volumes d'eau (pluie ou neige fondue) ayant ruisselés à l'intérieur des Büchner et récoltés par chacune des bouteilles des échantillons respectifs lors des séances d'échantillonnage. Les quantités d'eau recueillie par chacune des bouteilles varient à cause de la direction des vents et des trajectoires aléatoires des précipitations. Cependant, les précipitations recueillies concordent assez bien avec celles enregistrées à l'héliport de Valcartier confirmant ainsi que les résultats de ces essais sont représentatifs (Figure 5.5.2). Les divergences les plus grandes correspondent à la période d'hiver alors que les précipitations enregistrées comme telles ne se transforment pas toute en infiltration dans les Büchner

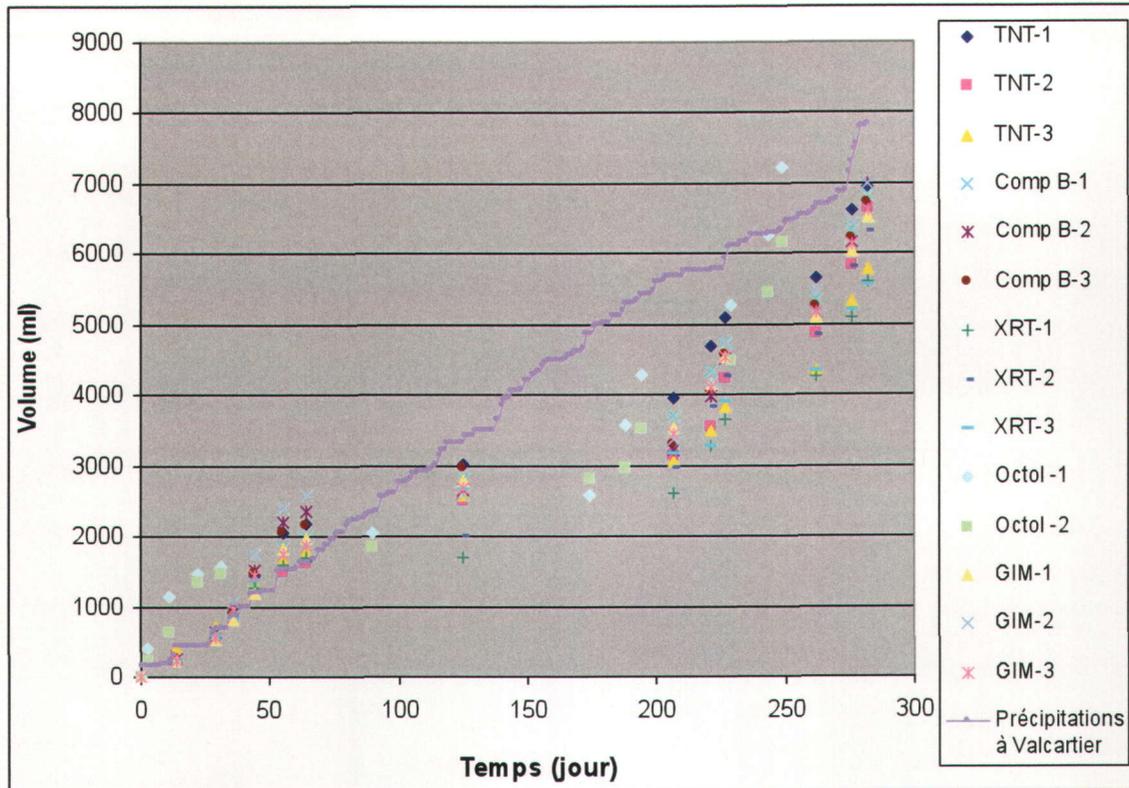


Figure 5.5.2 Infiltration cumulative à l'intérieur des Büchner pour chacune des formulations

Les concentrations maximales retrouvées après une séance d'échantillonnage peuvent atteindre jusqu'à 39,39 ppm de TNT, 3,16 ppm de HMX et 31,98 ppm de RDX et ce, pour les échantillons sous forme de poudre (Tableau 5.15). Puisque les échantillons ne recouvraient pas complètement l'intérieur des Büchner, les concentrations en contaminants ne sont pas celles de l'eau de pluie ayant été en contact direct avec les échantillons, mais bien de toute l'eau ayant été capturée par les Büchner. Par conséquent, les concentrations enregistrées montrent une certaine dilution.

Tableau 5.15. Concentrations maximales retrouvées après une récolte d'eaux de pluie lors des essais d'exposition dans l'environnement

	Contaminants	RDX (ppm)	HMX (ppm)	TNT (ppm)
Formes	Pastille	8,96 Comp B	2,65 Octol	17,98 Octol
	Poudre	31,98 Comp B	3,16 Octol	39,39 TNT

* l'erreur est de $\pm 2,42 \%$

Afin de pouvoir déterminer si l'incorporation du TPEE à base de PAG dans les formulations énergétiques minimise les effets des conditions météorologiques, des graphiques de la masse dissoute de chacun des ME présents dans les formulations en fonction du temps ont été réalisés (Figures E.1 à E.17). La proportion de la masse dissoute du contaminant a été calculée selon l'équation suivante :

$$\text{Proportion de la Masse Dissoute (\%)} = \frac{\text{Concentration (mg/L)} \times \text{Volume (L)}}{\text{Masse initiale}} \times 100$$

Équation 5.2

Les valeurs représentées dans les graphiques proviennent de la moyenne des valeurs obtenues pour les duplicatas de chacun des échantillons. L'incertitude sur chacune des valeurs est de 2,42 % sur la concentration et de $\pm 0,042$ jours sur le temps. Ces valeurs sont attribuées aux erreurs de manipulations ainsi qu'à celle de l'injecteur du HPLC (1 %).

L'ensemble des Figures E.1 à E.17 présente des courbes exponentielles de dissolution en conditions dynamiques des mélanges énergétiques à l'automne, atteignant un plateau durant l'hiver et revenant à des courbes exponentielles, plus abruptes, dès le printemps et ce, jusqu'à la fin des 282 jours d'essais. Il est à noter que les essais avec l'Octol ont débuté un peu plus tard (36 jours) en raison du manque de ME pour fabriquer la formulation. Les résultats concordent avec les quantités de précipitations captées par les

Büchner; les infiltrations s'étant avérées plus abondantes pour la période printanière que pour l'automne.

La comparaison entre pastilles et poudres démontre une dissolution en conditions dynamiques beaucoup plus abrupte avec les poudres durant l'automne. Le plateau d'hiver (en raison du gel) affecte de façon similaire les poudres et les pastilles. La seconde vague de dissolution en conditions dynamiques, représentant la fonte de la neige et les précipitations du printemps, s'avère toutefois plus abrupte pour les pastilles que pour les poudres et ce, de façon plus prononcée qu'à l'automne.

En comparant la proportion de masse dissoute de TNT provenant des pastilles (Figure 5.5.3), le GIM suivi du XRT représentent les formulations ayant le moins relâché de TNT. Pour ce qui est des poudres (Figure 5.5.4), ce sont le TNT pur suivi du XRT et du GIM qui représentent les formulations en ayant le moins relâché. Le fait que les poudres de TNT pur aient moins relâché de TNT dissous que les autres formulations semble suggère que le TNT se transforme en produits non quantifiables par la méthode d'analyse EPA 8330B.

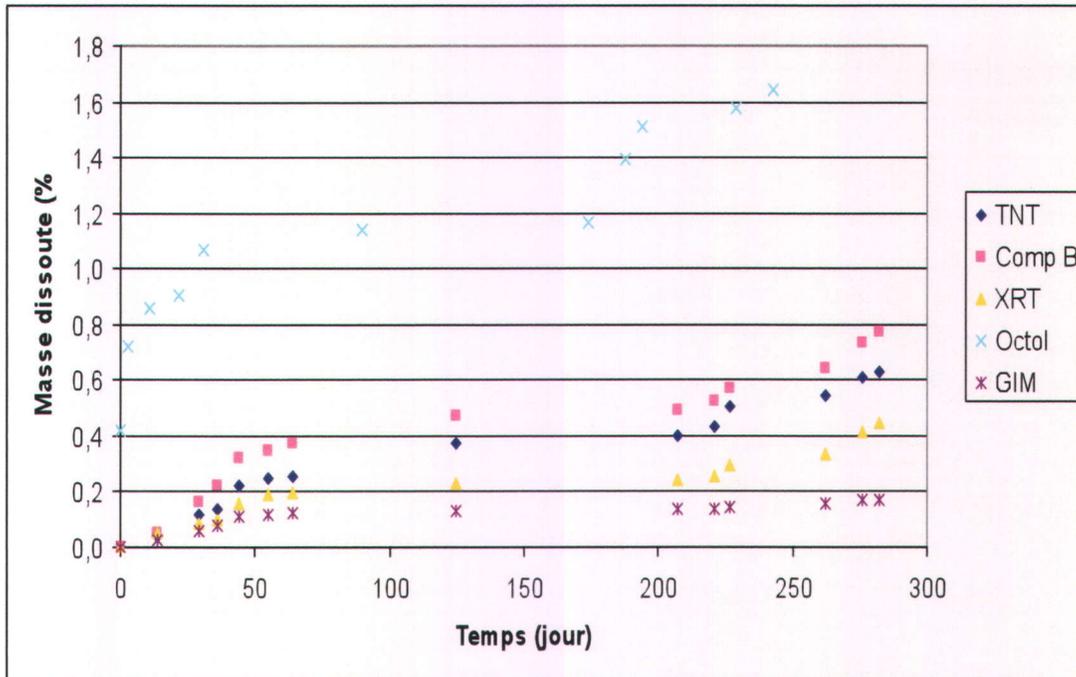


Figure 5.5.3. Comparaison des effets environnementaux sur le TNT compris dans les pastilles des mélanges énergétiques à l'étude (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

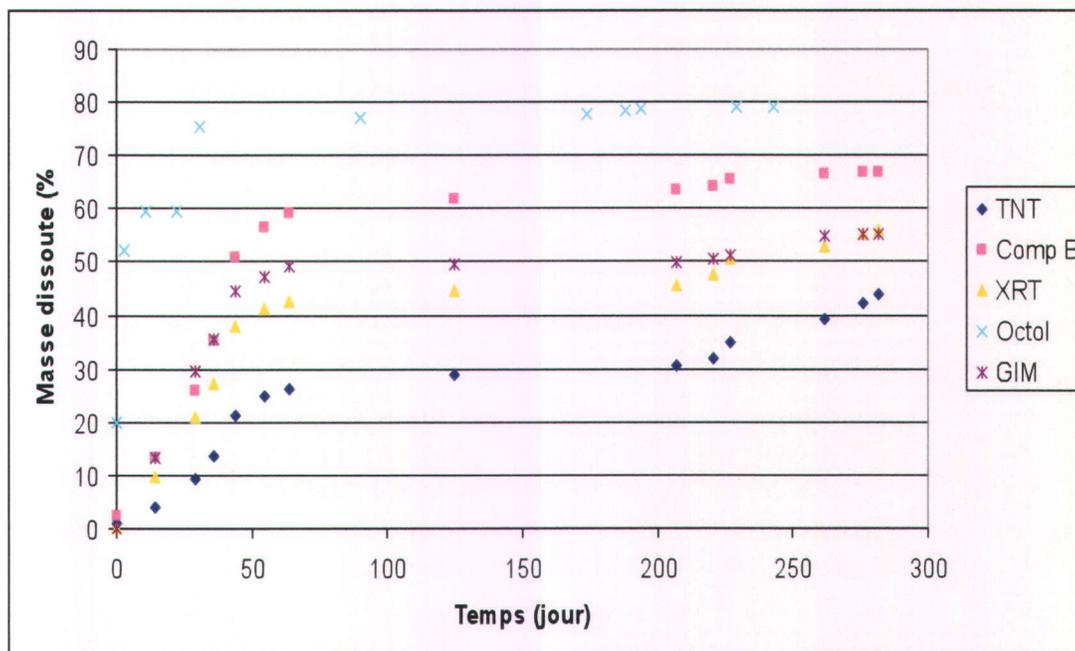


Figure 5.5.4. Comparaison des effets environnementaux sur le TNT compris dans les poudres des mélanges énergétiques à l'étude (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

La comparaison de la proportion de masse de RDX et de HMX dissous issue des pastilles et des poudres montre que le XRT et le GIM relâchent moins de ces substances (Figures 5.5.5 à 5.5.8). Finalement, la comparaison de la proportion de masse dissoute compris dans les pastilles et les poudres des mélanges énergétiques démontrent que le GIM relâche moins de RDX dissous (Figure 5.5.7 et 5.5.8). Ces constatations soutiennent le fait que la présence du TPEE à base de PAG aide à ralentir/diminuer la dissolution en conditions dynamiques du TNT, du RDX et du HMX compris dans les mélanges énergétiques, puisque les formulations n'en contenant pas, rapportent une plus grande proportion de masse dissoute de ces ME lors d'épisodes de précipitations.

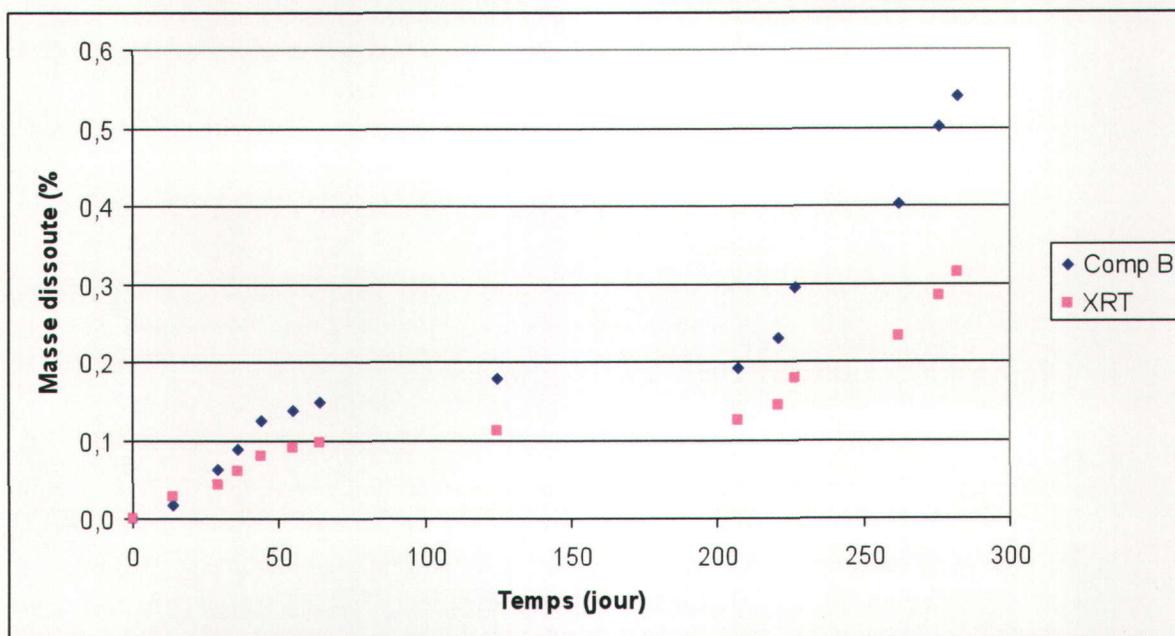


Figure 5.5.5. Comparaison des effets environnementaux sur le RDX compris dans les pastilles des mélanges énergétiques à l'étude (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

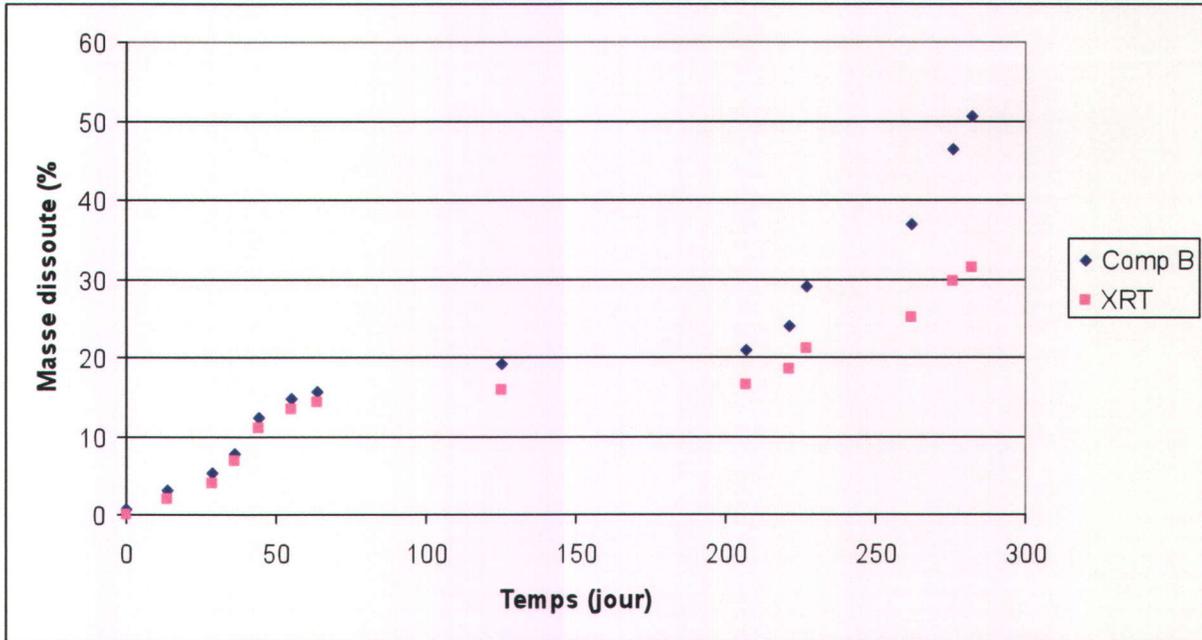


Figure 5.5.6. Comparaison des effets environnementaux sur le RDX compris dans les poudres des mélanges énergétiques à l'étude (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

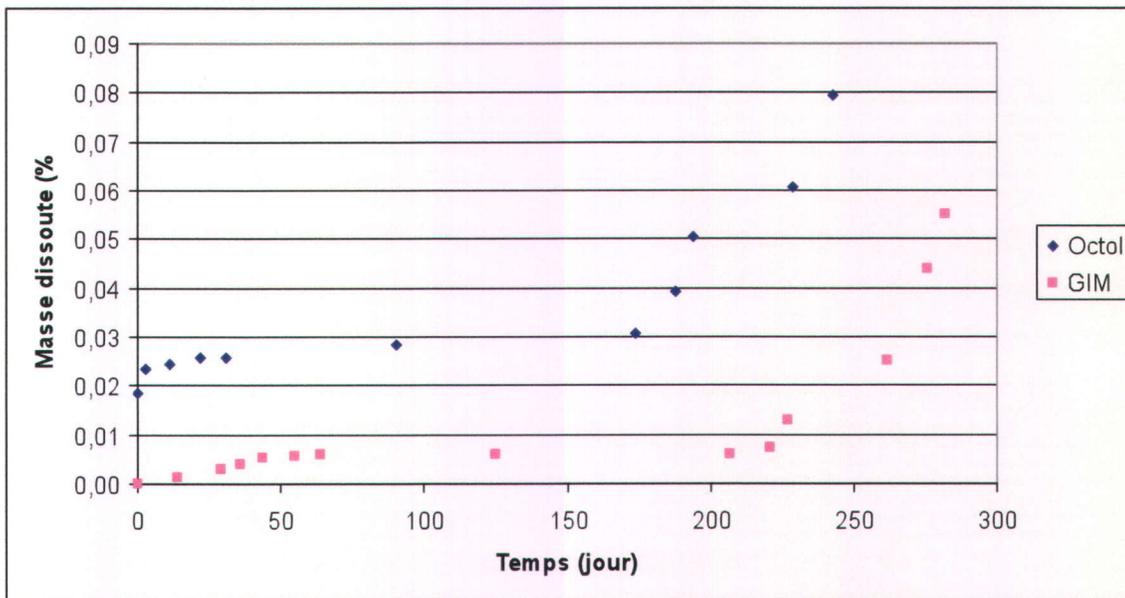


Figure 5.5.7. Comparaison des effets environnementaux sur le HMX compris dans les pastilles des mélanges énergétiques à l'étude (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

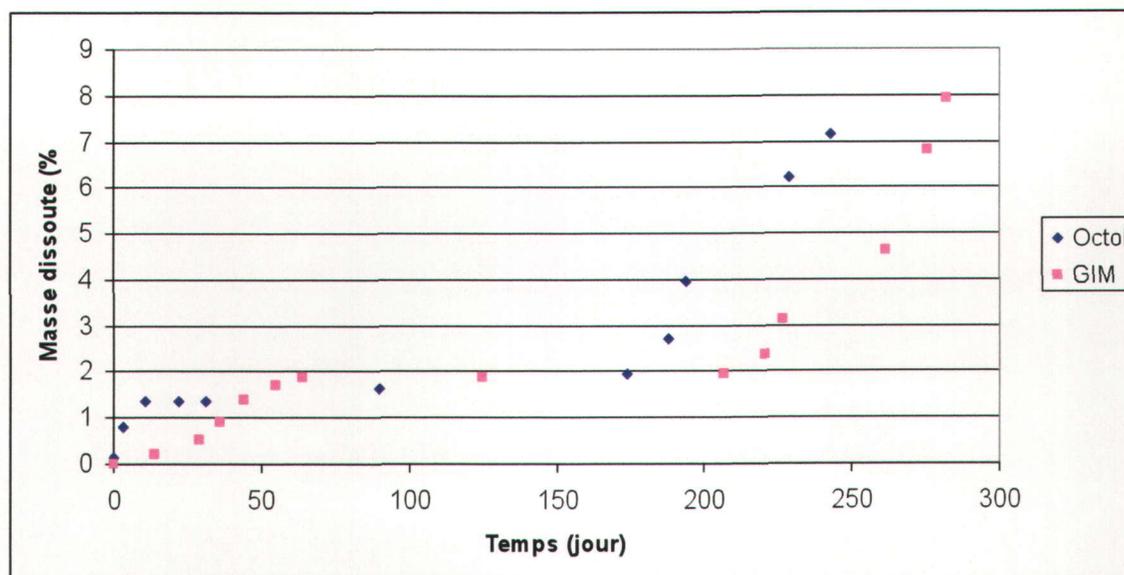


Figure 5.5.8. Comparaison des effets environnementaux sur le HMX compris dans les poudres des mélanges énergétiques à l'étude (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

Le Tableau 5.16 résume les résultats obtenus. Il est à noter que les données de ce tableau ont été calculées à partir des pourcentages de ME compris dans les mélanges énergétiques lors de leur mise en forme. Aucune analyse n'a été réalisée jusqu'à ce jour afin de déterminer le pourcentage précis des constituants de chacun des échantillons.

La proportion de la masse de TNT qui est dissoute dans les pastilles de TNT pur est en moyenne de 0,63 %. Dans la Composition B, le TNT a été en moyenne dissous à 0,77 % et le RDX à 0,54 %. L'ajout du TPEE à base de PAG dans la Composition B, pour donner du XRT, diminue la proportion de TNT à 0,44 % et celle du RDX à 0,31 %. Cette diminution est aussi présente lorsque l'on compare la proportion de la masse dissoute de HMX et de TNT dans les formulations d'Octol et de GIM. En effet, 1,64 % du TNT et 0,08 % du HMX ont été dissous des pastilles d'Octol aux conditions météorologiques. Quant au GIM, un pourcentage de 0,17 % du TNT et 0,06 % du HMX a été dissout. La présence du TPEE à base de PAG aide donc à ralentir/diminuer la dissolution des ME compris dans les mélanges énergétiques, puisque les formulations n'en contenant pas montrent une plus grande dissolution de ces ME au terme des essais.

Tableau 5.16. Pourcentage de la masse dissoute des ME compris dans les formulations énergétiques lors des essais d'exposition dans l'environnement

Apparence	Mélanges Énergétiques	Masse dissoute (%) ^a			Masse totale dissoute (%)
		TNT	RDX	HMX	
Pastille	TNT	0,6298			0,6298
	Comp B	0,7699	0,5405		1,3104
	XRT	0,4429	0,3137		0,7567
	Octol	1,6425		0,0796	1,7221
	GIM	0,1724		0,0551	0,2275
Poudre	TNT	43,7564			43,7564
	Comp B	66,9167	50,4609		117,3777
	XRT	55,9496	31,3421		87,2917
	Octol	79,1399		7,1601	86,3000
	GIM	55,2188		7,9054	63,1242

^a l'erreur est de $\pm 2,42\%$

Puisque la surface spécifique des particules de ME influence considérablement la dissolution, il est normal d'observer des concentrations plus élevées en ME pour les échantillons sous forme poudre (Tableau 5.15). En effet, le pourcentage de TNT dissout dans les formulations sous forme de poudre est en moyenne de 43,76 %. Pour ce qui est de la Composition B, le TNT a été en moyenne dissout dans une proportion de 66,92 % et dans une proportion de 50,46 % pour le RDX. Avec l'ajout du TPEE à base de PAG dans la Composition B, donnant naissance au XRT, le pourcentage de la masse dissoute de TNT dans la formulation énergétique a diminué à 55,95 % et à 31,34 % pour le RDX. Cette baisse est aussi présente lorsque l'on compare la proportion de HMX et de TNT dissous dans les formulations d'Octol et de GIM. En effet, 79,14 % du TNT et 7,16 % du HMX ont été dissout après une exposition de 282 jours des pastilles d'Octol aux conditions météorologiques. Quant au GIM, un pourcentage de 55,22 % du TNT et 7,91 % du HMX a été dissout. Ces résultats, tout comme ceux concernant les pastilles, soutiennent le fait que la présence du TPEE à base de PAG aide à ralentir/diminuer la dissolution des ME compris dans les mélanges énergétiques, puisque les formulations n'en contenant pas, rapportent une plus grande dissolution de ces ME lors d'épisodes de précipitations.

5.6 Discussion des essais d'exposition dans l'environnement

Une pesée de tous les ME au début et à la fin de l'exposition aux conditions environnementales démontre une grande différence entre la masse perdue calculée après ces deux pesées et celle obtenue d'après les analyses chimiques sur les eaux par la méthode EPA 8330B. En effet, les bilans de masse exhibent une perte de plus de 51 % en moyenne même si aucun autre produit n'a été quantifié dans les effluents par la méthode EPA 8330B (la détection est plus petite que limite de quantification permise). La perte par une évaporation ne peut être mise en cause, puisqu'une bouteille ambrée contenant 200 mL d'eau déminéralisée se situait au même endroit que les bouteilles d'échantillonnage des effluents à titre de contrôle et aucun changement n'a été observé.

Néanmoins, il est connu depuis quelque temps que le TNT se photodégrade lorsqu'il est en solution (Chapitre 3). Les présents essais démontrent qu'en moyenne 51 % de la masse totale de toutes les pastilles des formulations à l'étude est manquante d'après les bilans de masse et les analyses chimiques des effluents par la méthode EPA 8330B. Cette perte peut être attribuée autant au manque de TNT, de RDX que de HMX. Taylor *et al.* (2009) n'ont également retrouvé qu'un tiers du TNT provenant de leurs morceaux de TNT lorsqu'ils les ont analysés après trois ans d'exposition à l'environnement. Taylor *et al.* (2009) proposent que cette perte de masse soit associée à la photo-transformation du TNT (phase solide) en composés non quantifiés par la méthode EPA 8330B. Ils soulignent aussi le fait que des solutions de contrôle, exposées aux mêmes endroits que leurs échantillons de ME, ont légèrement diminué de concentrations, indiquant que les ME ne se sont pas dégradés une fois solubilisés dans les bouteilles d'échantillonnage. Selon Dr. Ronald Spangord (Taylor *et al.*, 2009), l'exposition du TNT aux conditions environnementales produit deux composés colorés rouge, polaires, très acides et qui sont solubles dans l'eau. La formation du premier produit (PR1) survient lorsque le TNT, exposé aux conditions extérieures, devient humide, ou lorsque le TNT mouillé se dissout à la surface de la pastille. La forme acide du TNT est générée photochimiquement dans cette solution et le TNT se condense par la suite avec lui-même pour former le fameux PR1 (Taylor *et al.*, 2009). PR1 n'est pas un composé stable et peut se reconvertir en TNT.

En éliminant l'eau de la structure du PR1, le deuxième produit (PR2) peut se former. PR2 est très stable et l'humidité est la clé pour sa formation. Taylor *et al.* (2009) suggèrent que le PR1 soit de l'acide 2-amino-4, 6-dinitrobenzène puisqu'il est très polaire, pas quantifié par la méthode EPA 8330B et élué dans la courbe du pré-solvant du chromatogramme. D'autres recherches doivent être réalisées afin de confirmer ces dires. Toutefois, les présentes observations ainsi que celles de Taylor *et al.* (2009) sont significatives puisque les composés produits sur les pastilles solides de ME sont inconnus et ont un potentiel de lessivage vers l'eau souterraine. Finalement, les bouteilles d'échantillonnage de certaines séances où les eaux de pluies ont été récupérées contenaient des eaux rouges (Figure 5.6.1) où les produits secondaires détectés par la méthode EPA 8330B ont été quantifiés, mais très faiblement ($< 0,59$ ppm). De plus, la majorité des produits secondaires a été retrouvée dans les échantillons de TNT sous forme de pastille.

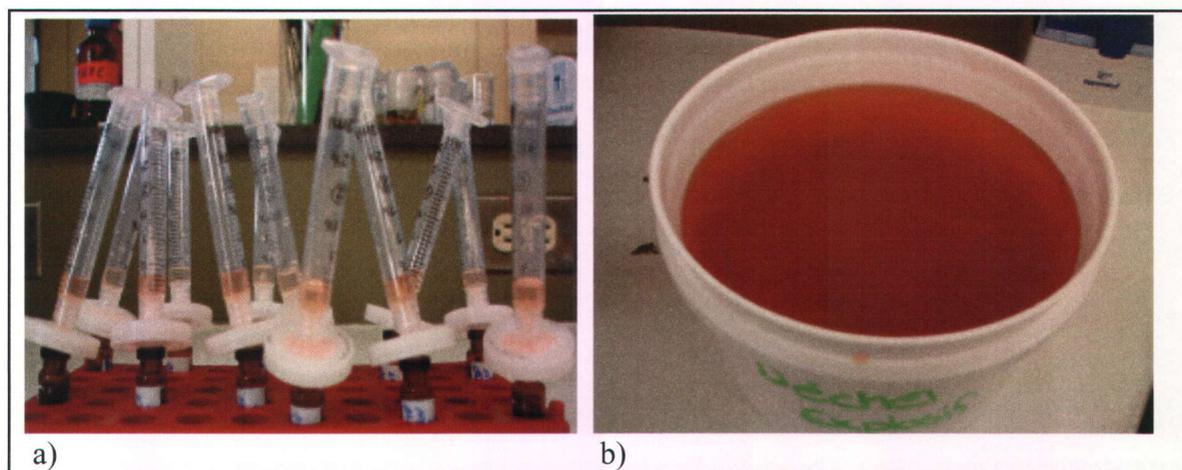


Figure 5.6.1. Eaux contaminées par les formulations énergétiques à l'étude
a) préparation des échantillons d'eaux récupérées pour les analyses; b) collecte des eaux de pluies

Pour ce qui est du RDX, Taylor *et al.* (2009) n'ont retrouvé que la moitié de la masse d'origine provenant de morceaux de Composition B. Ils ont donc, eux aussi, constaté une perte de masse de RDX. Ils proposent que le RDX se photodégrade (Bedford *et al.*, 1996), mais en composés volatiles ou en composés que la méthode EPA 8330B ne détecte pas. Par contre, ils affirment que le RDX est beaucoup plus stable lors de son

exposition au soleil que le TNT, suggérant ainsi que le taux n'est pas assez élevé pour expliquer cette masse manquante. La possibilité que des cristaux de RDX se soient détachés de la formulation et ayant percolé à travers le verre fritté du Büchner ou tout simplement tombée dans la bouteille d'échantillonnage de l'effluent peut être une explication (voir section 5.9). Malheureusement, aucune filtration d'eau d'échantillonnage n'a été effectuée laissant possiblement des particules de RDX non dissoute dans les eaux. Cette non filtration est alors une raison valable de la perte de masse non retrouvées dans les eaux récupérées.

La taille des cristaux de HMX ainsi que sa faible solubilité relative par rapport aux autres composés présents dans chacune des formulations semble contribuer à cette perte de masse. Cependant, lors de la visualisation des échantillons d'Octol sous forme de pastille (section 5.9.5), certains montraient que certains cristaux de HMX s'étaient détachés de la formulation, tombant ainsi sur le verre fritté du Büchner et pouvant se solubiliser indépendamment du mélange énergétique. Ce même phénomène s'est produit pour les essais de Taylor *et al.* (2009), mais avec des cristaux de RDX compris dans la Composition B.

À partir des résultats de cet essai, il est acceptable de dire que l'incorporation du TPEE à base de PAG dans les formulations énergétiques présentement utilisées par les Forces canadiennes prévient le transport du TNT, du RDX et du HMX dans les eaux de pluies. Par contre, nous ne pouvons pas affirmer que l'ajout de ce thermoplastique prévient la transformation et la dégradation de la formulation, car très peu de produits de dégradation ont été détectés lors des analyses chimiques de l'eau des effluents et ce, autant chez les formulations sans TPEE à base de PAG. Une étude plus approfondie sur les produits de dégradation du TNT doit être faite afin d'inclure ces contaminants dans la méthode d'analyse EPA 8330B.

5.7 Résultats des essais en colonne de sol saturée en eau

Les essais en colonne de sol en laboratoire à 10°C ont été réalisés afin de prévoir le comportement des formulations énergétiques dissoutes dans les eaux de précipitations durant leurs transports vers la nappe phréatique dans un sol représentatif des secteurs d'entraînement (Arnhem). En effet, le suivi des concentrations du traceur conservatif (Br^-) à la sortie des colonnes en fonction du temps et celles des formulations énergétiques de TNT, de Composition B, de XRT, d'Octol et de GIM permet de comparer la dynamique de migration de chacune des composantes et de quantifier les phénomènes de sorption (facteur de retard R) et de dégradation qui affectent chacun de ces contaminants dans le sol d'Arnhem. Le coefficient de dispersion et le coefficient de partition (K_d) des contaminants sont également examinés pour déterminer si l'incorporation du TPEE à base de PAG dans les formulations énergétiques affecte ces phénomènes. Les essais en colonne de sol saturée en eau représentent des conditions anaérobies (eau dégazée) et se sont étalés jusqu'à 168 heures à un débit moyen de 9,67 ml par heure, représentant plus de 5,5 volumes des pores de la colonne. Les injections ont été réalisées à grande vitesse, avec un nombre de Peclet supérieur à 10, pour que la dispersion mécanique domine sur la diffusion (Domenico et Schwartz, 1990). Il est à mentionner qu'une fois que les systèmes étaient à l'équilibre (après 24 heures), les solutions contaminées ont été remplacées par de l'eau déminéralisée et dégazée afin d'évaluer la sorption des contaminants sur les grains de sols. Les solutions contaminées en ME proviennent des essais de dissolution en conditions dynamiques avec les pastilles des formulations énergétiques exercés préalablement et représentant une dissolution des ME sur 1445 heures (~ 60 jours).

Le Tableau F.1 (Annexe F) représente les caractéristiques physiques de chacune des colonnes de sol utilisées pour ces essais. Notons que chacune des mesures physiques attribuées à une colonne est la moyenne d'un triplicata pour améliorer la précision de la valeur. Le tableau présente également tous les paramètres mesurés dans le cadre des essais de perméabilité attribuée à chacune des colonnes.

5.7.1 TNT

Les fronts d'arrivées du traceur (Br^-) ainsi que du TNT contenu dans une solution de 25 ppm contaminée en TNT et de 5 ppm en Br^- sont présentés aux Figures F.1 à F.3. Ces courbes montrent qu'il n'y a aucun retard de la part du TNT, puisque le volume des pores (VP) auquel la demie concentration relative maximale ($C/C_0 = 0,5$) quittant la colonne se situe près de 1 VP. De plus, la comparaison des fronts d'arrivée du TNT avec le Br^- démontre très bien que le TNT contenu dans la solution d'injection n'est pas retardé lors de son passage au travers des colonnes de sol et ce, pour les trois essais réalisés, puisque ces deux courbes se juxtaposent. L'aire sous la courbe de fuite du TNT a été déterminée pour les trois essais. Ces données indiquent qu'aucune perte de masse qui pourrait indiquer la formation de produits de dégradation n'est présente avec le TNT dissous. De plus, les analyses par HPLC n'indiquent aucune quantification de produit secondaire. Un effet de «*tailing*» est visible aux Figures F.1 à F.3, montrant que même après plus de 3 volumes des pores alloués au rinçage des colonnes par de l'eau dégazée et déminéralisée, une contamination en TNT d'environ 1,32 ppm est toujours présente à l'intérieur des trois colonnes. Ce phénomène peut provenir d'effets de sorption ou de réactions chimiques prenant lieu dans les colonnes de sol. Un effet de sorption à long terme du TNT sur le sol est une explication possible. Le bilan de masse effectué sur les trois colonnes de cet essai indique un pourcentage de récupération moyen du TNT de 97,2 %. Cependant, une moyenne de 10 échantillons par colonnes contenait des concentrations en TNT se situant sous la limite de quantification. Par conséquent, il y avait présence de TNT, mais ces concentrations n'ont pas été incluses dans le bilan de masse; expliquant ainsi la non totalité du TNT récupéré. De plus, la possible présence de produits secondaires non détectés par la méthode EPA 8330B peut avoir contribué au manque de 2,8 % du TNT initialement injecté.

Une solution analytique décrivant le transport de masse non réactif (à une dimension) est décrite par l'équation d'Ogata-Banks (Fetter, 1999) :

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{L - v_x t}{2\sqrt{D_L t}} \right) + \exp \left(\frac{v_x L}{D_L} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{L + v_x t}{2\sqrt{D_L t}} \right) \right] \quad \text{Équation 5.3}$$

où

C = Concentration finale dans la colonne à x,t (M/V)

C₀ = Concentration initiale de la source (M/V)

L = Longueur de la colonne (L)

v_x = Vitesse de l'écoulement selon l'axe principal d'écoulement (L/t)

t = Temps (t)

D_L = Coefficient de dispersion hydrodynamique (L²/t)

Lorsque la dispersion mécanique domine sur la diffusion (où le nombre de Peclet est supérieur à 10), le deuxième terme de l'Équation 5.3 devient définitivement plus petit que le premier terme et peut être négligé (Domenico et Schwartz, 1990). Le Tableau F.1 affiche les valeurs associées au nombre de Peclet et ce, pour chacun des essais en colonne. Le second terme de l'Équation 5.3 peut alors être négligé :

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{L - v_x t}{2\sqrt{D_L t}} \right) \right] \quad \text{Équation 5.4}$$

Cette solution représente les données expérimentales (courbes de fuite) des présents essais en colonne. Lorsqu'on itère la dispersivité longitudinale (α_L) (voir chapitre 3) afin que l'Équation 5.4 embrasse chacune des courbes de fuites, il est possible de déterminer la dispersion longitudinale du milieu. Ainsi, le Tableau F.1 affiche également les données de dispersivité et de dispersion pour chacune des colonnes.

5.7.2 Composition B

Une solution contenant de la Composition B (~25 ppm en TNT, 0,35 ppm en RDX et 5 ppm en Br⁻) a été injectée dans trois colonnes de sols provenant d'Arnhem. Les fronts d'arrivées du traceur (Br⁻), du TNT et du RDX contenu dans cette solution sont présentés aux Figures F.4 à F.9. Aucun retard n'est présent chez le TNT et le RDX lorsque l'on examine la demie concentration relative maximale quittant chacune des colonnes. En effet, cette valeur se situe très près de 1 VP dans les trois essais et ce, similairement chez le traceur conservatif. De plus, si l'on compare les fronts d'arrivées du TNT et du RDX avec le traceur conservatif, aucun retard par rapport à ce dernier n'a été enregistré pour le RDX et qu'un léger pour le TNT. L'aire calculée sous chacune des courbes de fuite des essais avec la Composition B suggère qu'aucun produit de dégradation n'est apparu dans le sol d'Arnhem. Cette observation est supportée par le fait qu'aucune quantification de produit secondaire n'a été réalisée par HPLC. Tout comme les résultats obtenus pour la solution contaminée seulement en TNT, un effet de «*tailing*» est notable pour le TNT puisque sa concentration s'atténue moins rapidement que celle du Br⁻. On retrouve en moyenne 0,45 ppm de TNT lors de l'arrêt des essais et ce, même après un lavage sur plus de 3 volume des pores avec l'eau déminéralisée et dégazée. Toutefois, cette concentration moyenne est moindre que celle rencontrée pour les essais avec la solution contaminée seulement en TNT. Il est cependant à noter que ce phénomène ne se présente pas chez le RDX. Un bilan de masse a été effectué sur les trois colonnes de cet essai et indique un pourcentage de récupération moyen du TNT de 80,7 % et de 87 % en RDX. Ce pourcentage en TNT est significativement bas et ne peut être expliqué que par le fait qu'il reste une concentration résiduelle de TNT à l'intérieur des trois colonnes lors de l'arrêt des essais et qu'en moyenne, cinq échantillons par colonne contenaient des concentrations en TNT plus basses que la limite de quantification. Pour ce qui est du RDX, en moyenne 26 échantillons récupérés par colonnes contenaient des concentrations se situant sous la limite de quantification. Ces échantillons contenaient possiblement le 13 % de la masse manquante.

Le Tableau F.1 exhibe la dispersivité ainsi que la dispersion longitudinale calculée pour chacune des colonnes lorsqu'on emploie l'équation analytique d'Ogata-Banks (Équation 5.4) pour exprimer les données expérimentales allouées à la Composition B.

5.7.3 XRT

Les Figures F.10 à F.15 illustrent les fronts d'arrivées du traceur (Br^-), du TNT et du RDX contenu dans la solution d'injection contaminée en XRT (~23 ppm en TNT, 0,41 ppm en RDX et 5 ppm en Br^-) et circulant dans trois colonnes de sol d'Arnhem. Tout comme la solution contaminée par de la Composition B, le TNT et le RDX compris dans la solution contaminée en XRT n'exercent aucun retard. Cette constatation provient du fait que la demie concentration relative maximale quittant la colonne se situe près de 1 VP et ce, pour les deux contaminants. Une comparaison des courbes de fuites des contaminants avec celle du Br^- suggère également aucun retard. Aucune perte de masse provoquée par la formation de produits de dégradation n'est enregistrée par les calculs d'aires sous les courbes de fuite du TNT et RDX. Les analyses effectuées par HPLC soutiennent cette affirmation, car aucun produit secondaire n'a été quantifié. Une partition du TNT avec le sol d'Arnhem est cependant possible à long terme puisque les concentrations retrouvées lors du lessivage avec l'eau déminéralisée et dégazée s'estompent moins rapidement que celles du Br^- (effet de «*tailing*»). En effet, une concentration en TNT est toujours présente à l'intérieur des trois colonnes lors de l'arrêt des essais (~ 0,47 ppm) et ce, même après un lavage de plus de 4 volume des pores. Cette concentration résiduelle et le fait qu'en moyenne sept échantillons analysés pour leurs contenus en TNT possédaient des concentrations se situant sous la limite de quantification expliquent un taux de récupération en TNT en moyenne de 82 %. Pour ce qui est du RDX, 26 analyses en moyenne par colonne n'ont pas fait partie du bilan de masse puisque leurs concentrations se situaient également sous la limite de quantification. Par conséquent, 88 % du RDX en moyenne à été récupéré. Ces deux pourcentages sont très similaires à ceux calculés dans le cas de la Composition B suggérant que l'apport en TPEE à base de PAG dans le XRT n'influence pas la récupération des contaminants.

Le Tableau F.1 exhibe la dispersivité ainsi que la dispersion longitudinale calculée pour chacune des colonnes lorsqu'on emploie l'équation analytique d'Ogata-Banks (Équation 5.4) pour exprimer les données expérimentales allouées au XRT.

5.7.4 Octol

Les fronts d'arrivées du traceur (Br^-), du TNT et du HMX contenu dans une solution contaminée en Octol (~ 23 ppm en TNT, ~ 3,5 ppm en HMX et de 4,5 ppm en Br^-) sont présentés aux Figures F.16 à F.21. Ces figures n'arborent aucun retard de la part du TNT et du HMX si l'on observe la demie concentration relative maximale quittant la colonne. De plus, si l'on compare les fronts d'arrivées du TNT et du HMX avec le traceur conservatif, aucun retard par rapport à ce dernier ne semble être mis en évidence. Un calcul de l'aire sous les courbes de fuite exhibés aux Figures 5.16 à 5.21 suggère, encore une fois, qu'aucun produit de dégradation n'est apparu durant ces essais et ce, même si ces figures exposent une légère perte de masse à la 21^{ème} heure. Rien n'indique les raisons de cette perte, présente autant chez le TNT que chez le HMX. De plus, aucune analyse par HPLC n'a quantifié de produits secondaires. Quoiqu'une partition du TNT avec le sol d'Arnhem soit possiblement présente à long terme en raison de son effet de «*tailing*» lors du lessivage, aucune partition n'est entrevue dans le cas du HMX. Il est à noter qu'après un lessivage de plus de 6 VP des colonnes de sol contaminées en XRT, deux des trois colonnes ne présentaient aucune concentration en TNT. Par contre, le bilan de masse établi ne suggère qu'un pourcentage de récupération de 64,2 % du TNT et de 68,7 % du HMX. La possibilité que les concentrations en TNT et en HMX des solutions mères aient été surestimées peut expliquer ces pertes de masse. Il y a également le fait qu'en moyenne sept échantillons analysés pour leurs contenue en TNT et 37 échantillons analysés pour leurs contenus en HMX n'ont pas fait partie des calculs alloués au bilan de masse puisque leurs concentrations se retrouvaient sous la limite de quantification établie par la méthode d'analyse HPLC (section 4.6).

Le Tableau F.1 exhibe la dispersivité ainsi que la dispersion longitudinale calculée pour chacune des colonnes lorsqu'on emploie l'équation analytique d'Ogata-Banks (Équation 5.4) pour exprimer les données expérimentales allouées à l'Octol.

5.7.5 GIM

Trois colonnes de sol d'Arnhem ont été contaminées par du TNT, du HMX et du Br⁻ provenant d'une solution de GIM (~ 23 ppm en TNT, ~ 0,7 ppm en HMX et ~ 6 ppm en Br⁻). Les fronts d'arrivées de ces composés sont illustrés aux Figures F.22 à F.27. D'après ces figures, aucun retard du TNT et du HMX ne survient et ce, selon la demie concentration relative maximale quittant la colonne et la comparaison des fronts d'arrivées des contaminants avec ceux du traceur conservatif (Br⁻). Encore une fois, aucun produit de dégradation n'a été quantifié par HPLC à l'intérieur des trois colonnes. Ceci reflète bien les calculs des aires sous les courbes, signifiant qu'aucun produit de dégradation n'est apparu durant les essais. L'obtention d'une symétrie des fronts d'arrivées et de départs du HMX permet d'affirmer que le HMX ne partitionne pas dans le sol d'Arnhem dans les présentes conditions d'essais. Par contre, un effet de «*tailing*», où les concentrations en TNT retrouvées à la sortie des colonnes lors du lessivage avec de l'eau déminéralisée et dégazée se sont atténuées beaucoup plus lentement que celles du Br⁻, évoque une possible partition avec le sol d'Arnhem à long terme. Une concentration moyenne de 0,9 ppm en TNT est toujours retrouvée à l'intérieur des trois colonnes de sol et ce, même après un lessivage de plus de 6 VP. Cette concentration résiduelle peut aider à expliquer le manque de 37 % de la masse en TNT en moyenne lors de ces essais avec le GIM. Il y a également le fait qu'en moyenne sept échantillons par colonne de sol n'ont pas été insérés dans les calculs du bilan de masse puisque leurs concentrations en TNT se situaient sous la limite de quantification de la méthode HPLC. Dans le cas du HMX, 68,4 % en moyenne a été récupéré. Les masses manquantes proviennent possiblement des quarante échantillons n'ayant pas obtenus des concentrations supérieures à la limite de quantification permise par la méthode d'analyse. Il se peut aussi que les concentrations analysées chez les solutions mères se soient avérées plus concentrées que ce quelles pouvaient être. Il est intéressant de mentionner que les deux pourcentages de

récupérations ici calculés sont similaires à ceux inventoriés dans le cas de l'Octol. Ce constat permet d'affirmer que la présence du TPEE à base de PAG dans le GIM n'affecte pas la récupération des contaminants.

Le Tableau F.1 exhibe la dispersivité ainsi que la dispersion longitudinale calculée pour chacune des colonnes lorsqu'on emploie l'équation analytique d'Ogata-Banks (Équation 5.4) pour exprimer les données expérimentales allouées à l'Octol.

5.8 Discussion des essais en colonne de sol saturée en eau

Une comparaison de l'ensemble des figures représentant la moyenne des courbes de fuites provenant de la mobilité du TNT compris dans chacune des formulations énergétiques dissoutes dans de l'eau déminéralisé est présentée à la Figure 5.8.1. D'après cette figure, les fronts d'arrivées du contaminant compris dans chacune des formulations ne montrent aucun retard permettant d'affirmer que la présence du TPEE dans les formulations de XRT et de GIM ne freine pas la migration du TNT dans les colonnes de sol d'Arnhem saturées en eau. La progression de la décontamination en TNT dans les colonnes lors du lessivage avec de l'eau déminéralisée et dégazée souligne le fait qu'une réponse à ce changement est plus rapide selon l'ordre suivante : TNT > GIM > XRT > Composition B > Octol.

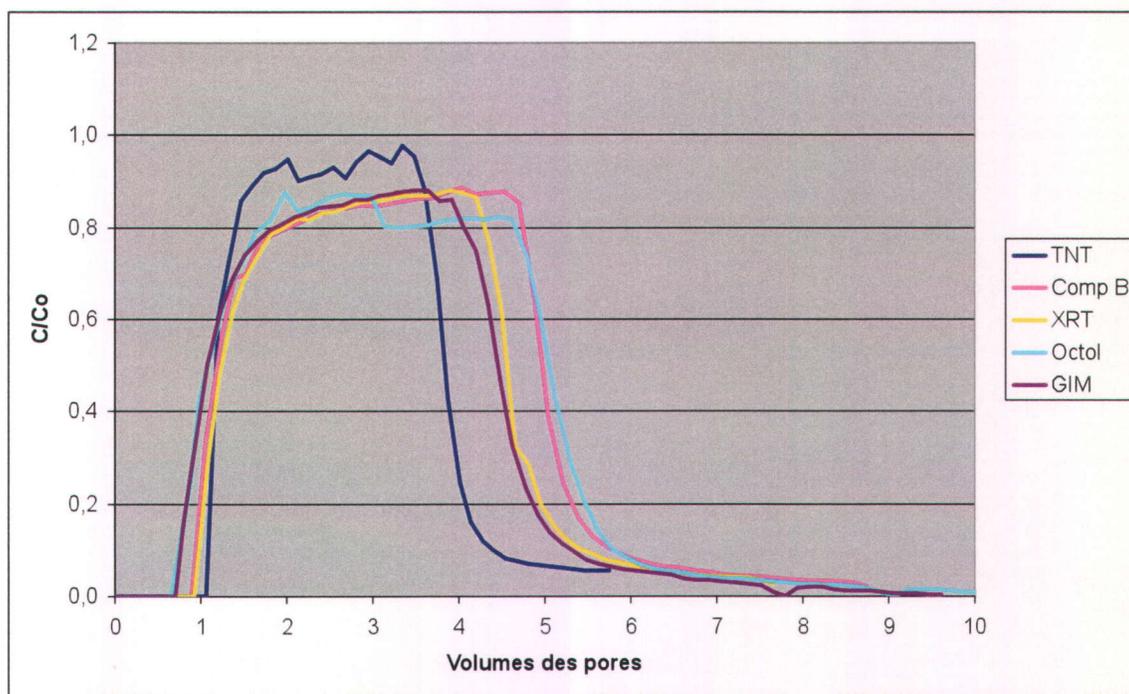


Figure 5.8.1. Comparaison des courbes de fuites du TNT compris dans les formulations énergétiques à l'étude dissoutes dans l'eau à 10°C

La comparaison des courbes de fuites du RDX présent dans les formulations dissoutes de Composition B et de XRT lors des essais en colonne de sol montrent que, d'un point de

vue d'ensemble, l'apport du TPEE à base de PAG dans la formulation de XRT ne ralentit pas la mobilité du RDX. La Figure 5.8.2 expose cette affirmation en démontrant que les fronts d'arrivées du contaminant présent dans les formulations n'ont sensiblement aucun retard. De plus, l'erreur attribuée sur le positionnement (V/V_0) et la concentration relative (C/C_0) du front du bromure par rapport à celui des composés étudiés fait en sorte qu'il n'y a pas de différence significative entre ces deux fronts; par le fait même, le retard est nul. La réponse du RDX au lessivage des colonnes de sol avec de l'eau déminéralisée et dégazée est cependant inconstante. Dans les deux cas, deux essais sur trois répondent de façon similaire au lessivage. L'affichage des erreurs relatives en x et en y sur chacune des données expérimentales permet d'affirmer qu'aucun phénomène n'est ici présent. L'ajout du TPEE à base de PAG dans la formulation de XRT ne semble donc pas avoir d'effet sur le transport du RDX comparativement à celle de la Composition B.

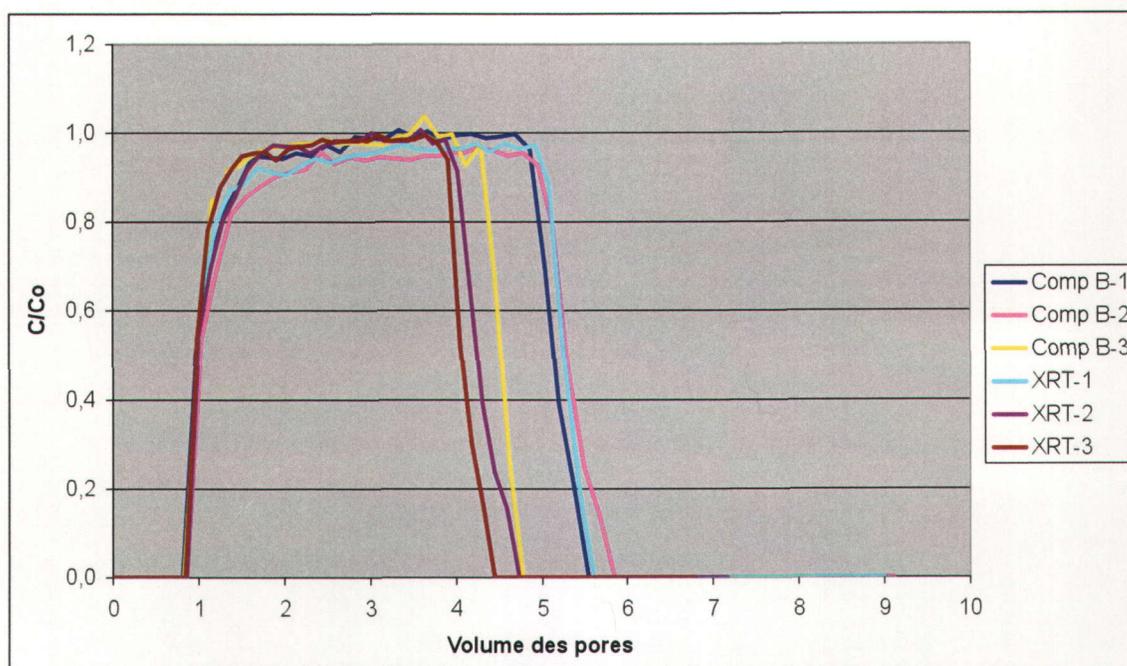


Figure 5.8.2. Comparaison des courbes de fuites du RDX comprises dans les formulations énergétiques à l'étude dissoutes dans l'eau à 10°C

La comparaison de la mobilité du HMX compris dans les solutions contaminées en Octol et en GIM ayant été injectées à l'intérieur des colonnes de sol est présenté à la Figure

5.8.3. Cette figure démontre aucun retard de la part du HMX compris dans les formulations énergétiques lors de l'arrivée du front d'injection. Cependant, sa réponse face au lessivage des colonnes de sol avec de l'eau déminéralisée et dégazée est irrégulière; tout comme dans le cas du RDX. En effet, deux essais sur trois avec la même formulation énergétique répondent de façon similaire au lessivage. Toutefois, l'ajout des erreurs relatives en x et en y sur chacune des données expérimentales démontre que l'Octol et le GIM réagissent de façon similaire. L'ajout du TPEE à base de PAG dans la formulation de GIM ne semble pas avoir d'effet sur le transport du HMX comparativement à celle d'Octol.

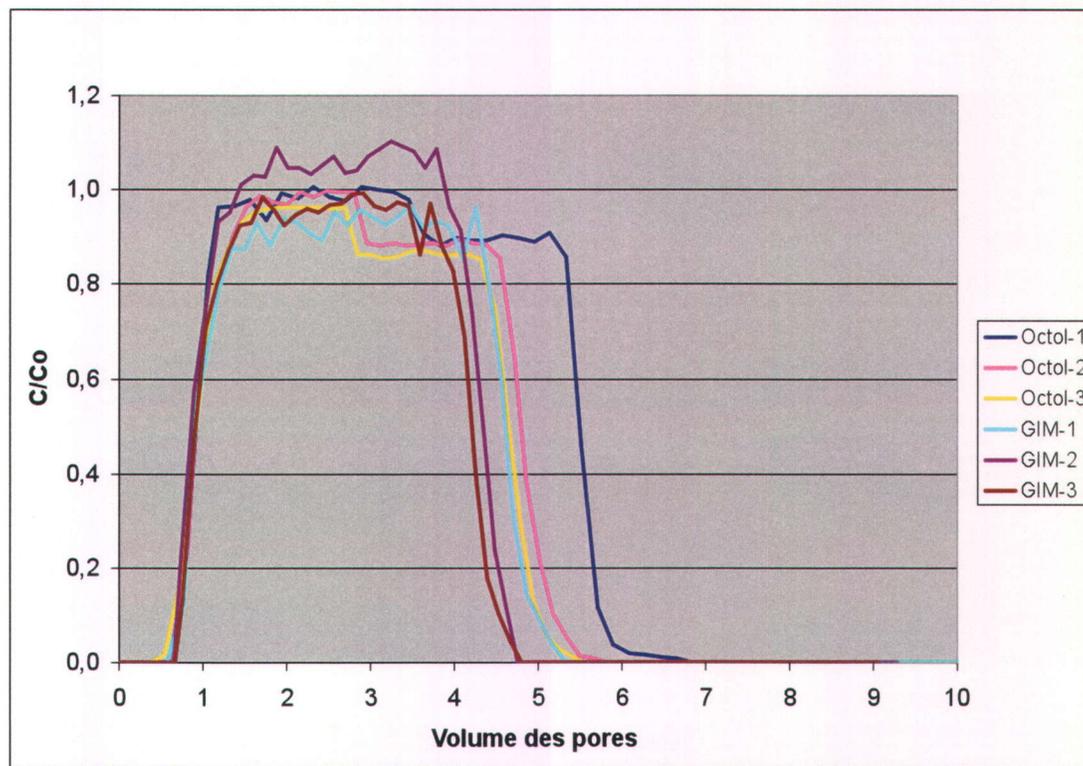


Figure 5.8.3. Comparaison des courbes de fuites du HMX compris dans les formulations énergétiques à l'étude dissoutes dans l'eau à 10°C

Malheureusement, aucune méthode n'a été établie jusqu'à présent permettant la détection et la quantification du TPEE à base de PAG dans les solutions contaminées. Par conséquent, rien ne peut confirmer la présence de ce polymère à l'intérieur des solutions de XRT et de GIM injectées dans les colonnes lors des présents essais. Cependant, des essais de dissolution en conditions dynamiques avec les masses de TPEE dans l'eau (section 5.3) confirment que le TPEE se dissout dans l'eau. Par conséquent, les résultats des essais en colonne de sol saturée en eau permettent d'affirmer que l'apport en TPEE dans les formulations énergétique ne semble pas avoir d'effet sur le transport des contaminants. Des essais goutte à goutte sur des échantillons des présentes formulations à l'étude devraient être réalisés afin de supporter ces dires.

5.9 Résultats sur les changements morphologiques des échantillons sous forme de pastilles

Des changements morphologiques perçus sur la surface des pastilles des formulations énergétiques de TNT, de Composition B, de XRT, d'Octol et de GIM lors des essais de dissolution en conditions statiques, de dissolution en conditions dynamiques et d'exposition dans l'environnement ont été constatés à l'aide d'un stéréomicroscope SZ61-Tr, de la compagnie Olympus. Les photos des pastilles après les essais ont été prises aux dates suivantes :

- Essais de dissolution en conditions statiques : le 16 novembre 2007
- Essais de dissolution en conditions dynamiques : le 2 juin 2008
- Exposition dans l'environnement : le 26 juin 2008

Une description des changements morphologiques subis par chacune des formulations énergétiques lors des essais est décrite aux paragraphes suivants. L'intégration des changements morphologiques perçus après les essais de dissolution avec le thermoplastique élastomère énergétique à base de polyazoture de glycidyle fait aussi partie de cette section.

5.9.1 TPEE à base de PAG

Les essais de dissolution en conditions dynamiques du TPEE à base de PAG ont été réalisés afin d'observer sa solubilité et son changement morphologique. La Figure 5.9.1 montre l'apparence des échantillons après deux différents essais. L'échantillon situé en haut de la figure représente le TPEE à l'origine. Celui situé à gauche de la figure est l'échantillon après l'essai de dissolution réalisé à 150 rpm pendant 28 jours où il a été placé à l'intérieur d'une bouteille de verre ambré contenant 500 mL d'eau déminéralisée. L'échantillon situé à droite de la figure a été recueilli après l'essai de dissolution réalisé à 150 rpm pendant 28 jours où il a été placé à l'intérieur d'une bouteille de verre transparent. La Figure 5.9.1 illustre bien que lorsque le TPEE à base de PAG est submergé dans l'eau, il gonfle et se décolore. Cet effet est davantage remarquable lorsque le TPEE est exposé aux rayons UV (côté droit de la figure). La matrice polymérique gonfle en milieu aqueux via possiblement la formation de liens hydrogènes et les rayons UV semblent augmenter ce phénomène ou contribuer à une potentielle dégradation de celle-ci. De plus amples recherches à ce sujet seraient nécessaires pour mieux comprendre les modifications subies par la matrice.



Figure 5.9.1. Physionomie des échantillons de TPEE à base de PAG (Haut) original; Bas) après 28 jours d'agitation dans 500 ml d'eau à 150 rpm dans une bouteille en verre ambré (gauche) et une bouteille claire (droite)

5.9.2 TNT

5.9.2.1 Essais de dissolution en conditions statiques

La Figure 5.9.2 présente l'aspect physique des pastilles de TNT après avoir été soumises à des essais de dissolution en conditions statiques à 8, 15 et 20°C. Le terme «côté exposé» s'applique au côté des pastilles faisant face à l'eau et non au verre de la bouteille. Les échantillons ont tous subi une décoloration (couleur orangée virant au blanc) comparativement à la pastille n'ayant fait partie d'aucun essai (haut, à gauche). L'intensité du changement de couleur croît avec l'augmentation de la température des essais. Cette dernière constatation n'est pas perceptible sur la Figure 5.9.2 mais elle est bien réelle et ce, sur les deux côtés des pastilles. La présence de crevasses encore une fois mal perceptible dans la photo (représentant la dissolution en conditions statiques du TNT dans l'eau) est notable. Ces crevasses sont de plus en plus nombreuses avec l'augmentation de la température d'essais et vont de pair avec une plus grande quantité de TNT dissout.



Figure 5.9.2. Physionomie du côté exposé à l'eau des échantillons de TNT sous forme de pastille après les essais de dissolution en conditions statiques

5.9.2.2 Essais de dissolution en conditions dynamiqués

Les pastilles de TNT qui ont été soumises aux essais de dissolution en conditions dynamiques à 8°C et 20°C comportent des changements morphologiques aux niveaux de leurs couleurs et de leurs surfaces (Figure 5.9.3). En effet, un blanchissement est observable et ce, plus intensément avec les échantillons ayant été soumis aux essais à 20°C. Tout comme les essais de dissolution en conditions statiques, la présence de crevasses est aussi notable et ce, davantage avec une augmentation de la température d'essais. Toutefois, ces observations sont moins prononcées du côté des pastilles faisant face au verre de leurs bouteilles respectives. Ces deux changements morphologiques sont en accord avec les bilans de masse effectués sur chacun des échantillons sous forme de pastilles lors des essais de dissolution en conditions dynamiques. En effet, ces bilans confirment que plus la température d'essai augmente, plus le TNT se dissout dans l'eau, plus les pastilles blanchissent et se crevasent.

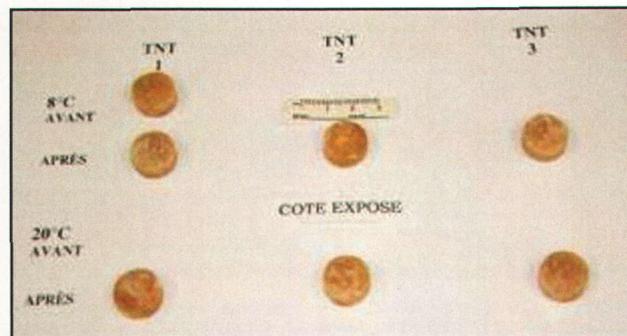


Figure 5.9.3. *Physionomie du côté exposé à l'eau des échantillons de TNT sous forme de pastille après les essais de dissolution en conditions dynamiques*

5.9.2.3 Exposition dans l'environnement

Les pastilles de TNT soumises aux précipitations extérieures ont changé considérablement d'aspect. Les surfaces exposées à l'environnement sont remarquablement plus colorées (rouge foncé/brun) (Figure 5.9.5) que celles faisant face aux Büchner (orange /rouge) (Figure 5.9.4) et, dans les deux cas, plus colorées qu'à l'origine. Le changement de couleurs est aussi plus prononcé dans les pastilles de TNT

que dans les autres formulations énergétiques à l'essai. Ce phénomène a été également observé par Taylor *et al.* (2009). Tel que mentionné à la section 5.6, Taylor *et al.* (2009) affirment que l'exposition du TNT aux conditions environnementales produit deux composés colorés rouges, polaires, très acides et qui sont solubles dans l'eau. Les crevasses présentes sur le côté exposé à l'environnement sont beaucoup plus profondes que celles retrouvées pour les essais de dissolution en conditions statiques et dynamiques et ce, peu importe la température d'essai (Figure 5.9.6a et b). Les bilans de masse exécutés sur chacun des échantillons lors des essais à l'extérieur démontrent une perte de masse de TNT possiblement reliée à la transformation du TNT en produits non quantifiés par la méthode EPA 8330B. Par conséquent, la présence accrue de crevasses chez les échantillons de TNT exposés à l'environnement comparativement à celles retrouvées par les essais en laboratoire (dissolution en conditions statiques et dynamiques) ne peut être reliée au phénomène de dissolution du TNT car des phénomènes de phototransformations entrent en jeu. Cependant, les crevasses présentes accentuent la surface d'exposition du TNT face aux conditions environnementales, augmentant ainsi la possibilité de dissolution du TNT.

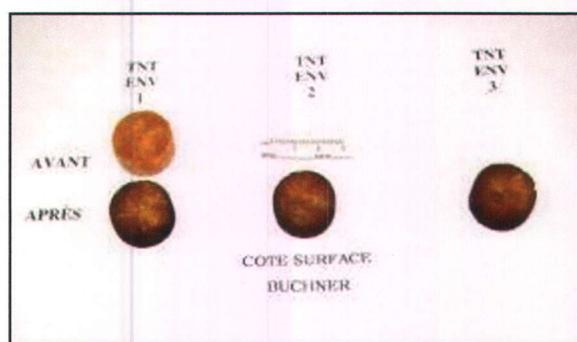


Figure 5.9.4. Physionomie des échantillons de TNT sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement (surfaces exposées aux Büchner)

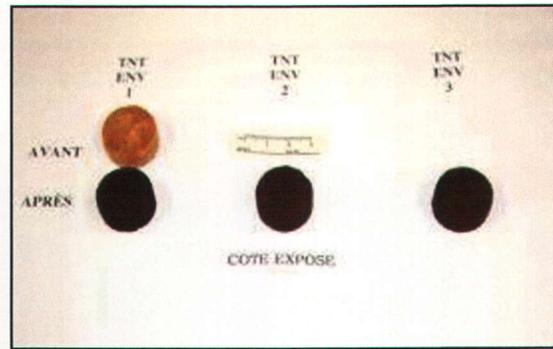


Figure 5.9.5. Physionomie des échantillons de TNT sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement (surfaces exposées à l'extérieur)

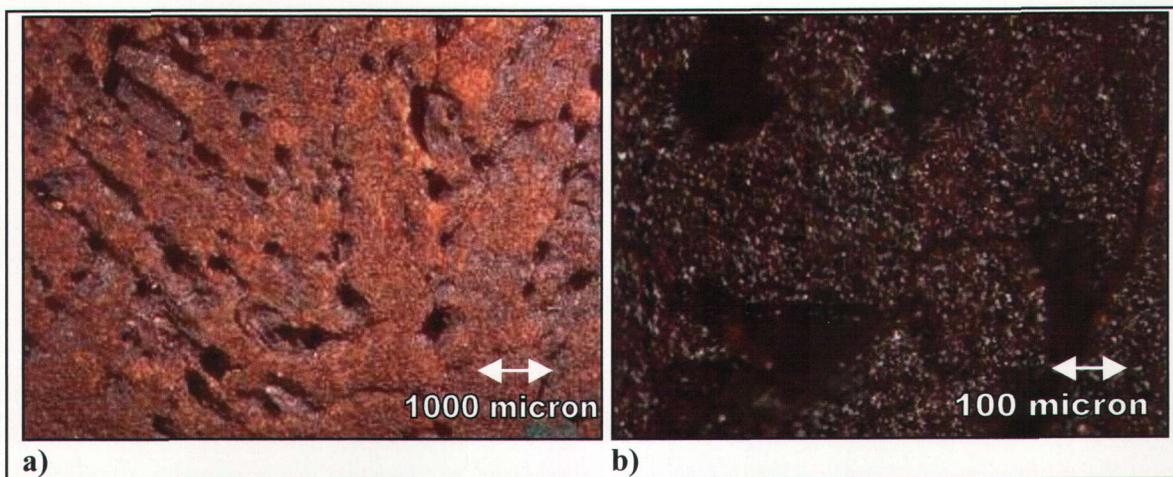


Figure 5.9.6. Physionomie des échantillons de TNT sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement
 a) vue d'ensemble (échelle 1 cm : 1000 microns); b) vue rapprochée (échelle 1 cm : 100 microns)

5.9.3 Composition B

5.9.3.1 Essais de dissolution en conditions statiques

Les pastilles de Composition B qui ont été soumises à des essais de dissolution en conditions statiques à 8, 15 et 20°C présentent une certaine décoloration avec apparition de crevasses. L'intensité de la décoloration et des irrégularités augmentent avec l'élévation de la température des essais et ce, pour les deux côtés de chacune des pastilles. Cependant, les crevasses (irrégularités) sont plus marquées du côté exposé à

l'eau que du côté exposé au verre de la bouteille. En effet, ce dernier semble toujours lisse après les essais aux trois températures. La décoloration et la présence d'irrégularités sont moins considérables que dans le cas des pastilles de TNT soumises au même type d'essai. Cette dernière remarque s'avère contradictoire avec les bilans de masse calculés pour ces essais. D'après le Tableau 5.3, les pastilles de Composition B se seraient davantage dissoutes que celles de TNT, ce qui aurait porté à croire que les changements morphologiques auraient été plus marqués. Une explication possible serait que la présence de nitramine moins soluble « protège » le TNT contre la dissolution et diminue en même temps le nombre d'irrégularités. La densité initiale de la formulation de Composition B est aussi supérieure à celle du TNT, ce qui peut aussi jouer un rôle.

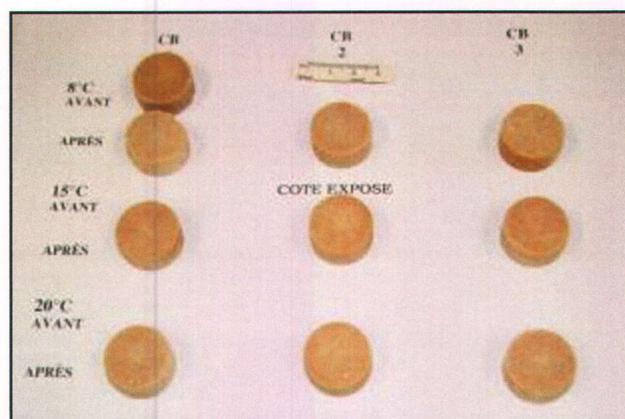


Figure 5.9.7. Physionomie des échantillons de Composition B sous forme de pastille après les essais de dissolution en conditions statiques

5.9.3.2 Essais de dissolution en conditions dynamiques

Une décoloration ainsi que la présence d'irrégularités sont deux transformations morphologiques les plus perceptibles sur la surface des pastilles de Composition B ayant subi les essais de dissolution en conditions dynamiques à 8°C et 20°C (Figure 5.9.8). Ces changements sont plus prononcés à 20°C qu'à 8°C et ce, pour les deux côtés des pastilles. De plus, le côté des pastilles faisant face à la surface de verre de la bouteille comporte moins de changements que le côté exposé à l'eau (surface plus lisse et moins décolorée) si on les compare à la pastille originale et ce, peu importe la température d'essais. La présence plus marquée d'irrégularités chez les pastilles à 20°C est en accord avec les

bilans (Tableau 5.8, section 5.4) puisque la masse totale de ME dissoute est plus grande chez les essais à 20°C qu'à 8°C. Tout comme dans le cas des essais de dissolution en conditions statiques, les changements morphologiques sont davantage perceptibles dans le cas du TNT que dans la Composition B. Encore ici, la présence de nitramine, moins soluble, « protège » vraisemblablement le TNT contre la dissolution et diminue le nombre d'irrégularités. La densité initiale de la formulation de Composition B est supérieure à celle du TNT ce qui peut aussi jouer un rôle.

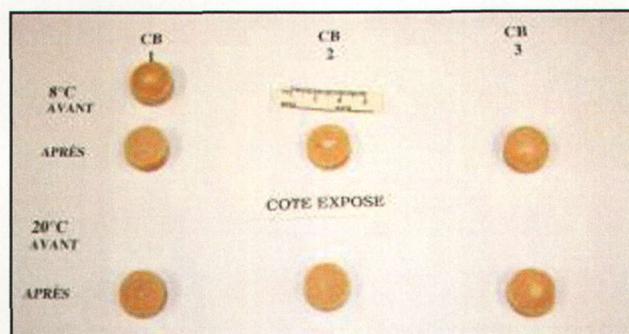


Figure 5.9.8. Physionomie des échantillons de Composition B sous forme de pastille après les essais de dissolution en conditions dynamiques

5.9.3.3 Exposition dans l'environnement

L'aspect physique des pastilles de Composition B soumises aux précipitations extérieures est indubitablement changé. La surface des pastilles exposée à l'environnement (Figure 5.9.10) est définitivement plus colorée (mélanges hétérogène de couleurs orange et brun) que celle exposée face au Büchner (mélange homogène de couleurs orange et brun) (Figure 5.9.9) et que celle des essais de dissolution en conditions statiques et dynamiques. La présence d'irrégularités sur le côté des pastilles exposé à l'environnement est semblable à celle perçue lors des essais de dissolution en conditions statiques et dynamiques aux températures respectives. Néanmoins, le côté exposé au Büchner est beaucoup plus lisse que celui exposé à l'environnement. Cependant, il est beaucoup plus irrégulier que dans le cas des essais de dissolution en conditions statiques et dynamiques.

La Figure 5.9.11a illustre le mélange uniforme de la Composition B où la matrice de TNT s'est assombrie (orange foncé) comparativement à celle d'origine. De plus, chaque échantillon de Composition B est moins endommagé que la matrice des échantillons de TNT pur exposée aux mêmes conditions (Figure 5.9.6). Il est également possible d'observer des agglomérations de nitramines sur la surface des pastilles (une agglomération est démontrée par la flèche à la Figure 5.9.11). Une image rapprochée de la surface d'une pastille (Figure 5.9.11b) permet de confirmer la dissolution du TNT par l'exposition des cristaux de nitramines. Ces cristaux, moins solubles que le TNT, freinent la dissolution de la Composition B. Par contre, les bilans de masse établis (Tableau 5.16, section 5.5) démontrent que la Composition B s'est dissoute en plus grande partie que les pastilles composées uniquement de TNT. Une explication serait que le fait que la matrice de la Composition B (le TNT) se dissout plus rapidement que les cristaux de RDX, engendrant ainsi le détachement de ces cristaux de RDX de la matrice. La surface d'exposition de la pastille et des cristaux de RDX est alors augmentée; facilitant ainsi leurs solubilisations lors d'intempéries. Il est à souligner que ce même phénomène s'est produit lors des essais réalisés par Taylor *et al.* (2009).

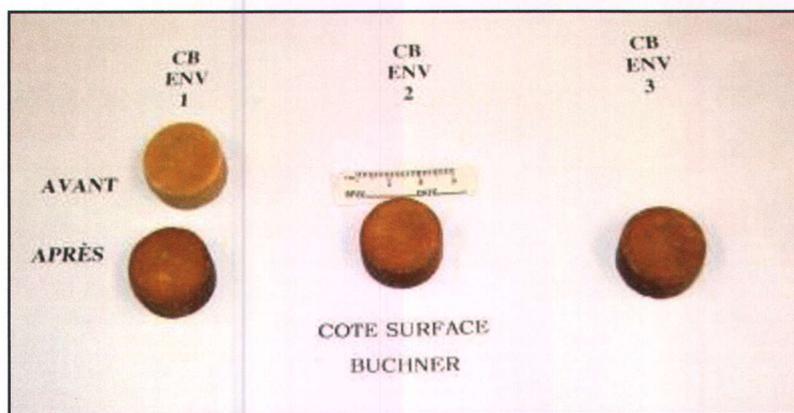


Figure 5.9.9. Physionomie des échantillons de Composition B sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement (surfaces exposées aux Büchner)

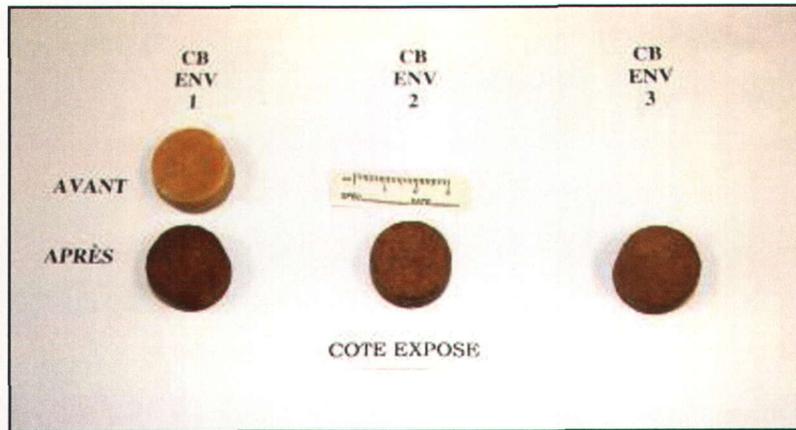


Figure 5.9.10. *Physionomie des échantillons de Composition B sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement (surfaces exposées à l'extérieur)*

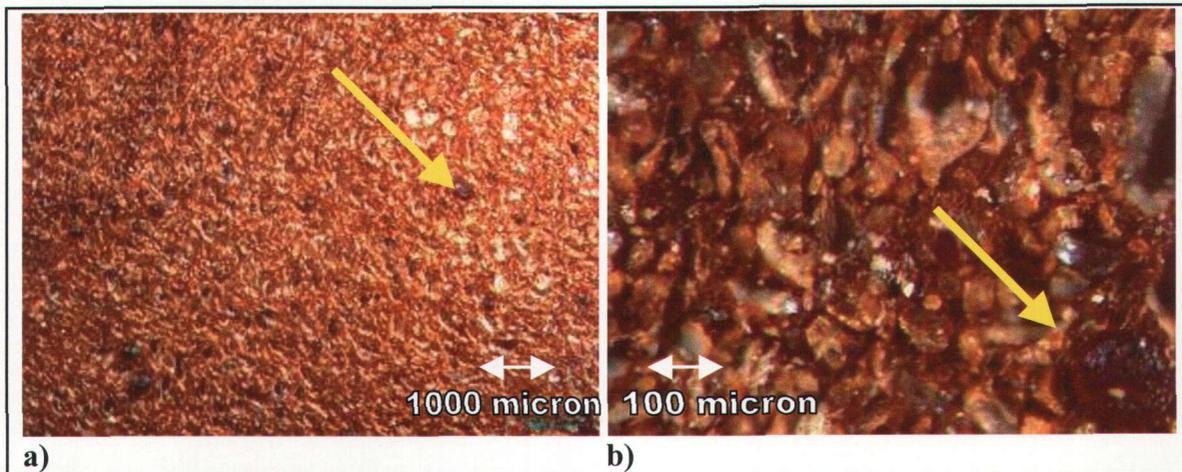


Figure 5.9.11. *Physionomie des échantillons de Composition B sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement*
a) vue d'ensemble (1 cm : 1000 microns); b) vue rapprochée (1 cm : 100 microns)

5.9.4 XRT

5.9.4.1 Essais de dissolution en conditions statiques

La Figure 5.9.12 affiche les pastilles ayant fait partie des essais de dissolution en conditions statiques à 8, 15 et 20°C. Une faible décoloration est notable comparativement à la pastille d'origine, mais l'intensité de la décoloration n'est cependant pas plus grande chez les pastilles ayant fait partie des essais à 20°C. Cette décoloration est également moins distinctive que dans le cas de la Composition B. Un phénomène d'exsudation du TNT (recristallisation du TNT) est visible dans les Figures 5.9.13a et b. Cette manifestation n'a pas été remarquée chez les échantillons de Composition B. Par conséquent, il peut y avoir une relation avec la présence du TPEE à base de PAG dans le XRT. Tel que discuté dans la section 5.9.1, le TPEE gonfle lorsqu'il est submergé dans l'eau. Cette réaction semble être provoquée par la relaxation des liens physico-chimique du thermoplastique. Par conséquent, les pastilles de XRT peuvent également se décontracter lorsqu'elles sont placées dans l'eau, permettant ainsi la possible exsudation du TNT. Il est à noter que ce phénomène persiste avec une élévation de la température d'essai. Une présence d'irrégularité (creux) est également visible sur la surface des pastilles exposées face à l'eau et aux trois températures, mais moindre que chez les échantillons de Composition B. Le nombre de ces crevasses croît avec l'augmentation de la température. Cependant, le côté des pastilles exposé face au verre de la bouteille est resté lisse et ce, peu importe la température d'essai. Les bilans de masse calculés pour chacune des pastilles de XRT (Tableau 5.3, section 5.2) semblent en accord avec les changements morphologiques. La masse de XRT dissoute est moindre que celle de la Composition B. La présence de TPEE à base de PAG dans le XRT ralentit donc la dissolution en conditions statiques du mélange énergétique dans l'eau en protégeant les surfaces.

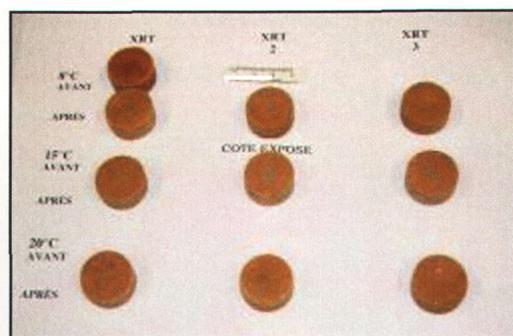


Figure 5.9.12. Physionomie des échantillons de XRT sous forme de pastille après les essais de dissolution en conditions statiques

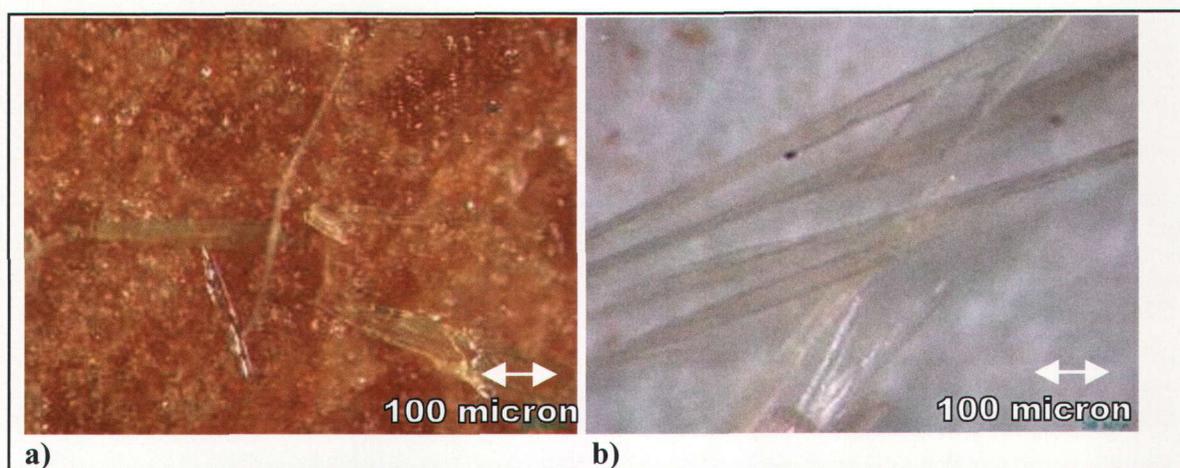


Figure 5.9.13. Physionomie des échantillons de XRT sous forme de pastille après les essais de dissolution en conditions statiques (échelle 1 cm : 100 microns)
a) surface d'une pastille de XRT; b) vue de l'exsudation

5.9.4.2 Essais de dissolution en conditions dynamiques

Les pastilles de XRT soumises à des essais de dissolution en conditions dynamiques à 8°C et 20°C comportent peu de changements morphologiques : une faible décoloration de l'ensemble des pastilles comparativement à celles d'origine (aucun changement d'intensité en relation avec une élévation de la température d'essai) est moins significative que la décoloration perçue chez les pastilles de Composition B (Figure 5.9.14). Le phénomène d'exsudation n'est cependant pas visible dans ce cas-ci. L'agitation des échantillons lors des essais de dissolution en conditions dynamiques peut avoir provoqué un polissage des surfaces comparativement aux essais de dissolution en conditions statiques (sans agitation). Une augmentation de la température d'essai

engendre une augmentation de la présence d'irrégularités sur la surface des pastilles exposée à l'eau. Toutefois, le côté des pastilles exposé au verre des bouteilles comporte moins d'irrégularités que celui exposé à l'eau lorsque comparé aux pastilles d'origine et ce, peu importe la température d'essai. L'augmentation d'irrégularités sur un échantillon augmente sa surface spécifique, engendrant ainsi une élévation de la dissolution des ME présents dans le mélange énergétique. Les bilans de masse recensés pour le XRT (Tableau 5.8, section 5.4) concordent avec les présentes observations : une plus grande masse de XRT a été dissoute à 20°C qu'à 8°C. De plus, cette masse dissoute s'avère inférieur à celle de la Composition B. La présence du TPEE à base de PAG aide donc à protéger la surface des échantillons.

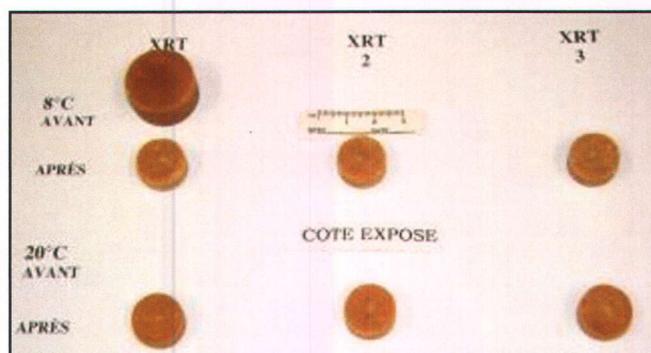


Figure 5.9.14. Physionomie des échantillons de XRT sous forme de pastille après les essais de dissolution en conditions dynamiques

5.9.4.3 Exposition dans l'environnement

Les pastilles de XRT soumises aux précipitations extérieures ont considérablement changé d'aspect physique. La surface exposée à l'environnement (Figure 5.9.16) est largement plus décolorée (passant de ton orangé à brun) que celle exposée face au Büchner (passant de ton orangé à rouge foncé) (Figure 5.9.15) et, par conséquent, plus colorée que celle d'origine et celle soumise aux essais de dissolution en conditions statiques et dynamiques. Les images rapprochées de la surface d'une pastille de XRT (Figure 5.9.17 a et b) démontrent la présence d'agglomération de ME (représentée par une flèche jaune à la Figure 5.9.17a). Ces excroissances brunes foncées et molles au toucher ne sont visibles que sur les surfaces exposées à l'environnement. Il est également

possible de distinguer les différentes composantes du mélange énergétique par leurs couleurs. La Figure 5.9.17 b permet d'affirmer que la matrice du XRT (le TNT) se dissout plus rapidement que les autres ingrédients du mélange énergétique exposant ainsi davantage les cristaux des nitramines aux conditions extérieures. Cependant, il semble que le TPEE enrobant la formulation évite que ces cristaux tombent facilement de la surface des pastilles. Ainsi, la surface spécifique des pastilles n'est pas drastiquement augmentée par le détachement des cristaux de ME, limitant ainsi la surface d'exposition de la pastille de XRT aux intempéries. Ces arguments sont également soutenus par le fait que la surface des pastilles de XRT exposée à l'environnement est visiblement plus lisse que celle représentant la Composition B. Ces dernières observations sont en harmonie avec les bilans de masse calculés et présentés au Tableau 5.16 de la section 5.5. En effet, une plus grande masse de ME s'est dissoute chez les échantillons de Composition B comparativement à celle du XRT, suggérant alors que le TPEE à base de PAG protège la surface des pastilles face aux intempéries.

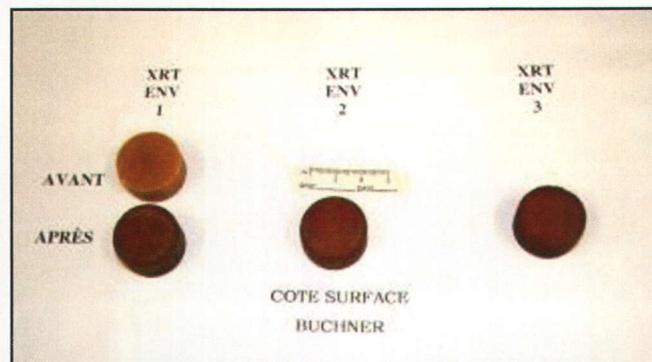


Figure 5.9.15. Physionomie des échantillons de XRT sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement (surfaces exposées aux Büchner)

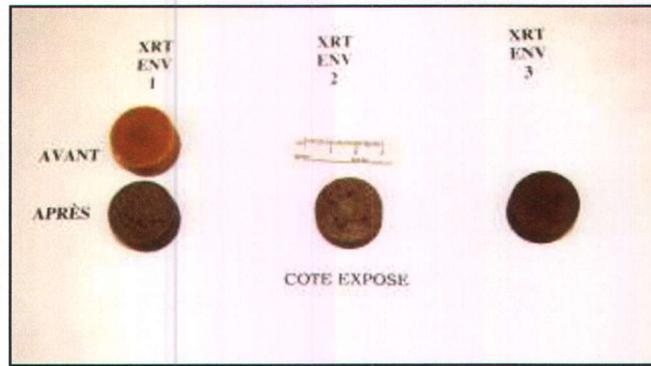


Figure 5.9.16. Physionomie des échantillons de XRT sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement (surfaces exposées à l'extérieur)

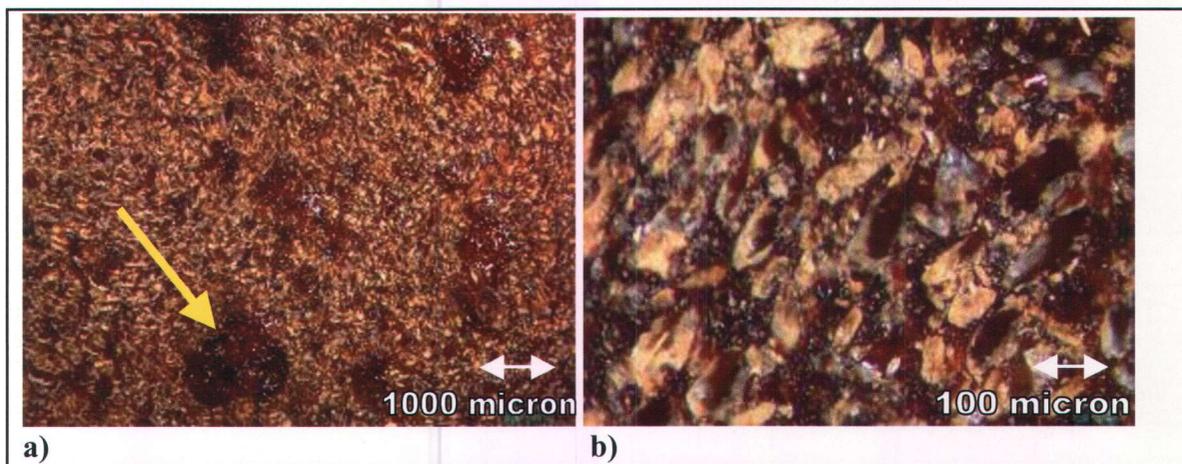


Figure 5.9.17. Physionomie des échantillons de XRT sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement
 a) vue d'ensemble (1 cm : 1000 microns); b) vue rapprochée (1 cm : 100 microns)

5.9.5 Octol

5.9.5.1 Essais de dissolution en conditions dynamiques

La morphologie des pastilles d'Octol soumises à des essais de dissolution en conditions dynamiques de 8°C et 20°C comporte certains changements mais plus ou moins visibles sur la Figure 5.9.18. Celle-ci démontre une certaine décoloration dont l'intensité est plus grande chez les échantillons des essais réalisés à 20°C. Ce que cette figure n'illustre pas, c'est la présence accrue de crevasses sur la surface exposée à l'eau des échantillons utilisés pour les essais à 20°C. Cette observation est soutenue par le Tableau 5.8, de la

section 5.4, exprimant les bilans de masse chiffrés pour chacun des échantillons. En effet, la masse totale dissoute des échantillons à 20°C est plus grande que pour celle à 8°C. Telle que mentionnée dans les sections précédentes : une augmentation de la surface spécifique de l'échantillon, provoquée par la formation de crevasses, accroît son potentiel à la dissolution. Le côté des pastilles exposé à la surface de la bouteille est sensiblement resté lisse et ce, également aux deux autres températures d'essais.



Figure 5.9.18. Physionomie des échantillons d'Octol sous forme de pastille après les essais de dissolution en conditions dynamiques

5.9.5.2 Exposition dans l'environnement

Les pastilles d'Octol soumises aux précipitations extérieures ont indéniablement l'aspect physique transformé (Figure 5.9.19 et 5.9.20). En effet, la surface exposée à l'environnement est grandement plus orangée que celle exposée face au Büchner (blanc/jaune) qui elle, est sensiblement demeurée de la même couleur que la pastille d'origine. Le HMX compris dans la formulation énergétique est facilement identifiable, puisqu'il est demeuré jaunâtre après 282 jours d'exposition aux conditions extérieures. Les Figures 5.9.21 a et b démontrent que le TNT (la matrice de la formulation) s'est dissous préférentiellement par comparaison au HMX, exposant ainsi davantage les cristaux de cette nitramine. Ces figures révèlent également que certains cristaux de HMX se sont détachés de la pastille (indiqué par une flèche jaune) augmentant ainsi la surface spécifique de celle-ci et son potentiel à la dissolution. Rappelons que le détachement de nitramine a également été constaté chez les échantillons de Composition B. Cependant, la

fréquence de ce détachement est plus grande chez les échantillons d'Octol. Cette observation est soutenue par les bilans de masse exécutés sur les échantillons (Tableau 5.16 de la section 5.5). En effet, l'Octol est la formulation énergétique qui a le plus perdu de masse au cours de son exposition à l'environnement possiblement en raison des détachements de cristaux. Cette perte de masse est causée par les conditions météorologiques, puisque les surfaces des pastilles faisant face au Büchner sont demeurées sensiblement lisses.

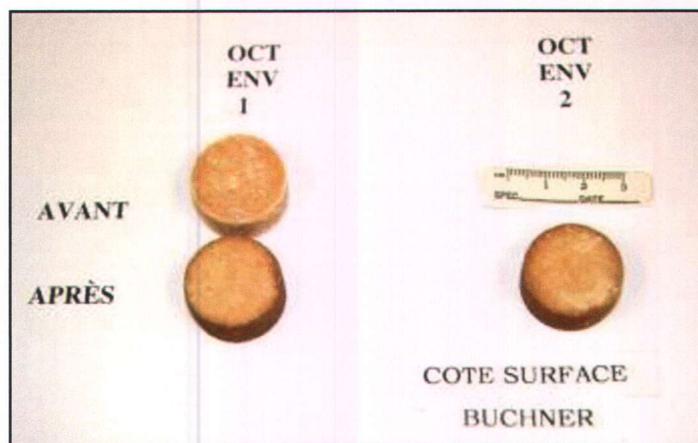


Figure 5.9.19. Physionomie des échantillons d'Octol sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement (surfaces exposées aux Büchner)



Figure 5.9.20. Physionomie des échantillons d'Octol sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement (surfaces exposées à l'extérieur)

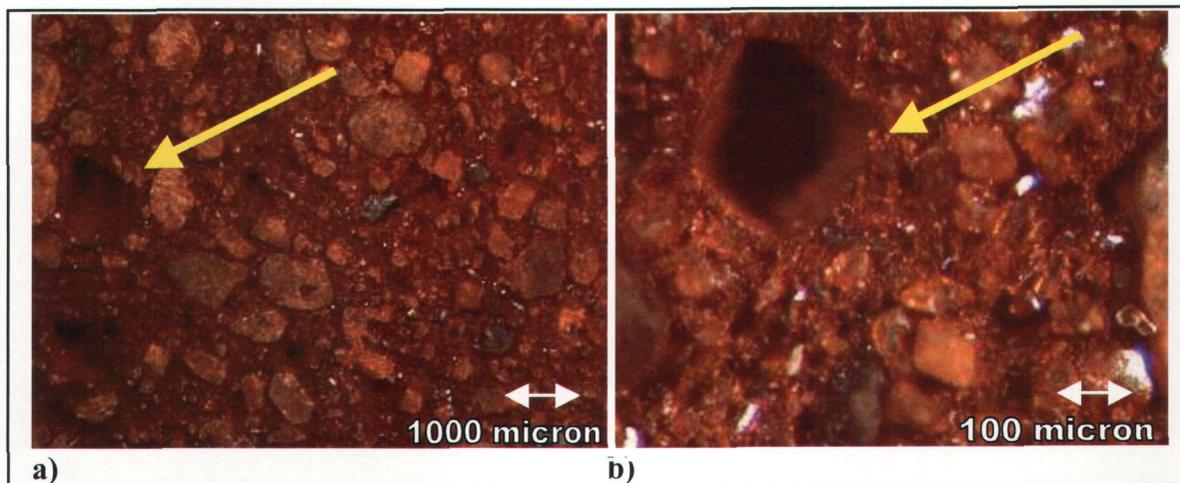


Figure 5.9.21. Physionomie des échantillons d'Octol sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement

a) vue d'ensemble (1 cm : 1000 microns); b) vue rapprochée (1 cm : 100 microns)

5.9.6 GIM

5.9.6.1 Essais de dissolution en conditions statiques

La Figure 5.9.22 représente les pastilles de GIM soumises à des essais de dissolution en conditions statiques de 8, 15 et 20°C. Très peu de changements morphologiques peuvent être constatés d'après l'analyse de cette figure. Une légère décoloration des échantillons, croissante avec une élévation de la température d'essai, peut être notée comparativement à la pastille d'origine. Cette décoloration n'est remarquable que sur les surfaces exposées à l'eau et non chez celles exposées face au verre des bouteilles. Très peu d'irrégularités (crevasses) sont également perceptibles et ce, plus fréquemment sur les surfaces exposées à l'eau. La présence d'irrégularités augmente avec l'accroissement de la température d'essais, mais toutefois, de manière très discrète. Ces constats reflètent bien les bilans de masse calculés pour chacun des échantillons (Tableau 5.3 de la section 5.2). En effet, la masse totale de GIM dissoute augmente avec la température d'essais. Contrairement aux observations faites pour le XRT, aucune exsudation n'est ici identifiable pour les essais de dissolution en conditions statiques avec le GIM.

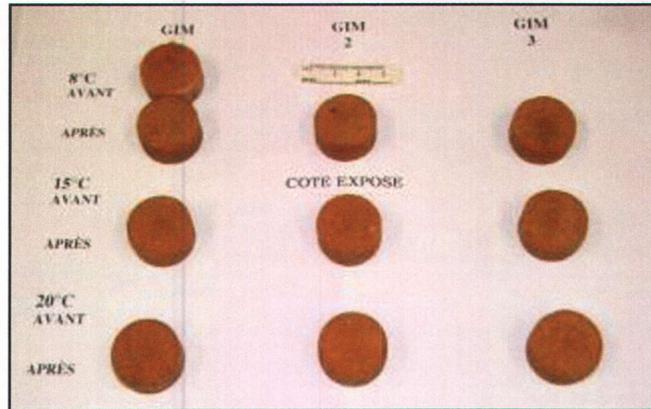


Figure 5.9.22. Physionomie des échantillons de GIM sous forme de pastille après les essais de dissolution en conditions statiques

5.9.6.2 Essais de dissolution en conditions dynamiques

Les pastilles de GIM qui ont été soumises aux essais de dissolution en conditions dynamiques à 8°C et 20°C ne semblent pas comporter de changement physique significative (Figure 5.9.23) comparativement à celles d'origine et ce, sur les deux faces des échantillons. Cependant, si l'on examine minutieusement chacune des surfaces, une très faible décoloration et présence d'irrégularités sont notables et ce, de façon légèrement plus distinctive avec une augmentation de la température d'essai. Les données du Tableau 5.8 de la section 5.4, indiquant une perte de masse plus grande de GIM avec une augmentation de la température d'essais, concordent avec les observations. Il est toutefois à souligner que la présence de TPEE à base de PAG dans le GIM n'aide pas à retenir la dissolution des ME lors de ces essais, puisque ce thermoplastique gonfle dans l'eau et expose d'autant les ME à l'eau (ne brimant pas le contacte eau/ME). Ceci explique pourquoi le GIM se dissout autant que l'Octol dans l'eau (Tableau 5.8) et ce, de façon comparable pour les deux températures d'essais.

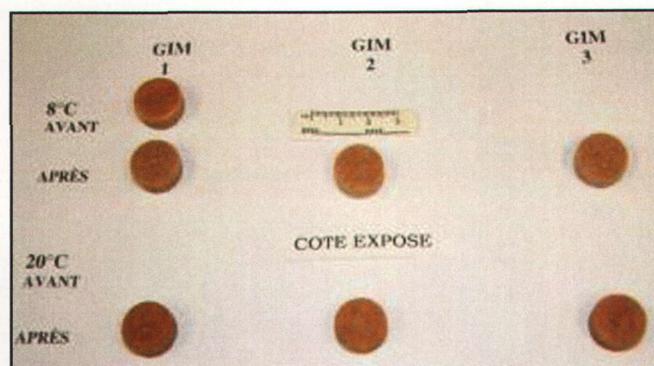


Figure 5.9.23. Physionomie des échantillons de GIM sous forme de pastille après les essais de dissolution en conditions dynamiques

5.9.6.3 Exposition dans l'environnement

La comparaison de la surface des échantillons avec celle d'origine est possible grâce aux Figures 5.9.24 et 5.9.25. Selon ces figures, la surface des pastilles exposée à l'environnement est considérablement plus décolorée (plus blanchâtre) que celle faisant face au Büchner et, par conséquent, plus colorée que celle d'origine et celle des essais de dissolution en conditions statiques et dynamiques. Les échantillons de GIM sont ceux ayant le plus décoloré de toutes les formulations énergétiques après leur exposition dans l'environnement (Figure 5.9.27). Les Figures 5.9.26a et b permettent d'identifier chacune des composantes du mélange énergétique, puisque leurs couleurs sont distinctives. Tout comme dans le cas du XRT, des excroissances brunes foncées et molles au toucher, représentant une agglomération de ME, sont perceptibles seulement sur les surfaces exposées à l'environnement. Cependant, les deux faces des pastilles de GIM sont considérablement plus régulières (lisses) que celles de la formulation d'Octol qui elle, ne contient aucun TPEE. Par conséquent, la présence de TPEE à base de PAG dans le GIM protège les surfaces des échantillons, freinant ainsi la dissolution de la formulation énergétique lors d'intempéries. Cette conclusion est également soutenue par le fait que la masse totale de GIM dissoute lors des essais à l'extérieur est huit fois moindre que celle de l'Octol (voir Tableau 5.16 à la section 5.5).

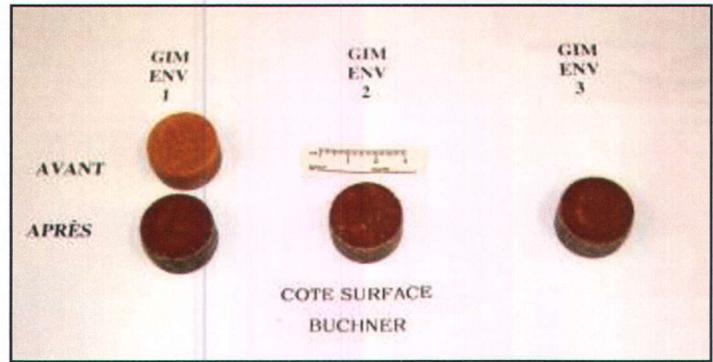


Figure 5.9.24. *Physionomie des échantillons de GIM sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement (surfaces faisant face aux Büchner)*

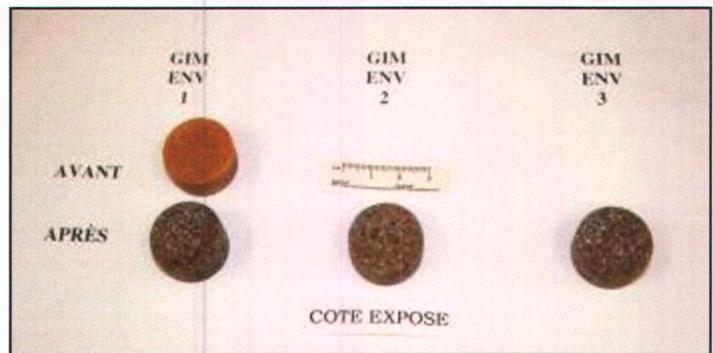


Figure 5.9.25. *Physionomie des échantillons de GIM sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement (surfaces exposées à l'extérieur)*

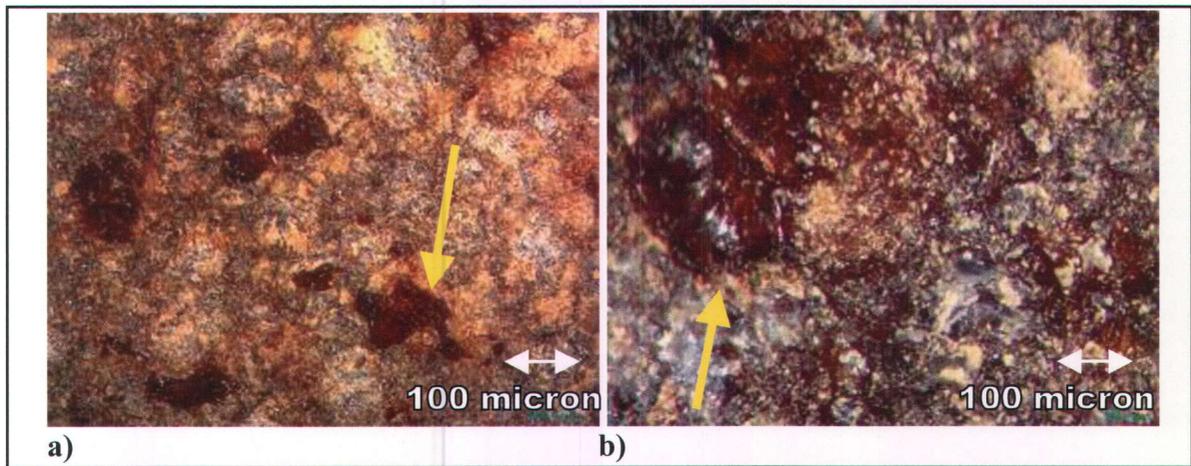


Figure 5.9.26. *Physionomie des échantillons de GIM sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement*
a) vue d'ensemble (1 cm : 1000 microns); b) vue rapprochée (1 cm : 100 microns)



Figure 5.9.27. *Physionomie de l'ensemble des échantillons sous forme de pastille après leur exposition dans l'environnement (surfaces exposées à l'extérieur)*

5.10 Constatations générales des changements morphologiques

Dans un contexte de dissolution en conditions statiques, la matrice polymérique ralentit légèrement les processus de dissolution. Dans un contexte de dissolution dynamique, le gonflement de la matrice polymérique diminue son effet de protection et les processus de dissolution des ME sont très peu influencés par la présence du polymère. Cependant, dans un contexte d'exposition de la formulation sur la surface du sol et son exposition à l'environnement, contexte qui est celui le plus représentatif des secteurs d'entraînement canadiens, le polymère permet le ralentissement des processus de dissolution vers la nappe d'eau souterraine.

Les changements morphologiques des diverses pastilles démontrent clairement que la présence de la matrice polymérique diminue grandement la friabilité des formulations dans l'environnement et permet ainsi de ralentir le processus de dispersion environnementale des composantes de la formulation.

Chapitre 6

Conclusion et Recommandations

Les essais de dissolution en conditions statiques (sans agitation) et dynamiques (avec agitation) en laboratoire ont été pratiqués sur les formulations énergétiques de TNT, de Composition B, de XRT, d'Octol et de GIM. Ces essais simulaient soit le cas où une détonation partielle laisserait de l'explosif non consommé dans le cratère formé par la détonation et subséquemment rempli d'eau de pluie ou bien le cas où l'explosif non consommé se logerait au fond d'un lac ou d'un cours d'eau. Les résultats de ces essais permettent d'affirmer que peu importe la surface spécifique des formulations comprenant le TPEE à base de PAG, la température d'essais et l'agitation, sa présence dans les formulations de XRT et de GIM n'a pas d'effet sur la cinétique ni la solubilité aqueuse du TNT, du RDX et du HMX. L'hypothèse proposée pour expliquer ces résultats est que les nitramines présentes dans les formulations comprenant le TPEE à base de PAG sont, dans un premier temps, lentement libérées de la formulation et que, dans un deuxième temps, la matrice polymérique se gonflerait via possiblement la formation de liens hydrogènes et permettrait la dissolution subséquente des ME résiduels. La Figure 5.9.1, présentée dans la section des changements morphologiques, illustre et appuie bien ces dires : lorsque le TPEE à base de PAG est submergé dans l'eau, il gonfle et se décolore. L'objectif numéro un du présent mémoire est alors atteint.

L'exposition des échantillons sous forme de pastille et sous forme de poudre des formulations énergétiques à l'étude a été réalisée afin de pouvoir déterminer l'effet de conditions climatiques sur leur solubilisation et leur transformation. L'incorporation du TPEE à base de PAG minimise la dissolution des ME dans un contexte d'exposition environnementale. En effet, le bilan de masse établi pour les 282 jours d'essais démontre que les masses de XRT et de GIM dissoutes sont moins importantes que celles des formulations ne comprenant pas de TPEE à base de PAG. Cependant, ce bilan de masse démontre également qu'en moyenne 51 % de la masse totale dissoute de toutes les pastilles des formulations à l'étude est manquante d'après les analyses chimiques des

effluents par la méthode EPA 8330B. Cette perte de masse possiblement associée à la photo-transformation du TNT et du RDX (phase solide) en composés non quantifiés par la méthode EPA 8330B ou associée au détachement de certaines particules des échantillons avec le temps semblent être des hypothèses valables. En effet, lors des constatations des changements morphologiques, certaines formulations démontraient certains détachements de nitramines après leur exposition dans l'environnement. Par conséquent, nous ne pouvons pas affirmer que l'ajout de ce thermoplastique prévient la transformation et la dégradation des formulations, car très peu de produits de dégradation ont été détectés lors des analyses chimiques de l'eau des effluents et ce, autant chez les formulations sans TPEE à base de PAG. Une étude plus approfondie sur les produits de dégradation du TNT, du RDX et du HMX doit être faite afin d'inclure ces contaminants dans la méthode d'analyse EPA 8330B. L'objectif numéro deux du présent mémoire est alors atteint.

Afin de prévoir le comportement des formulations énergétiques dissoutes dans les eaux de précipitations durant leur transport vers la nappe phréatique; des essais en colonne de sol saturée en eau en laboratoire ont été réalisés. En fait, en suivant la concentration du traceur conservatif à la sortie de la colonne de sol en fonction du temps et en comparant sa dynamique de migration avec chacune des composantes des formulations énergétiques à l'étude, il a été possible de quantifier les phénomènes de sorption et de dégradation qui ont affectés chacun de ces contaminants. Il a été déterminé qu'aucun retard (aucune adsorption) ni de dégradation n'a pris place durant ces essais. L'apport en TPEE dans les formulations énergétiques ne semble donc pas avoir d'effet sur le transport ni la transformation des contaminants. Par contre, aucune méthode n'a été établie jusqu'à présent permettant la détection et la quantification du TPEE à base de PAG dans les solutions contaminées. Par conséquent, rien ne peut confirmer la présence de ce polymère à l'intérieur des solutions de XRT et de GIM injectées dans les colonnes lors des essais en colonne de sol saturée en eau. Par conséquent, des essais goutte à goutte sur des échantillons des présentes formulations à l'étude devraient être réalisés afin de confirmer si le TPEE à base de PAG affecte vraiment le transport des ME. L'objectif numéro trois du présent mémoire est alors atteint.

L'analyse morphologique des formulations effectuée dans ce projet, réalisée à l'aide d'un stéréomicroscope SZ61-Tr, indique clairement que la présence de la matrice polymérique diminue grandement la friabilité des formulations dans l'environnement et permet ainsi de ralentir le processus de dispersion environnementale des composantes de la formulation. Le TPEE à base de PAG protège donc les surfaces des formulations contre l'effet des précipitations, du gel et du dégel ainsi que du soleil. L'objectif numéro quatre du présent mémoire est alors atteint.

Le but du présent projet de recherche visait à comparer des propriétés physico-chimiques des formulations énergétiques présentement utilisées par les Forces canadiennes (Composition B et Octol) avec celles nouvellement conçues (mélange de Composition B avec le TPEE à base de PAG et mélange d'Octol avec le TPEE à base de PAG). Ces propriétés physico-chimiques ont permis de comprendre le comportement environnemental des formulations contenant une certaine proportion de matériaux énergétiques (TNT, RDX, HMX et TPEE à base de PAG) dans le cas éventuel de leur déversement dans l'environnement. Cette étude a permis également d'évaluer si la présence du polymère dans les mélanges énergétiques limite la dissolution et modifie le devenir environnemental des explosifs qui y sont dispersés. En conséquence, il est possible d'affirmer que dans le contexte de dispersion de résidus solides à la surface d'un sol bien drainé, l'utilisation de ces nouvelles formulations (le XRT et le GIM) engendrera une contamination moins sévère des terrains d'entraînement et de l'eau souterraine réduisant ainsi le potentiel d'impact sur la santé et l'environnement provoqué par l'utilisation des engins explosifs.



Bibliographie

Achtnich, C., Fernandes, E., Bollag, J. M., Knackmuss, H. J., Lenke, H., 1999. *Covalent Binding of Reduced Metabolites of [N-15(3)] TNT to Soil Organic Matter During a Bioremediation Process Analyzed by 15N NMR Spectroscopy*. *Environmental Science & Technology*, 33 (24), p. 4448-4456.

Achtnich, C., Lenke, H., Klaus, U., Spitteller, M., Knackmuss, H.J., 2000. *Stability of Immobilized TNT Derivatives in Soil as a Function of Nitro Group Reduction*. *Environmental Science & Technology*, 34 (17), p. 3698-3704.

Ainsworth, C.C., Harvey, S.D., Szecsody, J.E., Simmons, M.A., Cullinan, V.I., Resch, C.T., Mong, G.H., 1993. *Relationship Between the Leachability Characteristics of Unique Energetic Compounds and Soil Properties*. Final Report, project order No. 91PP1800, U.S. Army Biomedical Research and development Laboratory, Fort Detrick, Frederick, M.D, United States.

Ampleman, G., Lee., A.K., Lavigne, J., 1990. *The Curing of Glycyl Azide Polymer (GAP) with Diisocyanate*. DREV M-3023, Defense Research Establishment Valcartier, Quebec, Canada.

Ampleman, G., Désilets, S., Marois, A., 1992. *A New Class of Glycyl Azide Polymer with Increased Functionality and Reactivity : Part I – Synthesis*. Report, DREV R-4680/92, Defense Research Establishment Valcartier, Quebec, Canada.

Ampleman, G., Marois, A., Désilets, S., Beaupré, F., 1998. *Synthesis of Copolyurethane Thermoplastic Elastomers for use in Helova Gun Propellant Formulations*. Report, DREV R-9716, Defense Research Establishment Valcartier, Quebec, Canada.

Ampleman, G., Thiboutot, S., Gagnon, A., Marois, A., Martel, R., Lefebvre, R., 1998. *Study of the Impacts of OB/OD Activity on Soils and Groundwater at the Destruction Area in CFAD Dundurn*. Report, DREV R-9827, Defense Research Establishment Valcartier, Quebec, Canada.

Ampleman, G., Brousseau, P., Thiboutot, S., Dubois, C., Diaz, E., 2002. *Insensitive Melt Cast Explosive Compositions Containing Energetic Thermoplastic Elastomers*. United States Patent Application Publication No. US 2002/0003016 A1, United States.

Ampleman, G., Thiboutot, S., Lewis, J., Marois, A., Gagnon, A., Bouchard, M., Martel, R., Lefebvre, R., Gauthier, C., Ballard, J.M., Jenkins, T., Ranney, T., Pennington, J., 2003. *Evaluation of the Impact of Live Fire Training at CFB Shilo (Final Report)*. Technical Report, DRDC-RDDC Valcartier TR-2003-066, Defence Research and Development Canada – Valcartier, Quebec, Canada.

Ampleman, G., Thiboutot, S., Lewis, J., Marois, A., Gagnon, A., Bouchard, M., Jenkins, T., Ranney, T., Pennington, J., 2004. *Evaluation of the Contamination by Explosives and Metals in Soils, Vegetation, Surface Water and Sediment at Cold Lake Air Weapon Range (CLAWR), Alberta, Phase II (Final Report)*. Technical Report, DRDC-RDDC Valcartier TR-2004-204, Defence Research and Development Canada – Valcartier, Quebec, Canada.

Anderson, B.L., Woessner, W.W., 1992. *Applied Groundwater Modeling, Simulation of Flow and Advective Transport*. Academic Press, London, 381 p.

Arel, N., Martel, R., Lefebvre, R., Thiboutot, S., Ampleman, G., 2002. *Dissolved Energetic Materials Transport under Unsaturated Conditions at an Anti-Tank Training Range*. Proceedings, 3rd Joint IAH-CNC and CGS Groundwater Specialty Conference, 55th Canadian Geotechnical Conf., Niagara Falls, Ontario, Canada.

Arel, N., 2004. *Étude du comportement des matériaux énergétiques dans la zone non saturée du champ de tirs anti-chars Arnhem, Valcartier*. Maîtrise, Université du Québec, INRS-Eau Terre et Environnement, Québec, Canada.

ASTDR., 1996. ToxFAQs 2,4,6-Trinitrotoluène (TNT), Cas # 118-96-7.

Ballard, J.M., Gabriel, U., Martel, R., Lefebvre, R., Thiboutot, S., Ampleman, G., 2004. *Recherches sur les conditions environnementales de l'eau souterraine et de l'eau de surface existantes sur trois sites de l'USS Valcartier*. Rapport INRS-ETE, R-750, Québec, Canada.

Bear, J., 1972. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. American Elsevier Publishing Company, New-York, 764 p.

Bedford, C.D., Carpenter, P.S., Nadler, M.P., 1996. *Solid-State Photo-Decomposition of Energetic Nitramines (RDX and HMX)*. NAWCWPNS TP 8271, Naval Air Warfare Center Weapons Division, China Lake, CA, 93555-6001.

Biddle, R.A., Willer, R.L., 1990. *Thermoplastic Elastomer-Based Low Vulnerability Ammunition Gun Propellants*. United States Patent 4 919 737.

Binks, P.R., Nicklin, S., Bruce, N.C., 1995. *Degradation of Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine (RDX) by Stenotrophomonas Maltophilia PB1*. Applied and Environmental Microbiology, 61 (4), p. 1318-1322.

Boopathy, R., Manning, J., Montemagno, C., Kulpa, C., 1994. *Metabolism of 2,4,6-Trinitrotoluene by Pseudomonas Contorsium Under Aerobic Conditions*. Current Microbiology, vol. 28, p. 131-137.

Bordeleau, G., 2007. *Étude hydrogéologique de la base aérienne de Cold Lake, Alberta et détermination de l'origine du nitrate dans l'eau souterraine*. Maîtrise, Université du Québec, INRS-Eau, Terre et Environnement, Québec, Canada.

Bordeleau, G., Savard, M.M., Martel, R., Ampleman, G. and Thiboutot, S., 2008. *Determination of the Origin of Groundwater Nitrate at an Air Weapons Range Using the Dual Isotope Approach*. Journal of Contaminant Hydrology, Vol 98/3-4, p. 97-105.

Brannon, J.M., Myers, T.E., 1997. *Review of Fate and Transport Processes of Explosives*. U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS, United States.

Brannon, J.M., Deliman, P.N., Gerald, J.A., Ruiz, C.E., Price, C.B., Hayes, C., Yost, S., Qasim, M., 1999. *Conceptual Model and Process Descriptor Formulations for Fate and Transport of UXO*. Technical Report IRRP-99-1, U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS, United States.

Brannon, J.M., Pennington, J.C., 2002. *Environmental Fate and Transport Process Descriptors for Explosives*. Technical Report TR-02-10, U.S. Army Corps of Engineers, Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS, United States.

Bruins, P.F. (ed.), 1969. *Polyurethane Technology*. Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York, United States.

Bui, V.T., Ahad, E., Rheume, D., Raymond, M.P., 1996. *Energetic Polyurethanes From Branched Glycidyl Azide Polymer and Copolymer*. Journal of Applied Polymer Science, 62, p. 27-32.

Bunyan, P.F., Clements, B.W., Cunliffe, A.V., Dessai, H., Torry, S.A., 1997. *Structure of Energetic Ether Prepolymers*. Insensitive Munition and Energetic Materials Technology, National Defense Industrial Association, Orlando, FL, 6-9th October.

Card, R.E., Autenrieth, R., 1998. *Treatment of HMX and RDX Contamination*. Report ANRCP-1998-2, Amarillo National Resource Center for Plutonium, Texas, United States.

Chapelle, F.H., 1993. *Ground-Water Microbiology and Geochemistry*. John Wiley and Sons, inc. New-York, 424 p.

Checkai, R.T., Major, M.A., Nwanguma, R.O., Amos, J.C., Phillips, C.T., Wentzel, R.S., Sadusky, M.C., 1993. *Transport and Fate of Nitroaromatic and Nitramine Explosives in Soils From Open Burning Detonation Operations at Anniston Army Depot*. Technical Report, ERDEC-TR-135. Edgewood Research and development Command, Aberdeen Proving Ground, MD, United States.

Chiou, C.T., 1989. *Theoretical Consideration of the Partition Uptake of Non-Ionic Organic Compounds By Soil Organic Mater*. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Reactions and movement of organic chemicals in soils, SSSA Special Publication, p. 1-29.

Clausen, J., Robb, J., Curry, D., Korte, N., 2004. *A Case Study of Contaminants on Military Range: Camp Edwards, MA, USA*. Environmental Pollution, 129, p. 13-21.

Colclough, M.E., Dessai, H., Millar, R.W., Paul, N.C., Steward, M.J., Golding, P., 1991 *Energetic Polymers as Binders in Composite Propellants and Explosives*, Polymer, 5, p. 554-560.

Coleman, N.V., Nelson, D.R., Duxbury, T., 1998. *Aerobic Biodegradation of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) As a Nitrogen Source by a Rhodococcus sp., Strain DN22*. Soil Biology and Biochemistry, 30 (8-9), p. 1159-1167.

Defence Canada, 2004. C-74-315-H00/TA-000, Ammunition and Explosives Technical Information: Ammunition for 105 mm howitzer.

Department of National Defence Canada, 2006. Technical Information – Ammunition and Explosives : Ammunition for 155 mm Howitzer. C-74-320-BA0/TA-000.2.

Désilets, S., Ampleman, G., Marois, A., 1994. *A New Class of Glyciyle Azide Polymer With Increased Functionality and Reactivity: Part II – Characterization*. Report, DREV R-4715/94, Defense Research Establishment Valcartier, Quebec, Canada.

Désilets, S., Côté, S., 2000. *Chemical Bond Between Stabilizers and HTPB Binders in Propellants*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 25 (4), p. 186 – 190.

Diaz, E., Brousseau, P., Ampleman, G., Thiboutot, S., 2002. *Less Sensitive Melt-Cast Explosives Based on Energetic Thermoplastic Elastomers*. Technical Report, DREV TR-2001-185, Defense Research Establishment Valcartier, Quebec, Canada.

Diaz, E., Brousseau, P., Ampleman, G., Thiboutot, S., 2002. *Less Sensitive Melt-Cast Explosives Containing Energetic Thermoplastic Elastomers*. Technical Report, DREV TR 2001-182, Defence Research Establishment Valcartier, Quebec, Canada.

Diaz, E., 2006. Synthèse et caractérisation de thermoplastiques élastomères énergétiques, Thèse de Doctorat, Université Laval, Québec, Canada.

Domenico, P.A., Schwartz, F.W., 1990. *Physical and Chemical Hydrogeology*. John Willey and Sons, New York, 824 p.

Dontsova, K.A., Yost, S.L., Simunek, J., Pennington, J.C., Williford, C.W., 2006. *Dissolution and Transport of TNT, RDX, and Composition B in Saturated Soil Columns*. Technical Report: Ground Water Quality. Published in Journal Environmental Quality, 35, p. 2043-2054.

Dubé, P., Diaz, E., Brousseau, P., Ampleman, G., Thiboutot, S., 2005. *Assessment of the Sensitivity of XRT-Type Explosives by Bullet Impact Testing (Phase I-III)*. Technical Memorandum, DRDC Valcartier TM 2002-243, Defence R&D Canada-Valcartier, Québec, Canada.

Duchesne, G.L., 1980. *Qualification of New Binder Ingredients in Aluminized HTPB Composite Propellants*. Rapport, CRDV R-4160/80, dossier 3621c-004, Centre de recherche pour la défense Valcartier, Québec, Canada.

EPA, 1992. *Batch-Type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals*. Technical Resource Document. EPA/530/SW-87/006-F.

Esteve-Nunez, A., Caballero, A., Ramos, J.L., 2001. *Biological degradation of 2,4,6-trinitrotoluene*. Microbiology and Molecular Biology Reviews, 65 (3), p. 335-352.

Estes, G.M., Seymour, R.W., Cooper, S.L., 1971. *Infrared Studies of Segmented Polyurethane Elastomers*. *Macromolecules*, 4, p. 452-457.

Eroglu, M.S., Güven, O., 1996. *Thermal Decomposition of Poly(Glycidyl Azide) as Studied by High-Temperature FTIR and Thermogravimetry*. *Journal of Applied Polymer Science*, 61, p. 201-206.

Fernando, T., Bumpus, J.A., Aust, S.D., 1990. *Biodegradation of TNT (2,4,6-Trinitrotoluene) by Phanerochaete Chrysosporium*. *Applied and Environmental Microbiology*, 56 (6), p. 1666-1671.

Fetter, C.W., 1993. *Contaminant Hydrogeology*. Macmillan Publishing Company, 458 p.

Fournier, D., Halasz, A., Spain, J., Fiurasek, P., Hawari, J., 2002. *Determination of Key Metabolites During Biodegradation of Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine With Rhodococcus Sp. Strain DN22*. *Applied and Environmental Microbiology*, 68 (1), p. 166-172.

Frankel, M. B., Flanagan, J. E., 1981. *Energetic Hydroxy-Terminated Azido Polymer*. United States Patent 4 268 450.

Freeze, R.A., Cherry, J.A., 1979. *Groundwater*. Englewood Cliffs, NJ, Prentice-Hall, 604 p.

Funk, S.B., Roberts, D.J., Crawford, D.L., Crawford, R.L., 1993. *Initial-Phase For Bioremediation of Munition Compound-Contaminated Soils*. *Applied and Environmental Microbiology*, 59 (7), p. 2171-2177.

Gilcrease, P.C., Murphy, V.G., Reardon, K.F., 1996. *Bioremediation of Solids TNT Particles in a Soil Slurry Reactor: Mass Transfer Considerations*. Department of Chemical and Bioresource Engineering and Center for Environmental Toxicology and Technology, Colorado State University, Fort Collins, Co, 80523.

Glover, D.J., Hoffsommer, J. C., 1979. *Photolysis of RDX*. Identification and Reactions of Products. Technical Report NSWC TR-79-349. Silver Spring, MD, Naval Surface Weapons Center, United States.

Greene, B., Kaplan, D.L., Kaplan, A.M., 1985. *Degradation of Pink Water Compounds in Soil – TNT, RDX, HMX*. NATICK Technical Report 85-046, U.S. Army Natick Research and Development Center, Natick, MA, United States.

Haderlein, S.B., Weissmarh, K.W., Schwarzenbach, R.P., 1996. *Specific Adsorption of Nitroaromatic Explosives and Pesticides to Clay Minerals*. *Environmental Sciences and Technology*, 30 (2), p. 612-622.

Hains, S. 2002. Identification des propriétés environnementales du TNT dans les sols et les eaux souterraines en relation avec la démonstration de l'atténuation naturelle à un site de production d'explosifs. Mémoire de maîtrise, INRS-Eau, Terre et Environnement, 170 p.

Hallgarth, M.R., Jankowsky, M.D., Autenrieth, R.L., 1997. *Biodegradation of RDX and HMX*. Battelle Press, *In Situ and Onsite Bioremediation*, 2 (4-2), p. 17-22.

Hasset, J.J., Banwart, W.L., 1989. *The Sorption of Nonpolar Organic by Soils and Sediments*. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Reactions and movement of organic chemicals in soils, SSSA Special Publication, p. 31-44.

Hawari, J., Halasz, A., Sheremata, T., Beaudet, S., Groom, C., Paquet, L., Rhofir, C., Ampleman, G., Thiboutot, S., 2000a. *Characterization of Metabolites During Biodegradation of Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine (RDX) With Municipal Anaerobic Sludge*. *Applied and Environmental Microbiology*, 66 (6), p. 2652-2657.

Hawari, J., Beaudet, S., Halasz, A., Thiboutot, S., Ampleman, G., 2000b. *Microbial Degradation of Explosives: Biotransformation Versus Mineralization*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 54, p. 605-618.

Hawari, J., Halasz, A., Groom, C., Deschamps, S., Paquet, L., Beaulieu, C., Corriveau, A., 2002. *Photodegradation of RDX in Aqueous Solution: A Mechanism Probe for Biodegradation With *Rhodococcus* sp.* *Environmental Science and Technology*, 36 (23), p. 5117-5123.

Hawari, J., Monteil-Rivera, F., Radovic, Z., Deschamps, S., Paquet, L., Beaulieu, C., Halasz, A., Sunahara, G., Rocheleau, S., Sarrazin, M., Bergeron, P.-M., Joly, M., Savard, K., 2009. *Environmental Aspect of RIGHTRAC TDP-Green Munitions, BRI Environmental Biotechnology Sector*. Submitted to Thiboutot, S., Ampleman, G.

Hewitt, A.D., Jenkins, T.F., Walsh, M.E., Walsh, M.R., Taylor, S., 2005. *RDX and TNT Residues From Live-Fire and Blow-in-Place Detonations*. *Chemosphere* 61, p. 888-894.

Hewitt, A., Walsh, M., Walsh, M., 2007. *Environmental Quality and Installations: Characterization and Assessment of Distributed Sources of Munitions Constituents on Ranges; Large-scale Characterization of Major Contamination Sources on Military Training Ranges*. Engineer Research and Development Center, présentation donnée le 29 octobre 2007.

Jenkins, T.F., Ranney, T.A., Hewitt, A.D., Walsh, M.E., Stark, J.A., Pennington, J.C., 2001. *Use of Snow-Covered Ranges to Determine the Amount of Explosives Residues Deposited From High-Order Detonation of Army Munitions*. *GSA Annual Meeting*. November 5-8, 2001, session No. 48.

Jenkins, T.F., Hewitt, A.D., Grant, C.L., Thiboutot, S., Ampleman, G., Walsh, M.E., Ranney, T.A., Ramsey, C.A., Palazzo, A.J., Pennington, J.C., 2006. *Identity And Distribution of Residues of Energetic Compounds at Army Live-Fire Training Ranges*. *Chemosphere* 63, p. 1280-1290.

Kitts, C.L., Cunningham, D.P., Unkefer, P.J., 1994. *Isolation of Three Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine-Degrading Species of the Family Enterobacteriaceae From Nitramine Explosives-Contaminated Soil*. *Applied and Environmental Microbiology*, 60 (12), p. 4608-4711.

Kubota, N., Sonobe, T., 1988. *Propellants, Explosives*. *Pyrotechnics*, 13, p. 172-177.

Kuwahara, T., Takizuka, M., Onda, T., Kubota, N., 2000. *Propellants, Explosives*. *Pyrotechnics*, 25, p. 112-116.

Leggett, D.C., 1985. *Sorption of Military Explosive Contaminants on Bentonite Drilling Muds*. CREEL Report 85-18, U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover, NH, United States.

Lever, J., Taylor, S., Perovich, L., Bjella, K., Packer, B., 2005. *Dissolution of Composition B Detonation Residuals*. *Environmental Science and Technology* 39, p. 8803-8811.

Lewis, J., Thiboutot, S., Ampleman, G., Martel, R., Ssi Ait, L., Ballard, J.M., Parent, M., Downe, S., 2005. *Research of the Environmental Conditions of Ground and Surface Water Prevailing in the Training Area at CFB Gagetown, New Brunswick, Part II*.

Technical Report, DRDC Valcartier TR 2004-456, Defence Research and Development Canada, Valcartier, Quebec, Canada.

Lewis, J., 2006. *The Transport and Fate of Detonation Originating From Cracked Unexploded Ordnance in the Vadose Zone*. Thèse de doctorat, INRS-ETE, Québec, Canada, 216 p.

Lilaonitkul, A., Cooper, S.L., 1979. *Advances in Urethane Science and Technology*. 7, p. 163-183.

Loehr, R.C., 1989. *Treatability Potential of EPA Listed Hazardous Wastes in Soil*. Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, U.S. EPA, EPA/600/2-89/011.

Lynch, J.C., Myers, K.F., Brannon, J.M., Delfino, J.J., 2001. *Effects of pH and Temperature on the Aqueous Solubility and Dissolution Rate of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT), Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX), and Octahydro-1.3.5.7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX)*. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 46, p. 1549-1555.

Lynch, J.C., Brannon, J.M., Delfino, J.J., 2002a. *Dissolution Rates of Three High Explosive Compounds: TNT, RDX and HMX*. *Chemosphere* 47, p. 725-734.

Lynch, J.C., Brannon, J.M., Delfino, J.J. 2002b. *Effects of Component Interactions on the Aqueous Solubilities and Dissolution Rates of the Explosives Formulations Octol, Composition B and LX-14*. *Journal of Chemical and Engineering Data* 47, p. 542-549.

Lynch, J.C., Brannon, J.M., Hatfield, K., Delfino, J.J., 2003. *An Exploratory Approach to Modeling Explosive Compound Persistence and Flux Using Dissolution Kinetics*. *Journal of Contaminant Hydrology* 66, p. 147-159.

Major, M.A., 1999. *Biological Degradation of Explosives*. *Bioremediation of Contaminated Soils*. *Agronomy Monograph* 37, p. 111-132.

Manser, G.E., 1984. *Energetic Copolymers and Method of Making Same*. United States Patent 4 483 978.

Manser, G.E., Fletcher, R.W., 1988. *Energetic Thermoplastics Elastomers*. Summary Report, Contract N00014-87-C-0098, Office of Naval Research, Arlington, VA.

Mailloux, M., 2002. Caractérisation et modélisation numérique du comportement des matériaux énergétiques dans les sols et l'eau souterraine d'un site d'entraînement anti-char. Maîtrise, Université du Québec, INRS-Géoressources, Québec, Canada.

Martel, R., Hebert, A., Lefebvre, R., Ampleman, G., Thiboutot, S., 1998. *Complementary Soil and Groundwater Characterization Study at the OB/OD Site CFAD Dundurn (Saskatchewan)*. INRS-Georessources Report 1998-05, Québec, Canada.

Martel, R., Mailloux, M., Lefebvre, R., Michaud, Y., Parent, M., Ampleman, G., Thiboutot, S., Jean, S., Roy, N., 1999. *Energetic Materials Behavior in Groundwater at the Arnhem Anti-Tank Range, CFB Valcartier, Québec, Canada*. INRS-Georessources Report 1999-02.

Martel, R., Calderhead, A., Lewis, J., Ampleman, G., Thiboutot, S., 2004a. *Groundwater and Surface Water Study for Potential Contamination by Energetic Material, Metals and Related Compounds at the Cold Lake Air Weapon Range (CLAWR) Phase I*. INRS-ETE Report R-746.

Martel, R., Robertson, T., Lewis, J., Parent, M., Ampleman, G., Thiboutot, S., Ross, M., Clairet-Baril, G., 2004b. *Evaluation of Surface and Groundwater Quality and Environmental Conditions at the WATC Wainwright, Alberta*. INRS-ETE Report R-739.

Massachusetts Military Reservation. http://www.mmr.org/cleanup/about/history_fs.htm, consulté le 20 janvier 2008.

Mathew, S., Manu, S.K., Varghese, T.L., 2008. *Thermomechanical and Morphological Characteristics of Cross-Linked GAP and GAP-HTPB Networks with Different Diisocyanates*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 33 (2), p. 146 – 152.

McCormick, N.G., Cornell, J.H., Kaplan, A.M., 1981. *Biodegradation of Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine*. Applied and Environmental Microbiology, 42 (5), p. 817-823.

McGrath, C.J., 1995. *Review of Formulations For Processes Affecting the Subsurface Transport of Explosives*. Final Report, IRRP-95-2, U.S. Army Corps of Engineers, Waterways Experiment Station, Vicksburg, M.S., 262 p.

Myers, T.E., Brannon, J.M., Pennington, J.C., Townsend, D.M., Davis, W.M., Ochman, M.K., Hayes, C.A., Myers, K.F., 1998. *Laboratory Studies of Soil*

Sorption/Transformation of TNT, RDX and HMX. Technical Report IRRP-98-8. U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS, United States.

Meyer, R., Köhler, J., Homburg, A., 2002. *Explosives*. Fifth, Completely revised edition. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, ISBN 3-527-30267-0.

Ministère de la Défense, 1993. *Doctrine Nationale Française en Matière de Munitions à Risques Atténués*. Édition de juillet 1993, approuvé par la décision n° 101087 DGA/D du 4 août 1993, 18 p. http://www.defense.gouv.fr/dga/dossiers/le_label_murat

Morley, M.C., Yamamoto. H., Speitel. G.E., Clausen. J., 2006. *Dissolution Kinetics of High Explosives Particles in Saturated Sandy Soil*. Elsevier, Journal of contaminant Hydrogeology 85, p. 141-158.

OTAN, 1995. *Politique pour l'introduction, l'évaluation et l'expérimentation des munitions à risques atténués*. STANAG 4439, 1re édition, http://www.defense.gouv.fr/dga/dossiers/le_label_murat, consulté le 20 janvier 2008.

Pal., B.C., Ryon, M.G., 1986. *Database Assessment of Pollution Control in the Military Explosives and Propellants Production Industry*. Contract No. P083PP3802. Oak Ridge, TN : Oak Ridge National Laboratory. U.S. Army Medical Research and Development Command.

Peebles, L.H., Jr., 1976. *Hard Block Length Distribution in Segment Block Copolymer*, *Macromolecules*, 9, p. 58-61.

Pelletier, P. 1998. *Choice of Explosive Composition for the DIR Program on Evaluation of IM Technology for Large Caliber Ammunition*. Technical Report, SNC industrial technologies Inc., 1, p. 360-571.

Pennington, J.C., Patrick, W.H., 1990. *Adsorption and Desorption of 2,4,6-Trinitrotoluene by Soils*. *Journal of Environmental Quality*, 19, p. 559-567.

Pennington, J.C., Myers, T.E., Davis, W.M., Olin, T.J., McDonald, T.A., Hayes, C.A., Townsend, D.M., 1995b. *Impacts of Sorption on In Situ Bioremediation of Explosives-Contaminated Soils*. Technical Report IRRP-95-1, U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS, United States.

Perkins, T.K., Johnson, O.C., 1963. *Society of Petroleum Engineers Journal*. 3, p. 70-84.

Peyton, G.R., LeFaibre, M.H et Maloney, S.W., 1999. *Verification of RDX Photolysis Mechanism*. CERL Technical Report 99/93. Engineer Research and Development Center, US Army Corps of Engineers, 25 p.

Phelan, J.M., Webb, S.W., Romero, J.V., Barnett, J.L., Griffin, F., Eliassi, M., 2003. *Measurement and Modeling of Energetic Material Mass Transfer to Soil Pore Water*. Project CP-1227 Annual Technical Report SAND2003-0153, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM.

Preub, A., Rieger, P.G., 1995. *Anaerobic Transformation of 2,4,6-Trinitrotoluene and Other Nitroaromatic Compounds*. De Spain J.C (ed.), Biodegradation of nitroaromatic compounds. Plenum Press, New-York, United States.

Price, C.B., Brannon, J.M, Hayes, C. 1997. *Effect of Redox Potential and pH on TNT Transformation in Soil-Water Slurries*. Journal of Environmental Engineering 123, p. 988-992.

Price, C.B., Brannon, J.M., Yost, S.L., 1998. *Transformation of RDX and HMX Under Controlled Eh/pH Conditions*. Technical Report IRRP-98-2, U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station. Vicksburg, MS, United States.

Price, C.B., Brannon, J.M., Yost, S.L., Charolett, A.H., 2001. *Adsorption and Transformation of RDX in Low-Carbon Aquifer Soils*. ERDX/EL TR-01-19, Engineer Research and Development Center, US Army Corps of Engineers, 21 p.

Price, C.B., Brannon, J.M., Yost, S.L., Hayes, C.A., 2001. *Relationship Between Redox Potential and pH on RDX Transformation in Soil-Water Slurries*. Journal of Environmental Engineering, 127 (1), p. 26-31.

Roberts, W.C., Hartley, W.R., 1992. *Drinking Water Health Advisory: Munitions*. United States Environmental Protection Agency, Office of Drinking Water Health Advisories, Lewis publishers, 535 p.

Rieger, P.G., Knackmuss, H.J., 1995. *Basic Knowledge and Perspectives on Biodegradation of 2,4,6-Trinitrotoluène and Related Nitroaromatic Compound in Contaminated Soil*. De Spain, J.C. (ed.), Biodegradation of nitroaromatic compound. New York, N.Y, Plenum Press, p. 1-8.

Ringelberg, D.B., Reynolds, C.M., Walsh, M.E., Jenkins, T.F., 2003. *RDX Loss in a Surface Soil Under Saturated and Well Drained Conditions*. Journal of Environmental Quality, 32 (4), p. 1244-1249.

Ro, K.S., Venugopal, A., Adrian, D.D., Constant, D., Qaisi, K., Valsaraj, K.T., thibodeaux, L.J., Roy, D., 1996. *Solubility of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) in Water*. Journal of Chemical Engineering 41, p. 758-761.

Ross, B.D., Birlil, T.B., 2001. *Propellants, Explosives*. Pyrotechnics, 26, p. 213-220.

Selim, H.M., Xue, S.K., Iskandar, I.K., 1995. *Transport of 2,4,6-Trinitrotoluene and Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine in Soils*. Soil Science, 160, p. 328-339.

Seth-Smith, H.M.B., 2002. *Microbial Degredation of RDX*. Ph.D.diss., University of Cambridge.

Sheremata, T., Hawari, J., 2000. *Mineralization of RDX by the White Rot Fungus Phanerochaete chrysosporium to carbon dioxide and nitrous oxide*. Environmental Science and Technology 34, p. 3384-3388.

Sikka, H.C., Banerjee, S. Pack, E.J., Appleton, H.T. 1980. *Environmental Fate of RDX and TNT*. Final Report, Contact No.DAMD17-77-C-7026, Syracuse Research Corporation, Syracuse, NY, for U.S. Army Medical Research and Development Command, Fort Derrick, Frederick, MD, United States.

Son, H.-S., Lee, S.-J., Cho, I.-H., Zoh, K.-D., 2004. *Kinetics and Mechanism of TNT Degradation in TiO₂ Photocatalysis*. Chemosphere, 57 (4), p. 309-317.

Spain, J.C., 1995. *Biodegradation of Nitroaromatic Compounds*. Annual Review of Microbiology, 49, p. 523-555.

Spalding, R.F., Fulton, J.W., 1988. *Groundwater Munition Residues and Nitrate Near Grand Island, Nebraska, U.S.A.* Journal of Contaminant Hydrology, 2 (2), p. 139-153.

Spanggard, R.J., Mill, T., Chou, T.W., Mabey, R.W., Smith, J.H., Lee, S., 1980. *Environmental Fate Studies on Certain Munition Wastewater Constituents*. Final Report Part I - Literature review, SRI Report LSU-7934, SRI International, Menlo Park, CA.

Speitel, G.E., Engels, T.L., McKinney, D.C., 2001. *Biodegradation of RDX in Unsaturated Soil*. Batelle Press, In Situ On-Site Bioremediation, 1 (5-1), p. 1-11.

Spiker, J.K., Crawford, D.L., 1992. Influence of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) on the Degradation of TNT in Explosive-Contaminated Soils by the White rot Fungus *Phanerochaete Chrysosporium*. *Appl. Environ. Microbiol.* 58: 3199-3202.

Sullivan, J.H., Putnam, H.D., Keim, M.A., Pruitt, B.C., Nichols, J.C., McClave, J.T., 1979. *A Summary and Evaluation of Aquatic Environmental Data in Relations Establishing Water Quality Criteria for Munition-Unique Compounds. Part 4. RDX and HMX*. Contract N0. DAMD 17-77-C-7027. AD AO87683, Gainesville, FL: Water and Air Research, Inc. U.S. Army Medical Research and Development Command.

Taylor, S., Hewitt, A., Lever, J., Hayes, C., Perovich, L., Thorne, P., Daghljan, C., 2004. *TNT Particle Size Distribution From Detonated 155-mm Howitzer Rounds*. *Chemosphere* 55, p. 357-367.

Taylor, S., Lever, L., Perovich, L., Bjella, K.L, Packer, B., 2004. *Modelling the Dissolution of Composition B*. SERDEP Proceedings, Washington, DC.

Taylor, S., Campbell, E., Perovich, L., Lever, J., Pennington, J., 2006. *Characteristics of Composition B Particles From Blow-in-Place Detonations*. *Chemosphere* 65, p. 1405-1413.

Taylor, S., Lever, J., Walsh, M, Fadden, J., Perron, N., Bigl, S., Spangord, R., Curnow, M., Packer, B., 2009. *Dissolution Rate, Weathering Mechanics and Friability of TNT, Comp B, Tritonal, and Octol*. Project 1482.

Tchobanoglous, G., Schroeder, E.D., 1985. *Water Quality*. Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA.

Teipel, U., 2005 (Ed). *Energetic Materials*. Particle Processing and Characterization, Chapitre Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Thiboutot, S., Ampleman, G., Gagnon, A., Marois, A., Jenkins, T., Walsh, M.E., Thorne, P.G., Rainey, T.A., 1998. *Characterisation of Antitank Firing Ranges at CFB Valcartier*. WATC Wainwright and CFAD Dundurn, Report, DREV R-9809, Defense Research Establishment Valcartier, Quebec, Canada.

Thiboutot, S., Ampleman, G., 2000. *Characterization of an UXO Impacted Range (Tracadie Range) For Potential Contamination by Energetic Materials*. Proceeding of the Fifth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, Prague, Czech Republic.

Thiboutot, S., Ampleman, A., Martel, R., Paradis, D., Lefebvre, R., 2001. *Environmental Characterisation of Canadian Forces Base Shilo Training Area (battleruns) following Gates Closure*. Technical Report, DREV TR 2001-126, Defense Research Establishment Valcartier, Quebec, Canada.

Thiboutot, S., Ampleman, G., Hamel, A., Ballard, J.M., Martel, R., Lefebvre, R., Downe, S., 2003. Research on the Environmental Conditions of Ground and Surface Water Prevailing in the Training Area at CFB Gagetown, New Brunswick. Technical Report, DRDC Valcartier TR 2003-016, Defence R&D Canada – Valcartier, Quebec, Canada.

Thiboutot, S., Ampleman, G., Brochu, S., Martel, R., Sunahara, G., Hawari, J., Nicklin, S., Provatas, A., Pennington, J.C., Jenkins, T.F., Hewitt, A., 2003. *Protocol for Energetic Materials-Contaminated Sites Characterisation*. Final Report, Volume 2, 32 pp.

Thiboutot, S., Ampleman, G., Marois, A., Gagnon, A., Gilbert, D., Tanguay, V., Poulin, I., 2008. *Deposition of Gun Propellant Residues from 84-mm Carl Gustav Rocket Firing*. Technical Report, DRDC Valcartier TR 2007-408, Defence R&D Canada – Valcartier, Quebec, Canada.

Thompson, K.T., Crocker, F.H. Fredrickson, H.L., 2005. *Mineralization of the Cyclic Nitramine Explosive Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine by *Gordonia* and *Williamsia* sp.* Applied and Environmental Microbiology, 71 (12), p. 8265-8272.

Thorn, K. A., Kennedy, K.R., 2002a. *¹⁵N NMR Investigation of the Covalent Binding of Reduced TNT Amines to Soil Humic Acid, Model Compounds, and Lignocellulose*. DOI: 10.1021/es011383j, Environmental Science and Technology, 36 (17), p. 3787–3796.

Thorn, K.A., Pennington, J.C., Hayes, C.A., 2002b. *¹⁵N NMR Investigation of the Reduction and Binding of TNT in an Aerobic Bench Scale Reactor Simulating Windrow Composting*. Environmental Science and Technology, 36, p. 3797–3805.

Townsend, D.M., Myers, T.E., 1996. *Recent Developments in Formulating Model Descriptors for Subsurface Transformation and Sorption of TNT, RDX and HMX*. Technical Report IRRP-96-1, U.S. Army Corps of Engineers, Washington, DC 20314-1000.

Tsai, S.Y., Davis, M.J., Benioff, P.A., 1985. *Cornhuster Army Ammunition Plant Aquifer Restoration Alternatives Study*. Report No. AMXTH-AS-CR-85013, U.S. Army Toxic and Hazardous Materials Agency (now AEC).

Tucker, W.A., Murphy, G.J., Arenberg, E.D., 2002. *Adsorption of RDX to Soil With Low Organic Carbon : Laboratory Results, Field Observations, Remedial Implication*. *Soil Sediment Contamination*, 11, p. 809-826.

United States Pharmacopeial Convention Inc., 1990. *The United States Pharmacopeia and The National Formulary*. 22nd rev., 17th ed. Rockville, Maryland, p. 1578-1579.

Urbanski, T., 1984. *Chemistry and Technology of Explosives*. Institute of Organic Chemistry and Technology, Technical University, Warsaw, Poland, Volume 4.

Urbanski, T., 1964. *Chemistry and Technology of Explosives*. Macmillan Co., New-York, Volume 1.

Vasudevan, V., Sundararajan, G., 1999. *Propellants, Explosives*. *Pyrotechnics*, 24, p. 295-300.

Walker, B.M., Rider, C.P., 1988. *Handbook of Thermoplastic Elastomers*. 2nd edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York.

Walsh, M.R., Walsh, M.E., Bigl, S.R., Perron, N.M., Lambert, D.J., Hewitt, A.D., 2007. *Propellant Residues Deposition From Small Arms Munitions*. US Army Corps of Engineers, ERDC/CREEL TR-07-17.

West, J.C., Cooper, S.L., 1978. *Thermoplastic Elastomers*. Science and Technology of Rubbers, Academic Press, chapter 13, p. 531-567.

Weissmahr, K.W., Hildenbrand, M., Schwarzenbach, R.P., Haderlein, S.B., 1999. *Laboratory and Field Scale Evaluation of Geochemical Controls on Groundwater Transport of Nitroaromatic Ammunition Residues*. *Environmental Science and Technology*, 33, p. 2593-2600.

Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Newell, C.J., Wilson, J.T., 1999. *Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface*. John Wiley and Sons, N.Y.

Xue, SK., Iskandar, I.K. Selim, H.M., 1995. *Adsorption-Desorption of 2,4,6-Trinitrotoluene and Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine in soils*. *Soil Science*, 160 (5), p. 317-327.

Yinon, J., Zitrin, S., 1993. *Modern Methods and Applications in Analysis of Explosives*. John Wiley & Sons Ltd, Baffins Lane, Chichester, West Sussex, England.

Zhao, J.-S., Halasz, A., Paquet, L., Beaulieu, C., Hawari, J., 2002. *Biodegradation of Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine and its Mononitroso Derivate Hexahydro-1-Nitroso-3,5-Dinitro-1,3,5-Triazine by Klebsiella pneumoniae strain SCZ-1 Isolated From an Anaerobic Sludge*. Applied and Environmental Microbiology, 68 (11), p. 5336-5341.

Zukas, J.A., Walters, W.P. 1998. *Explosive Effects and Applications*. Springer, New York.

Sites Internet Consultés

Environmental Protection Agency, Administrative Order 2
<http://www.epa.gov/ne/mmr/order.html> , consulté le 20 janvier 2008.

EPA, 2009. <http://www.epa.gov/NCEA/iris/subst/0313.htm> consulté le 15 février 2009.

EPA, 2009 <http://www.epa.gov/NCEA/iris/subst/0311.htm> consulté le 15 février 2009.

Eurengo, 2009 <http://www.energetic-materials.com/fr/publications/docs/EURENCO.pdf>

<http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts98.html> consulté le 29 mai 2009.

<http://groundwaterprogram.army.mil/community/facts/hmx.pdf> consulté le 29 mai 2009.

<http://www.dhss.delaware.gov/dph/files/hmxfaq.txt> consulté le 29 mai 2009.

http://gsa.confex.com/gsa/2001AM/finalprogram/abstract_17200.htm consulté le 29 mai 2009.

<http://www.epa.gov/NCEA/iris/subst/0269.htm> consulté le 29 mai 2009.

http://www.plm.automation.siemens.com/en_us/products/velocity/solidedge/, *Solid Edge*, site consulté le 20 août 09

Wikipédia, 2008. http://fr.wikipedia.org/wiki/Accident_de_l'USS_Forrestal consulté le 20 janvier 2008.

Annexe A
Propriétés des matériaux énergétiques



Tableau A.1. Propriétés des matériaux énergétiques (Teipel, 2005)

Abréviation	Nom	Applications ^a	Densité (g/cm ³)	Balance Oxygène (%)	Énergie Formation (kJ/mol)
<i>Matériaux énergétiques existants</i>					
TNT	2,4,6-Trinitrotoluène	HX	1.65	-74.0	-45.4
RDX	Cyclo-1,3,5-triméthylène-2,4,6-trinitramine	HX; RP; GP	1.81	-21.6	92.6
HMX (β)	Cyclotetraméthyl- enetetranitramine	HX; RP; GP	1.96	-21.6	104.8
PETN	Pentaérythrol tetranitrate	HX	1.76	-10.1	-502.8
NTO	3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one	HX	1.92	-24.6	-96.7
NG	Nitroglycerine	RP; GP	1.59	3.5	-351.5
NC	Nitrocellulose (13% N)	RP; GP	1.66	-31.8	-669.8
AN	Ammonium nitrate	HX; RP	1.72	20.0	-354.6
AP	Ammonium perchlorate	RP; HX	1.95	34.0	-283.1
<i>Nouveaux matériaux énergétiques</i>					
TNAZ	1,3,3-Trinitroazetidir.	HX; RP; GP	1.84	-16.7	26.1
CL-20 (HNIW)	2,4,6,8,10,12-(Hexanitro- hexaaza)tetracyclododecane	HX; RP; GP	2.04	-11.0	460.0
FOX-7	1,1-Diamino-2,2-dinitroéthène	HX; GP; RP	1.89	-21.6	-118.9
ONC	Octanitrocubane	HX	1.98	0.0	465.3
ADN	Ammonium dinitramide	RP; HX; GP	1.81	25.8	-125.3

^a HX, explosif ; RP, propulsif ; GP, poudre à canon

Tableau A.2. Caractéristiques de performances des composés explosifs et de certaines formulations énergétiques (Teipel, 2005)

Formulation	ΔH_f (kcal/kg)	ρ (g/cm ³)	D_{calc} (m/s)	P_{CJ} (GPa)	ΔE at $V/V_0 = 6.5$ (kJ/cm ³)	V_{gas} at 1 bar (cm ³ /g)
TNT	-70.5	1.654	6881	19.53	-5.53	738
RDX	72.0	1.816	8977	35.17	-8.91	903
HMX	60.5	1.910	9320	39.63	-9.57	886
PETN	-407.4	1.778	8564	31.39	-8.43	852
TATB	-129.38	1.937	8114	31.15	-6.94	737
HNS	41.53	1.745	7241	23.40	-6.30	709
NTO	-237.8	1.930	8558	31.12	-6.63	768
TNAZ	45.29	1.840	9006	36.37	-9.39	877
CL-20	220.0	2.044	10065	48.23	-11.22	827
FOX-7	-85.77	1.885	9044	36.05	-8.60	873
ADN	-288.5	1.812	8074	23.72	-4.91	987
LX-14:						
95 % HMX/5 % estane	10.07	1.853	8838	35.11	-8.67	880
LX-19:						
95 % CL-20/5 % estane	161.6	1.972	9453	42.46	-10.07	827
Composition B:						
60 % RDX/40 % TNT	9.55	1.726	7936	27.07	-7.23	840
60 % RDX/40 % TNAZ	55.4	1.801	8827	34.16	-8.81	894
Octol:						
75 HMX/25 TNT	27.76	1.839	8604	33.54	-8.41	850
75 HMX/25 TNAZ	56.73	1.892	9237	38.69	-9.52	883

ΔH_f = Chaleur de formation ρ_0 = Densité
 D_{calc} = Vitesse de détonation calculée P_{CJ} = Pression de détonation calculée
 ΔE at $V/V_0 = 6.5$ = Énergie de Gurney calculée pour un ratio d'expansion de 6,5
 V_{gas} = Volume des gaz à 1 bar pour 1g d'explosif

Tableau A.3. Propriétés des composés explosifs et de certaines formulations énergétiques (Teipel, 2005)

Formulation	Sensibilité à la friction (N)	Sensibilité à l'impact (N m)	Point de déflagration (°C)
TNT	353	15	300
RDX	120	7.4	230
HMX	120	7.4	287
CL-20	54	4	228
TNAZ	324	6	>240
TATB	353	50	>325
FOX-7	216	15-40	>240

**Tableau A.4. Solubilité et vitesse de dissolution du TNT, RDX et HMX
(Lewis, 2006)**

Explosive	Solubilité (mg/L)	Reference	Dissolution ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Reference
TNT	51.3 (6 °C, pH 6.9)	Ro et al (1996)	0.69 ($r^2=0.984$) 1.15 ($r^2=0.986$)	Lynch et al 2001 Jenkins and Miyares 1997 (unpublished) ¹
	64.0 (12 °C, pH 6.9)	ibid		
	88.5 (20 °C, pH 7.3)	ibid		
	100.5 (25 °C, pH 6.8)	ibid		
	204.5 (42 °C, pH 6.8)	ibid		
	55.9 (2.7 °C, pH 6.2)	Lynch et al (2001)		
	56.7 (4.7 °C, pH 6.2)	ibid		
	100.2 (20 °C, pH 6.2)	ibid		
	234.4 (37.8 °C, pH 6.2)	ibid		
RDX	28.9 (10 °C)	Sikka et al. (1980)	0.096	Lynch et al (2001) Jenkins and Miyares 1997 (unpublished)
	42.3 (20 °C)	Sikka et al. (1980)	0.100	
	38.4 (20 °C)	Spanggard et al. (1983b)		
	59.9 (25 °C)	Banerjee, Yalkowsky, & Valvani (1980)		
	59.9 (26.5 °C)	Sikka et al. (1980)		
	75.7 (30 °C)	Sikka et al. (1980)		
	18.1 (2.1 °C, pH 6.2)	Sikka et al. (1980)		
	14.1 (3.9 °C, pH 6.2)	Lynch et al (2001)		
	37.5 (20°, pH 6.2)	ibid		
	85.2 (34.1° C, pH 6.2)	ibid		
Comp B	<u>TNT</u> 127.02 (26.3° C)	Lynch et al (2002)	<u>TNT</u> 0.16 (10° C)	Lynch et al (2002)
	<u>RDX</u> 52.52 (26.6° C)		<u>RDX</u> 0.0024 (10° C)	
	<u>HMX</u> 4.46 (26.6° C)		<u>HMX</u> 9.1 (10° C)	
<p>1. T. F. Jenkins and P. H. Miyares, Cold Regions Research and Engineering Laboratory, U.S. Army Engineer Research and Development Center, Hanover, NH, 3 December 1997, data non publié, en Brannon et Pennington (2002)</p>				

Tableau A.5. Constantes d'adsorption du TNT dans la littérature
(Lewis, 2006)

Site	Support	K _d (L/kg)	R ₂ (%)	Q _{max} (mg/g)	n	Reference
LAAP ML	Aquifer	6.04	3.5	0.015	5	Pennington et al, 1999
LAAP BR-SM	Aquifer	6.09	3.8	0.016	6	
LAAP CL	Aquifer	6.27	6.1	0.022	15	
LAAP SM	Aquifer	6.17	5.5	0.02	7.5	
Norborne C	Surface	1.24	9.14	0.23	13	Ainsworth et al, 1993
Cloudland C	Surface	0.81	5.8	0.05	30	
Westmoreland B1	Surface	0.88	6.9	0.98	13.8	
Ocala C4	Surface	4.3	33.8	0.08	33	
Burbank AP	Surface	1.04	5.5	0.5	4	
Sand	Surface	6.47	1.73	0.36	2.8	Brannon et al, 1992
Silt	Surface	2.23	72	0.96	6.3	
Koln	Surface	2.86	16.3	0.18	10.6	
Nonwood	Surface	3.84	4.1	0.32	3	Xue, Iskandar and Selim, 1999
Cornwainers	Surface	4.1	33.3	0.83	20	Pennington and Patrick, 1990
Chena	Surface	3.7	31.2	2.8	20.6	
Holston A	Surface	4.4	26.8	2.7	18.1	
Holston B	Surface	3	35.2	1.2	43.8	
Iowa	Surface	5.2	44.7	1.4	30	
Joliet	Surface	6.8	102	3.6	23.8	
Kansas	Surface	5.7	130.4	2.6	26.3	
Lansier	Surface	2.8	15.5	0.89	10	
Lenghorn	Surface	3.7	20.9	0.56	16	
Louisiana	Surface	2.5	16.3	0.37	10.6	
Navport	Surface	2.3	13.4	3.6	5.8	
Ridford	Surface	3.2	21.5	1.1	25	
Severna	Surface	2.5	13.2	1.3	5	
Vancouver	Surface	4.05	48.4	1.7	8	
Clay	Surface	11	124.9	2.4	54.4	
Silt	Surface	2.8	17.2	0.57	17.5	Townsend, Myers and Adrien, 1995
Sharkey clay	Surface	10	38.9	2.4	48.7	
WES-silt	Surface	4.5	12.4	0.57	7.5	
Ottawa sand	Surface	1.5	NM	NM	0	Pennington et al, 1995
Crane silt	Surface	6.16	15	1.3	23	
Agricultural topsoil	Surface	6.38	14.8	4.9	4	Sheremata and Hawari (2000)
Agricultural topsoil	Surface	6.38 - 11.99	14.8	8.4	4	Sheremata et al. (2001)
Various		0-10	NA	NA	NA	Townsend and Myers (1998)
LAAP A	Surface	1.09	2.6	0.21	6	Price et al.(2000)
LAAP C	Surface	1.06	6.8	0.08	12	
LAAP D	Surface	1.67	15.5	0.2	32	
Montmorillonite	Pure clay	413	27.7	NM	NM	
Sand (Borden)	Pure sand	0.4	NM	0.02	2	Cattaneo et al.(2000)
Sand (4% clay)	Surface	1.3	NM	NM	4	
Loam	Surface	1.5	NM	NM	NM	
Kadishclay	Pure clay	1	NM	NM	NM	
Montmorillonite	Pure clay	136	NM	NM	NM	

*NM = non mesuré

**Tableau A.6. Constantes d'adsorption du RDX dans la littérature
(Lewis, 2006)**

Site	K_d (L/kg)	K_d (L/kg)	K_d (L/kg)	K_d (L/kg)	Reference
LAAP ML	0.21	3.5	0.015	5	Pennington et al. (1999)
LAAP SP-SM	0.33	3.5	0.015	5	
LAAP CL	0.33	0.1	0.182	15	
LAAP SM	0.33	5.5	0.02	7.5	Ainsworth et al. (1993)
En-B1	0.27	0.92	0.46	16.5	
Coulford C	0.12	5.5	0.05	30	
Coed AP	0.43	4.88	0.99	82	
Coed BT	0.31	2.92	0.32	69	
Burbank Ap	0.16	5.5	0.5	4	
Kenema BC	0.99	31.4	0.5	44	
Kenema BT	1.21	26	1.43	44	
Oste C4	2.37	23.3	0.08	33	
Watson Bag	1.45	10.3	0.4	47	
Westmoreland A1	1.65	6.91	2.03	14.4	Tucker et al. (1985)
	2.39	72.4	0.04	38.2	
	0.81	30.3	0.64	30.3	
	0.5	27.7	0.32	10.3	
	2.43	41.8	0.32	6.8	
	7.3	14.5	3.1	3.8	
	0.67	6.7	0.18	9.2	
	0.74	6.7	1.23	10.7	
	0.57	2.9	0.1	4.8	
	0.66	22	0.23	30.1	
	0.7	19	0.4	37.6	
	0.57	44.7	0.98	22.2	
0.87	41.5	0.84	20.3		
Sand	0.29	1.73	0.36	2.5	Brannon et al. (1992)
So	1.2	73	0.96	6.3	
Rothman (saturated)	6.4	116	0.82	18.5	Xue Iskander and Selim (1995)
North soil	1.59	16.3	0.18	10.6	
Northwood soil	1.57	4.1	0.32	3	
Yokota clay	3.5	38.9	2.4	48.7	
West end	2.2	45.7	0.18	7.5	
Yuma	1.67	5.6	0.84	5	Brannon, unpublished data
D Street	0.82	1.8	0.17	0	
Yokota clay	0.96	38.9	2.4	34	
WES sil.	0.77	12.4	0.87	7.5	
Oregon sand	0	NM	NM	0	Myers et al. (1998)
Shapshburg A horizon	0.97	18.3	1.7	36	
Shapshburg C horizon	0.95	19	6.4	32	
Agro. field topsoil	0.382	14.5	4.9	4	Sheremata et al. (2001)
Various	0.2-7.9	NA	NA	NA	Townsend and Myers (1996)
LAAP O	0.26	15.5	0.2	32	Price et al. (2000)

*NM = non mesuré

**Tableau A.7. Constantes d'adsorption du HMX dans la littérature
(Lewis, 2006)**

Site	Phase	K_d	K_{oc}	f_{oc}	$f_{oc} K_{oc}$	Source
LAAP ML	Aquifer	0.086	3.5	0.015	5	Perrington et al. (1999)
LAAP SP-SM	Aquifer	0.2	3.6	0.015	5	
LAAP CL	Aquifer	0.37	8.1	0.162	15	
LAAP SM	Aquifer	0.2	5.5	0.02	7.5	
LAAP D	Aquifer	2.39	15.5	0.2	32	Price et al. (2000)
Browns Lake	Surface	7.42	15.3	0.38	10	Brannon et al. (1999)
Sharkey clay	Surface	12.1	38.9	2.4	48.8	
St. Mary Parish	Surface	17.7	14.2	0.19	20	
Floodway B	Surface	4.25	9.8	0.634	5	
Socorro S	Surface	3.25	34	0.08	36	
Socorro P	Surface	1.17	27.3	0.12	27.5	
Grange Hall silt	Surface	0.12	16.7	0.29	10	
Yuma 1B	Surface	5.02	5.6	0.03	5	
China Lake	Surface	1.65	3.5	0.02	5	
Sharkey clay	Surface	1.8	38.9	2.4	48.7	
WES-silt	Surface	1.17	12.4	0.57	7.5	Myers et al. (1996)1
Ottawa sand	Surface	0	NM	NM	0	McGrath (1995)
Holston River	Sediment	6.7	NM	1.3	NM	
Brannon	Pure clay	4.99	13.2	0.19	30	Brannon et al. (1999)

*NM = non mesuré

Annexe B
Dessins Techniques



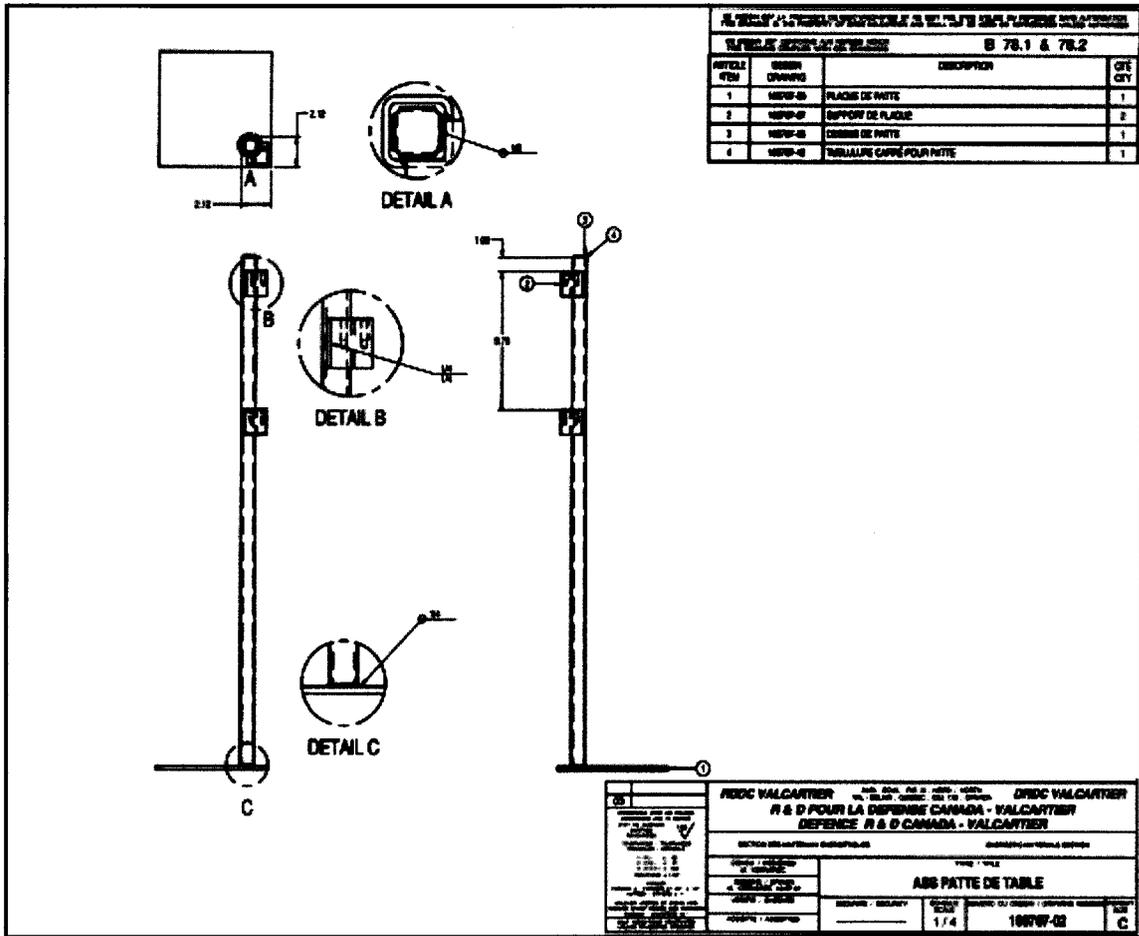


Figure B.3. Plan de l'assemblage des pattes de la table

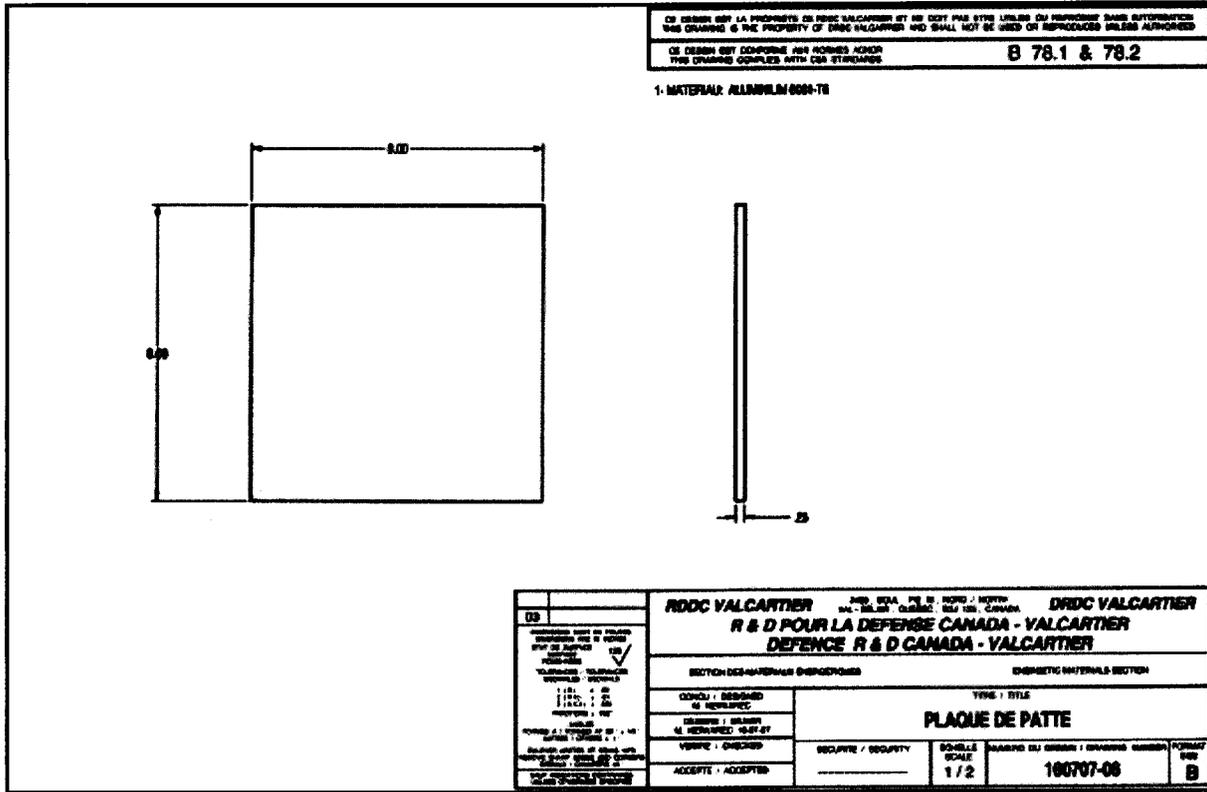


Figure B.4. Plan des plaques stabilisantes des pattes de la table

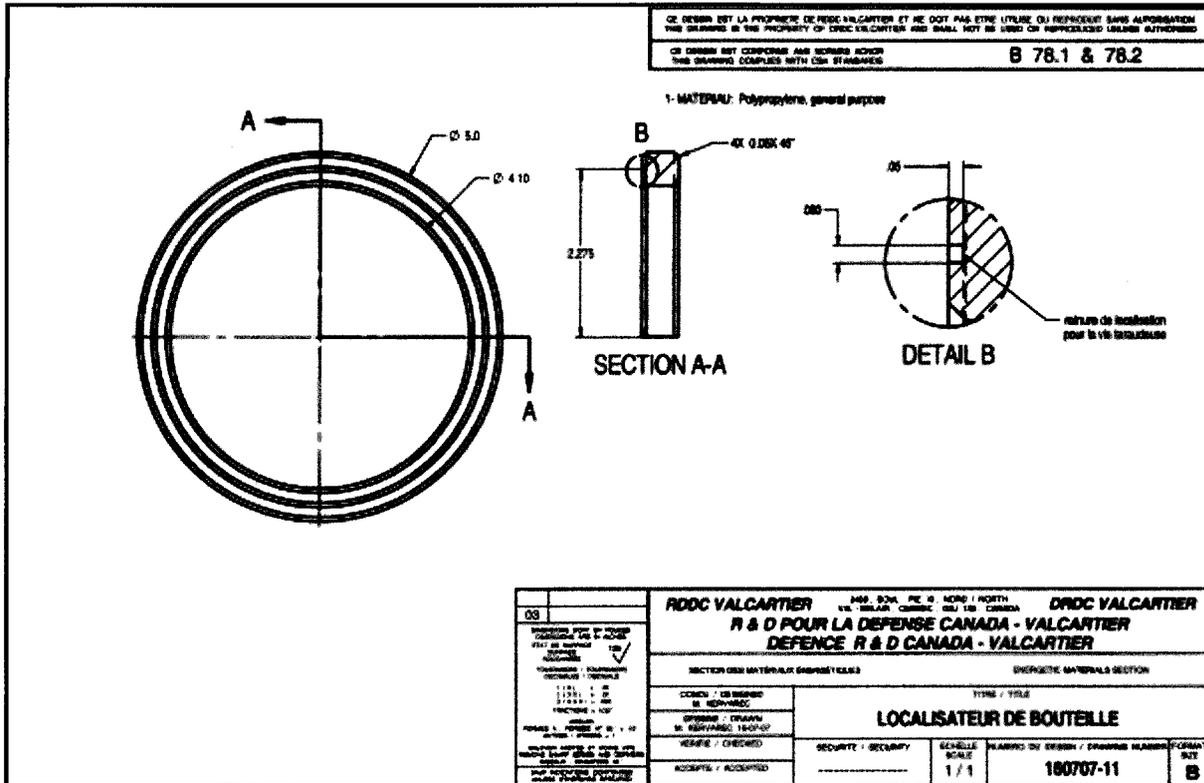


Figure B.5. Plan des localisateurs des bouteilles d'échantillonnage

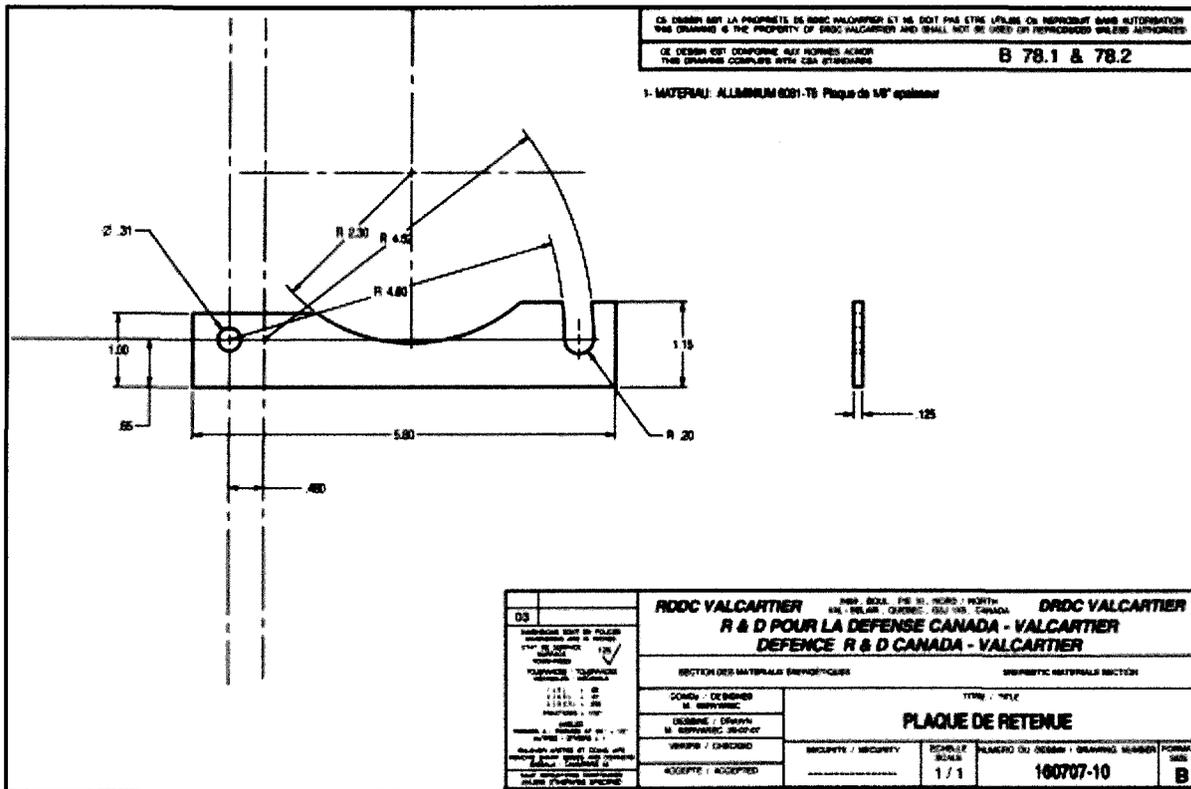


Figure B.7. Plan des plaques de retenue pour les supports à Büchner

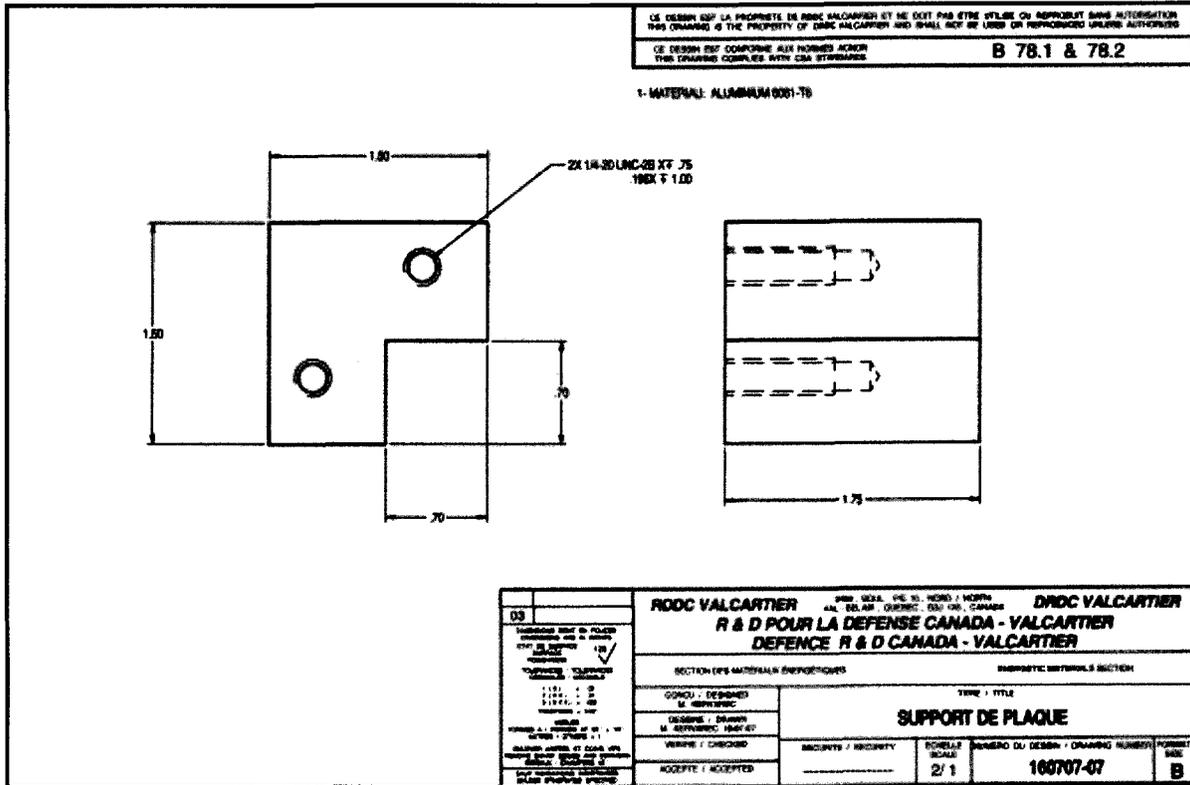


Figure B.8. Plan des supports pour les plaques

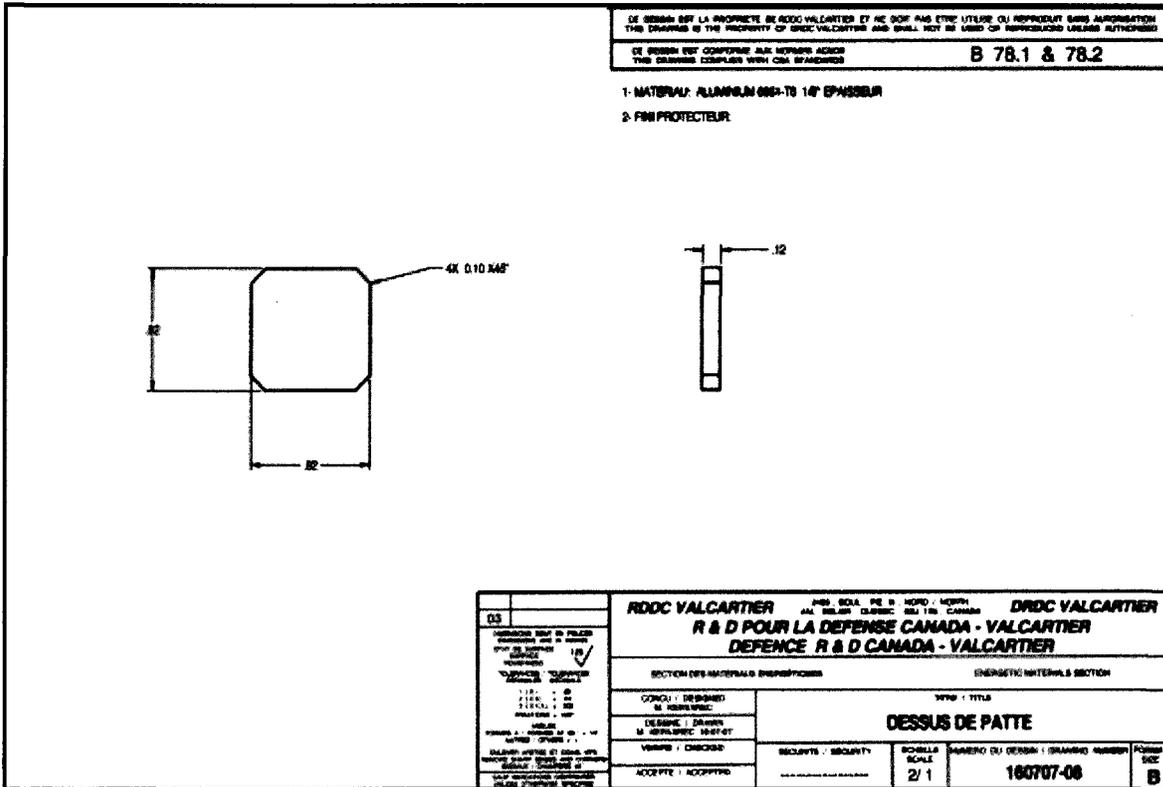


Figure B.9. Plan du dessus de patte de table

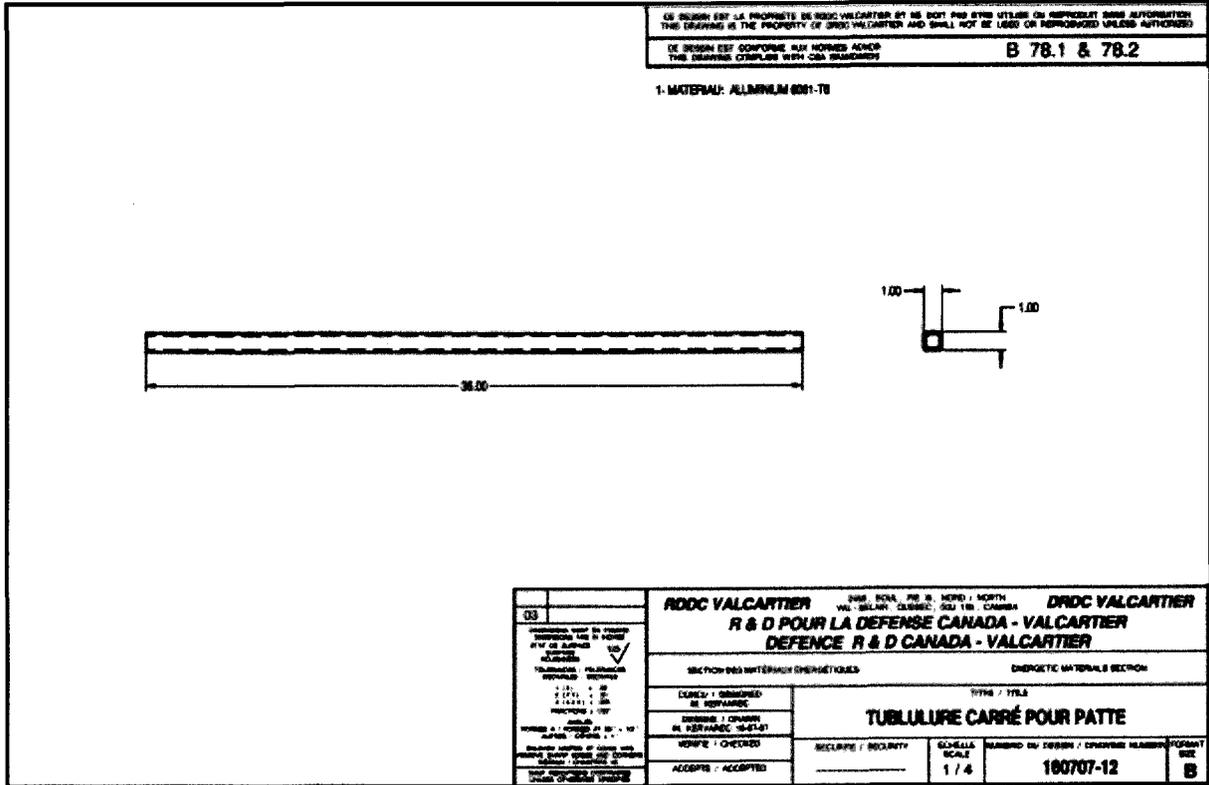


Figure B.10. Plan des tubulures carrées pour les pattes de table

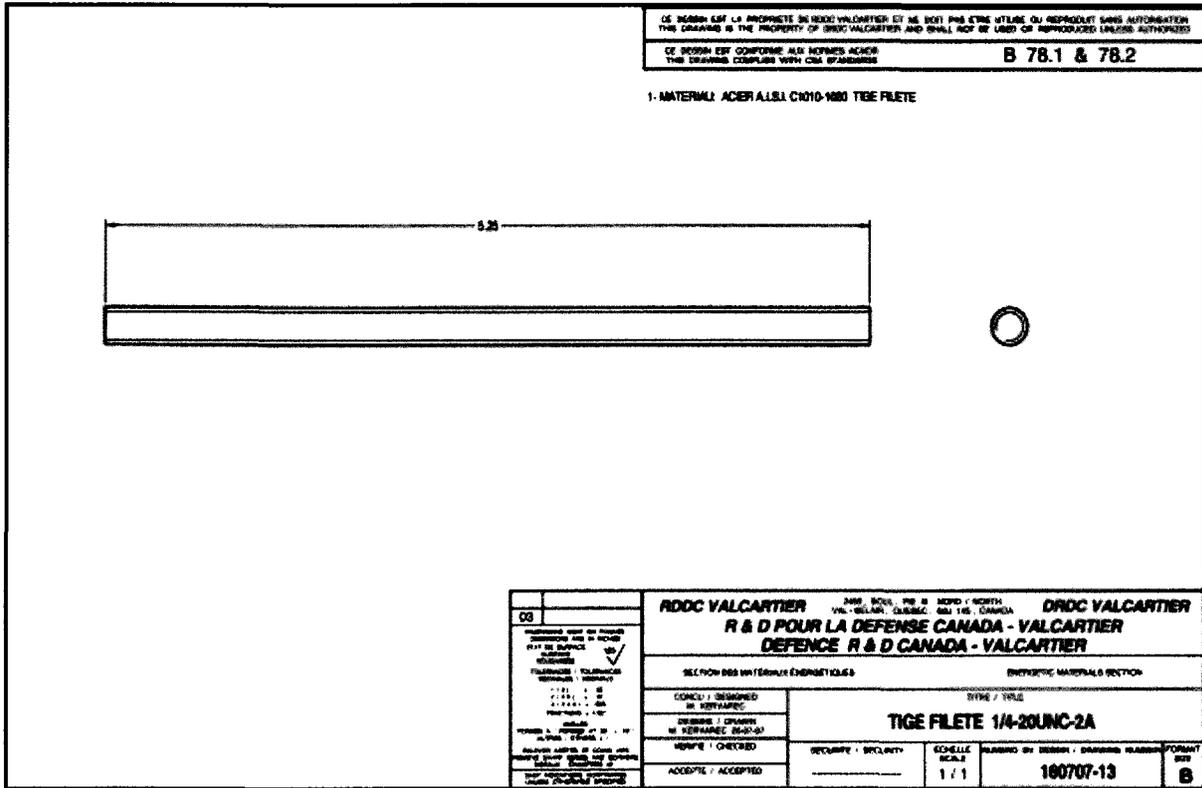


Figure B.11. Plan des tiges filetées

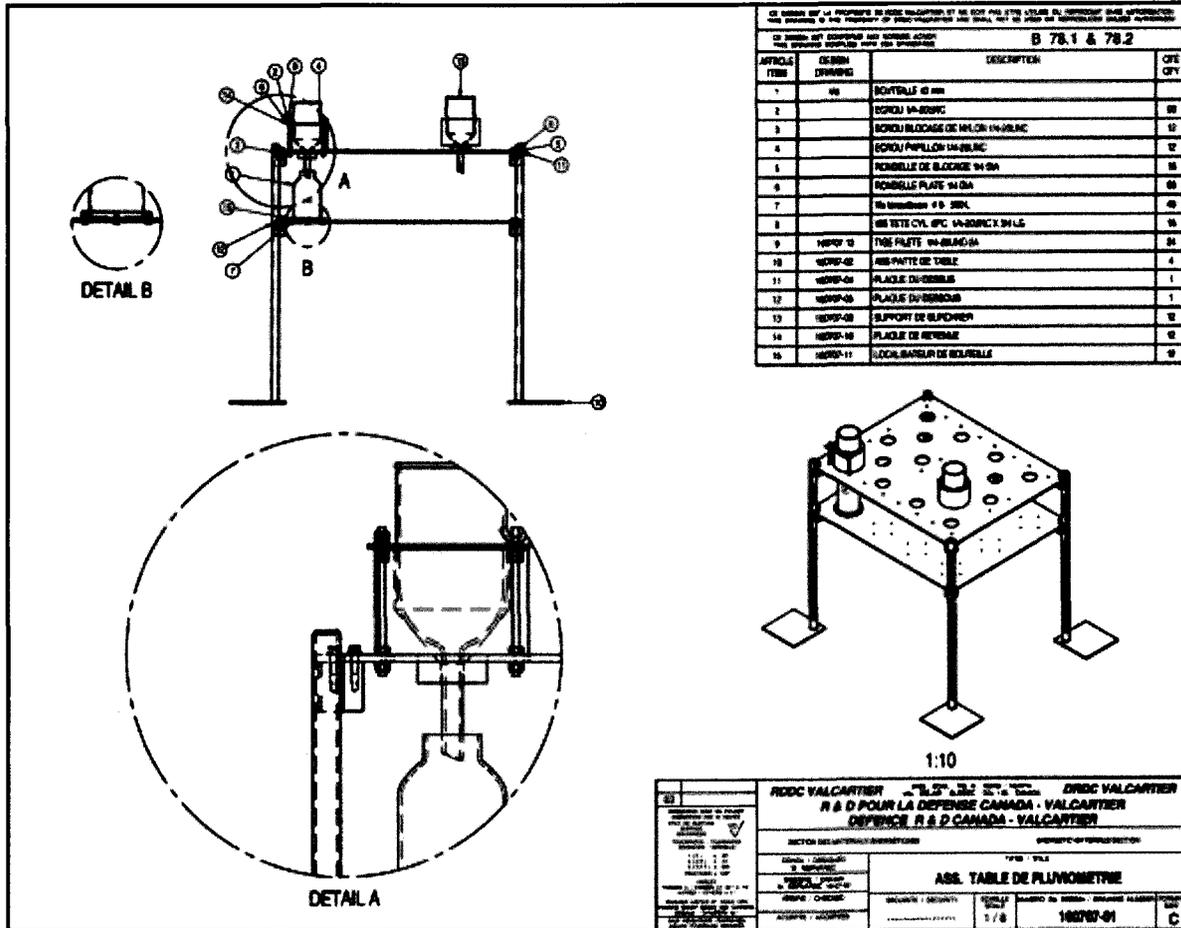


Figure B.12. Plan de l'assemblage de la table

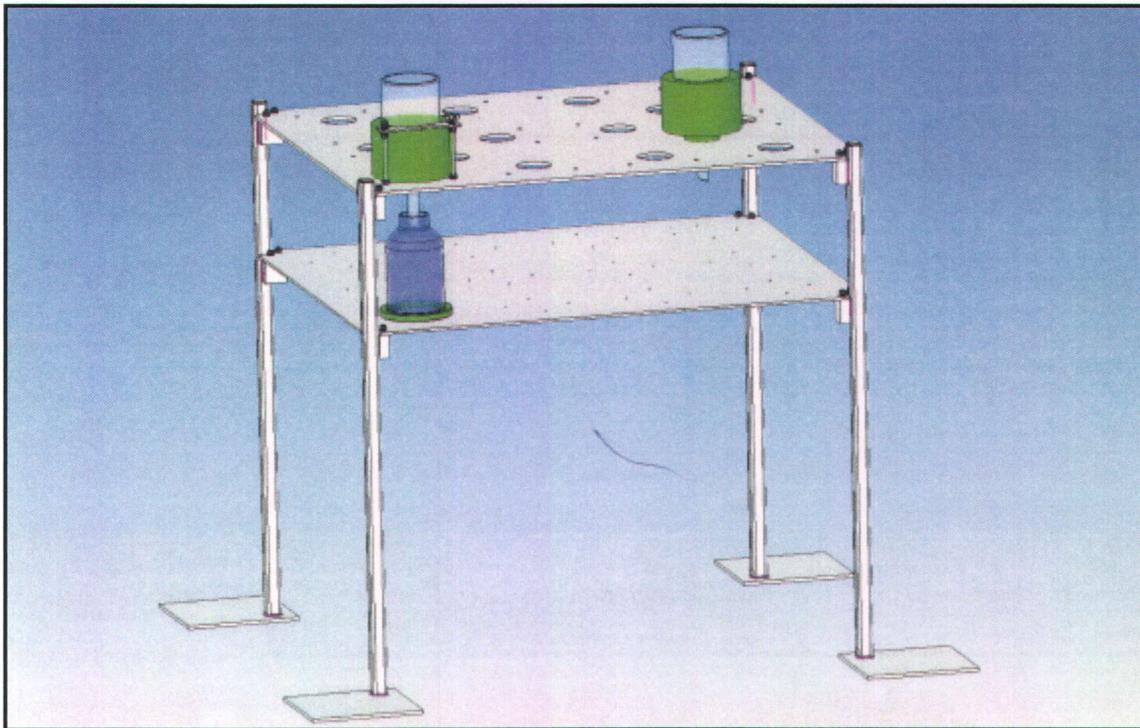


Figure B.13. Dessin technique de la table (vue de face)

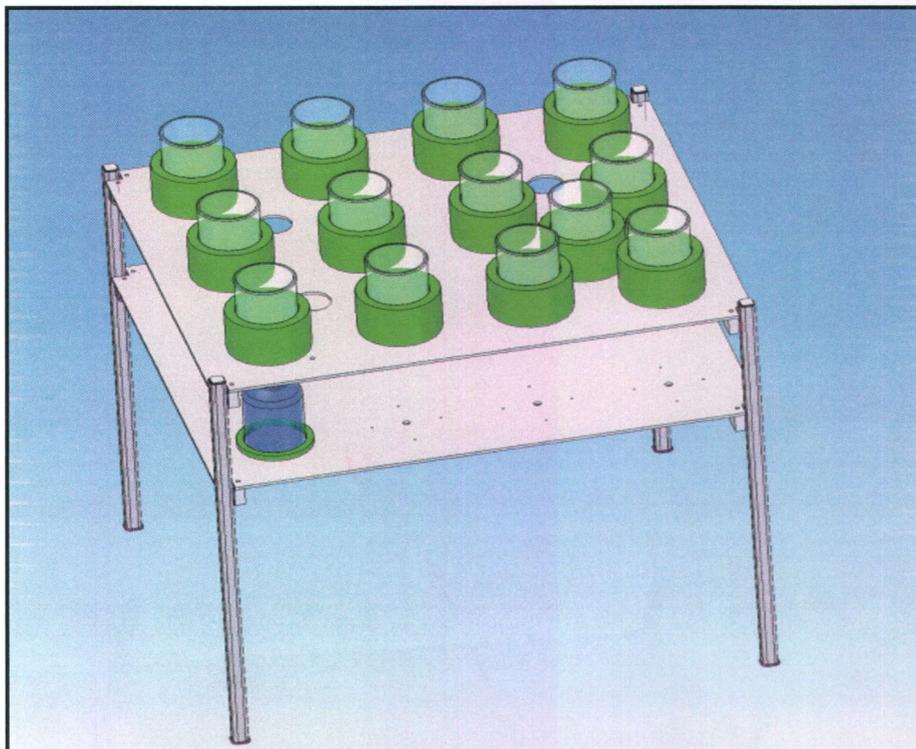


Figure B.14. Dessin technique de la table (vue du dessus)

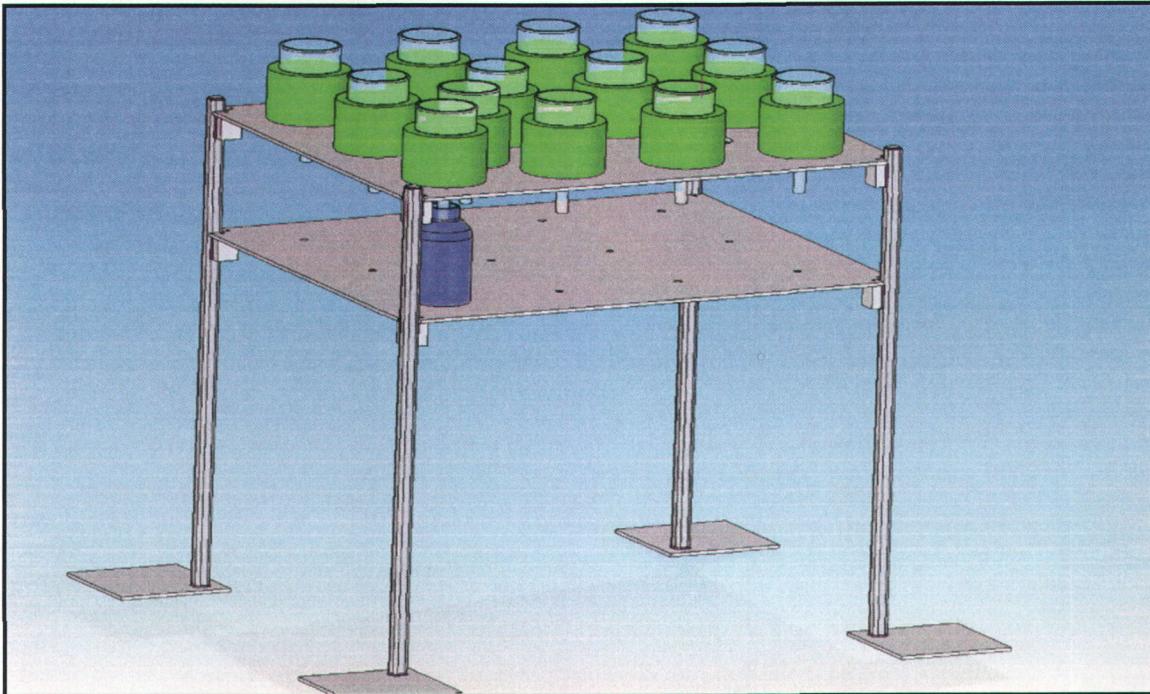


Figure B.15. Dessin technique de la table avec les Büchner et une bouteille d'échantillonnage (vue de face)

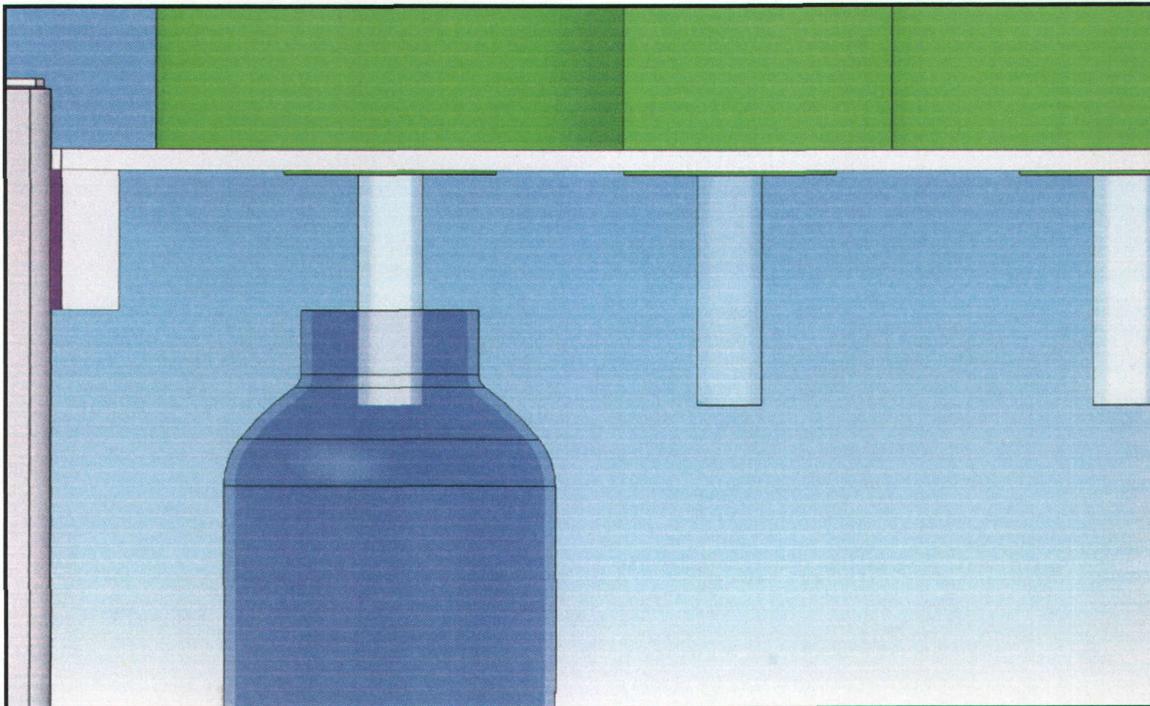


Figure B.16. Dessin technique de l'ajustement d'une bouteille d'échantillonnage (vue de face)

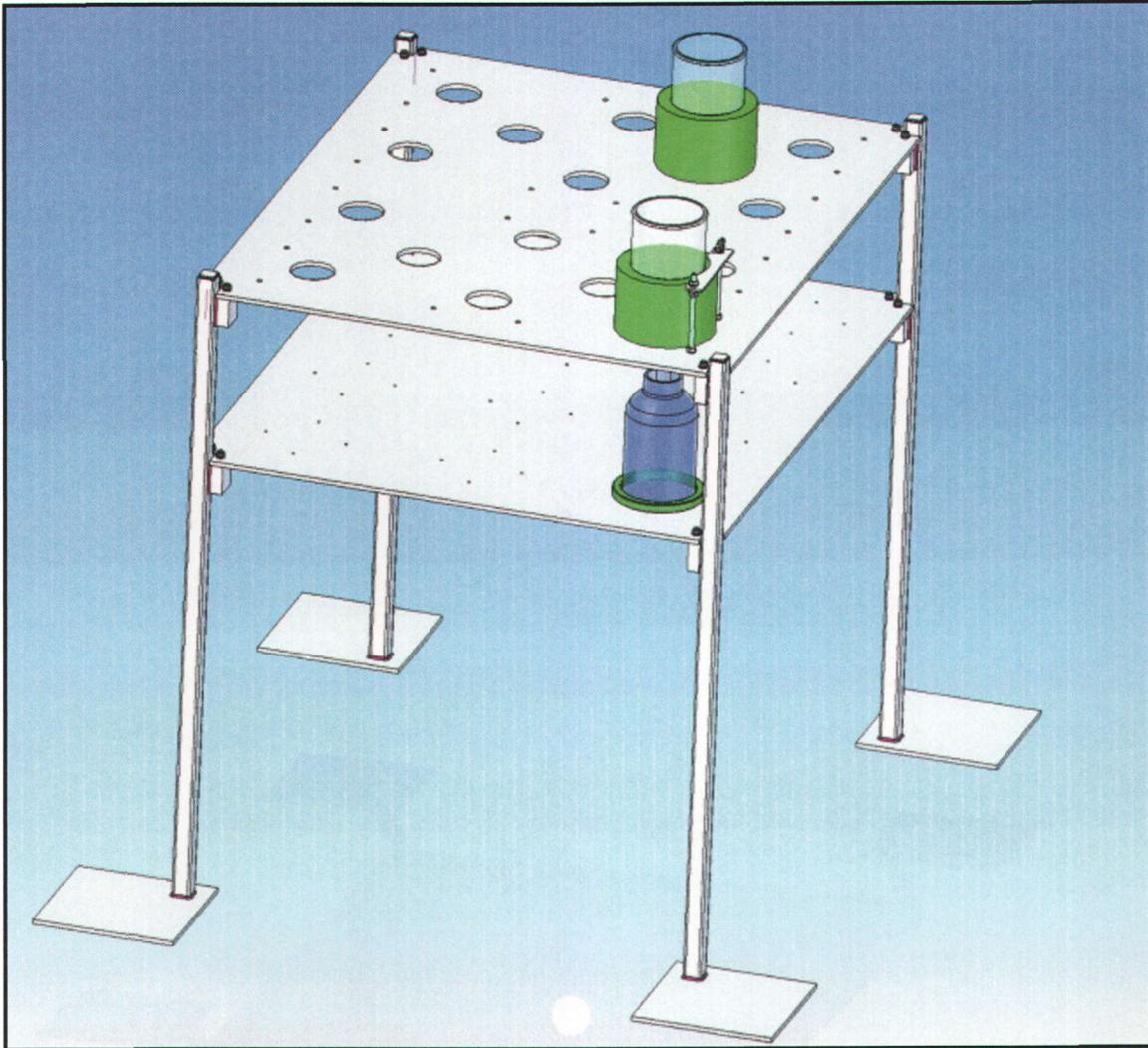


Figure B.17. Dessin technique de la table avec tous les composants (vue du dessus)

Annexe C
Essais de dissolution en conditions statiques



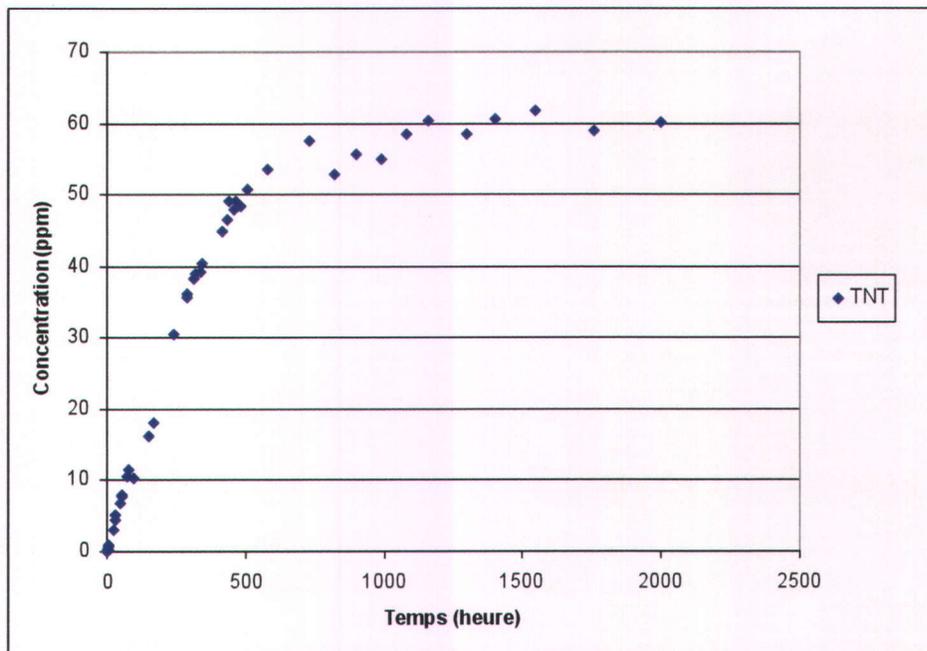


Figure C.1. Dissolution en conditions statiques du TNT sous forme de pastille dans l'eau à 8°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

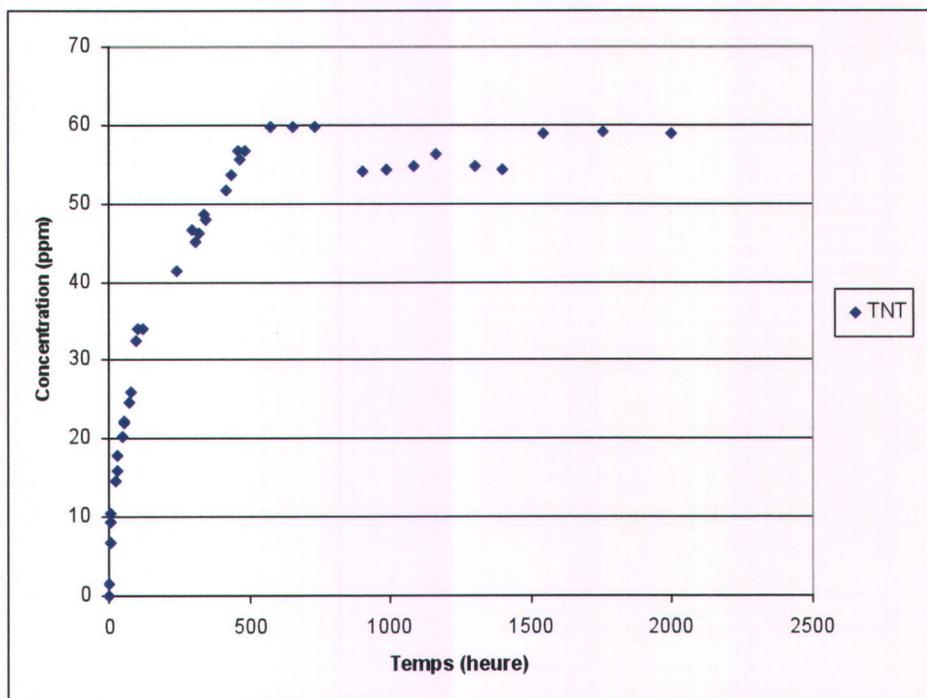


Figure C.2. Dissolution en conditions statiques du TNT sous forme de poudre dans l'eau à 8°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

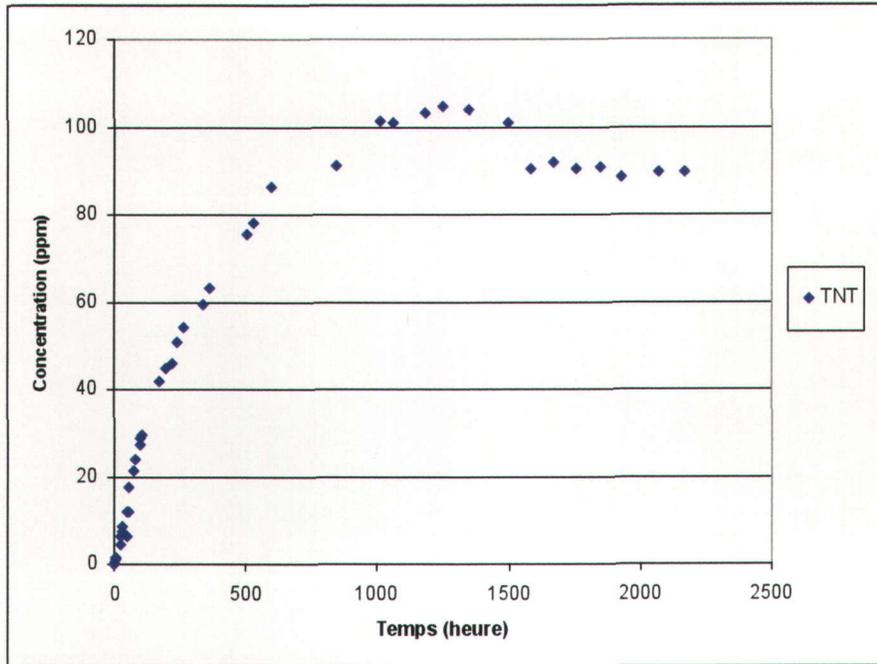


Figure C.3. Dissolution en conditions statiques du TNT sous forme de pastille dans l'eau à 15°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

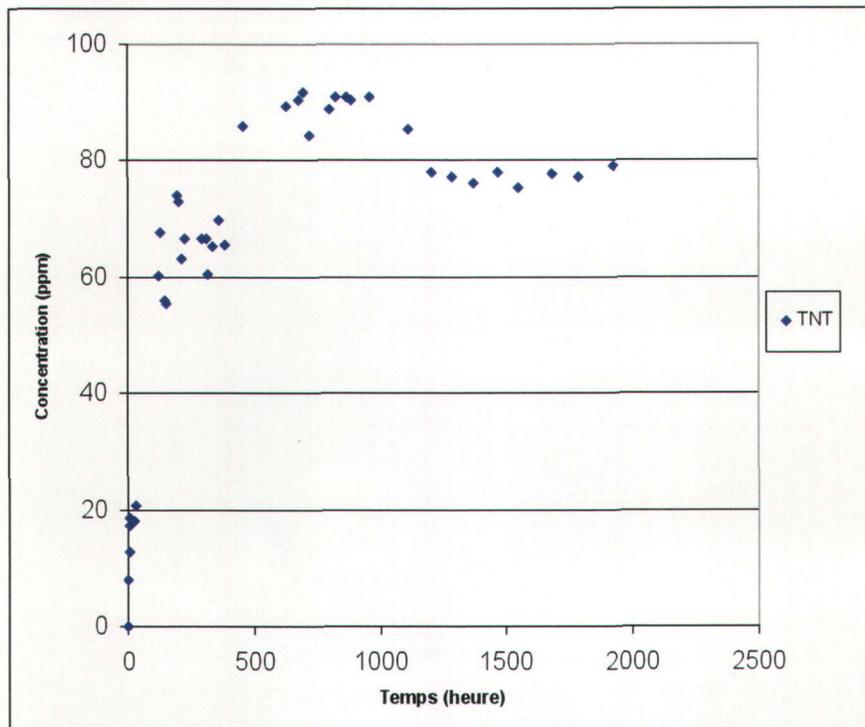


Figure C.4 Dissolution en conditions statiques du TNT sous forme de poudre dans l'eau à 15°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

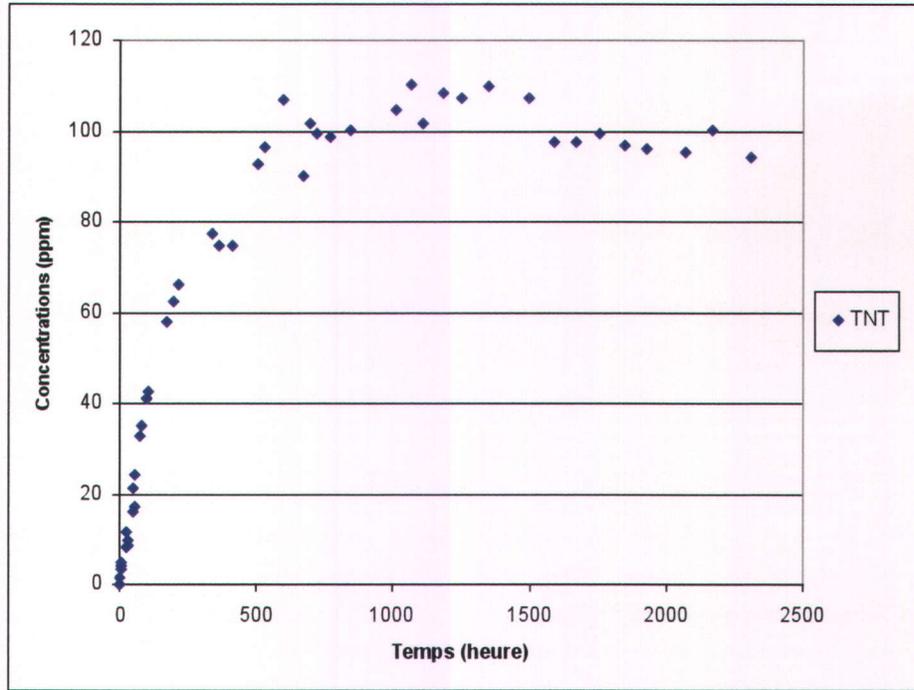


Figure C.5. Dissolution en conditions statiques du TNT sous forme de pastille dans l'eau à 20°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

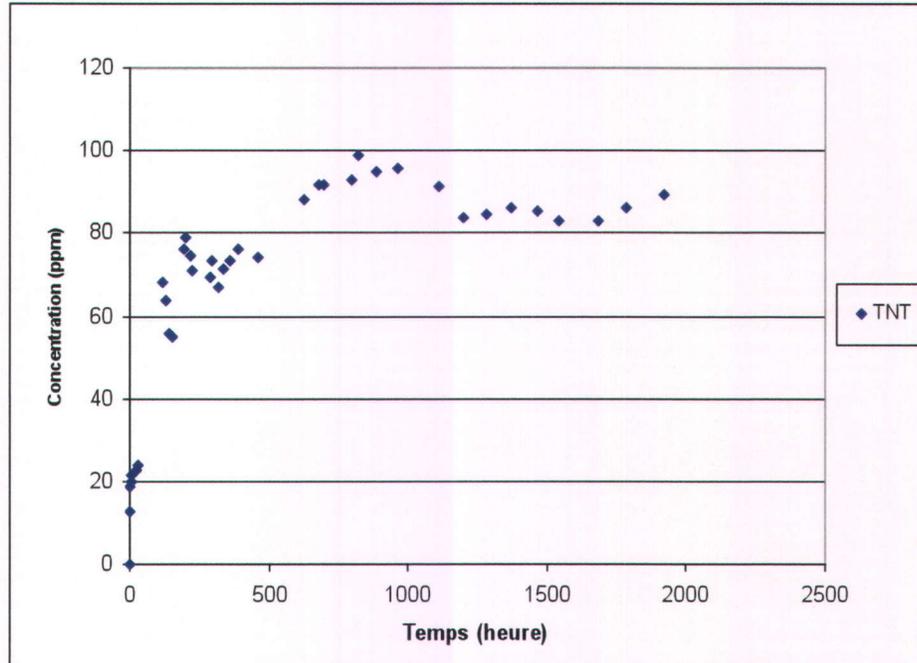


Figure C.6. Dissolution en conditions statiques du TNT sous forme de poudre dans l'eau à 20°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

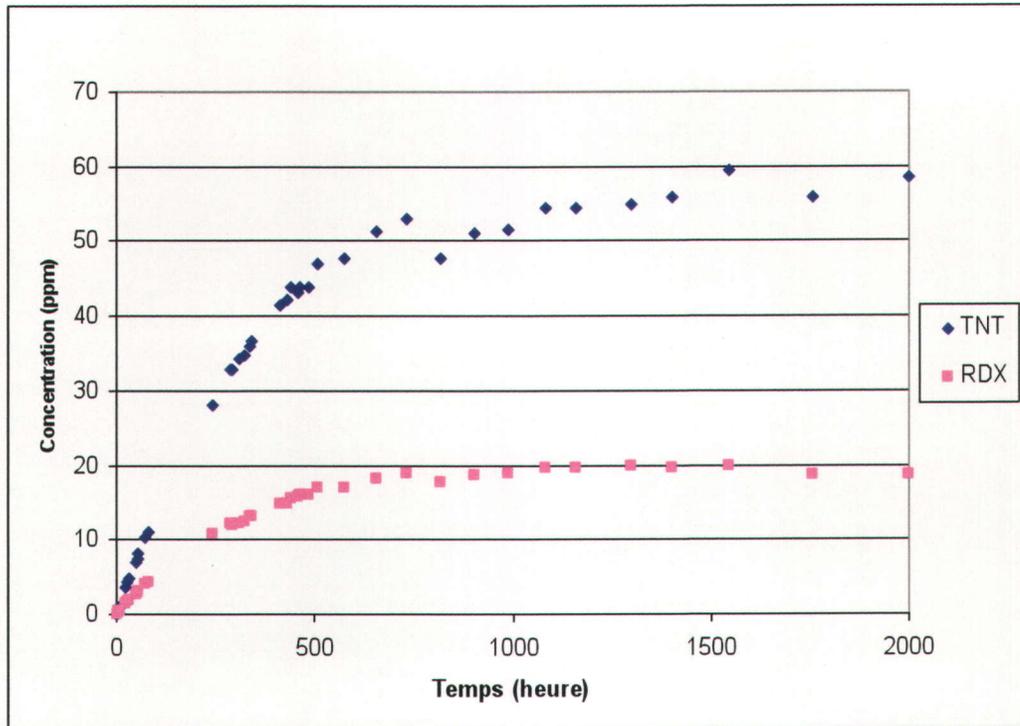


Figure C.7. Dissolution en conditions statiques de la Composition B sous forme de pastille dans l'eau à 8°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

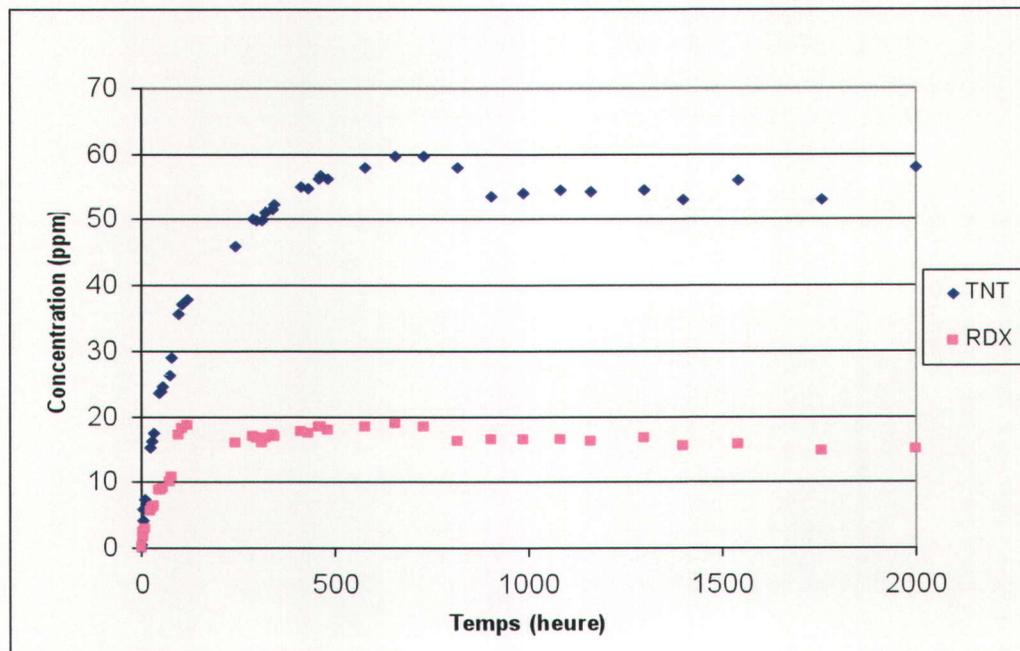


Figure C.8. Dissolution en conditions statiques de la Composition B sous forme de poudre dans l'eau à 8°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

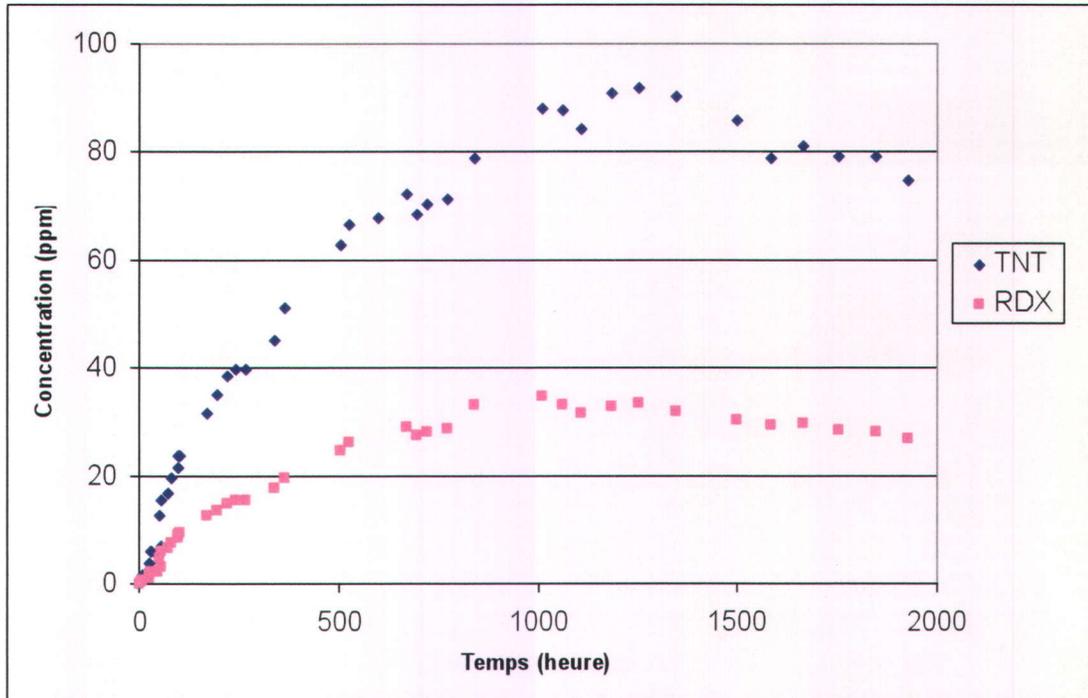


Figure C.9. Dissolution en conditions statiques de la Composition B sous forme de pastille dans l'eau à 15°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

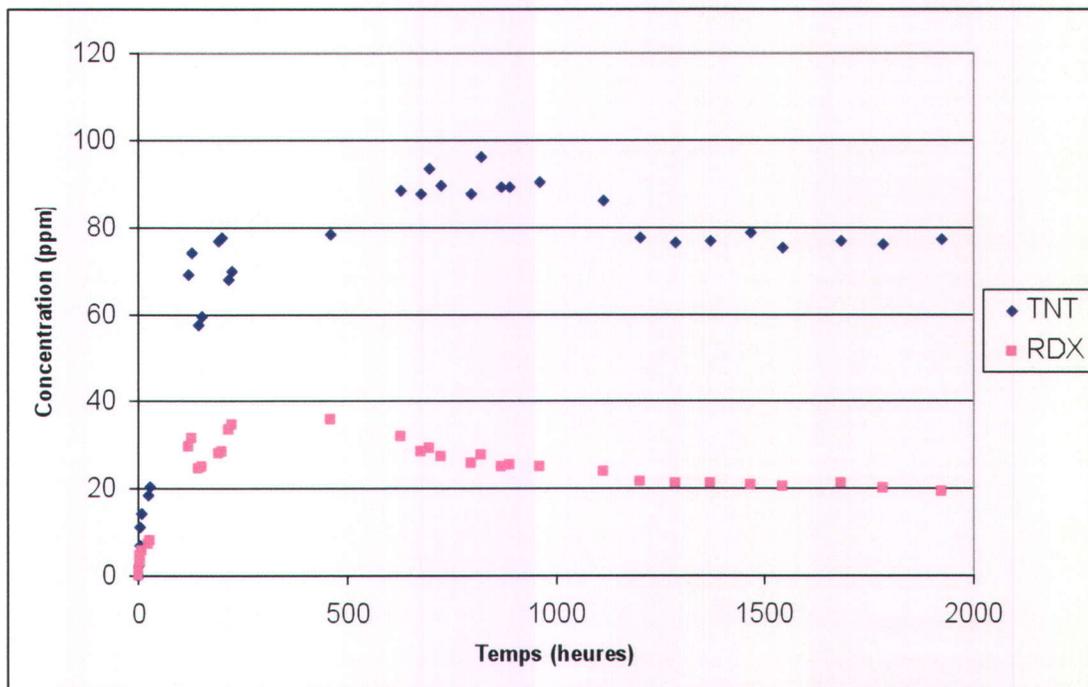


Figure C.10. Dissolution en conditions statiques de la Composition B sous forme de poudre dans l'eau à 15°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

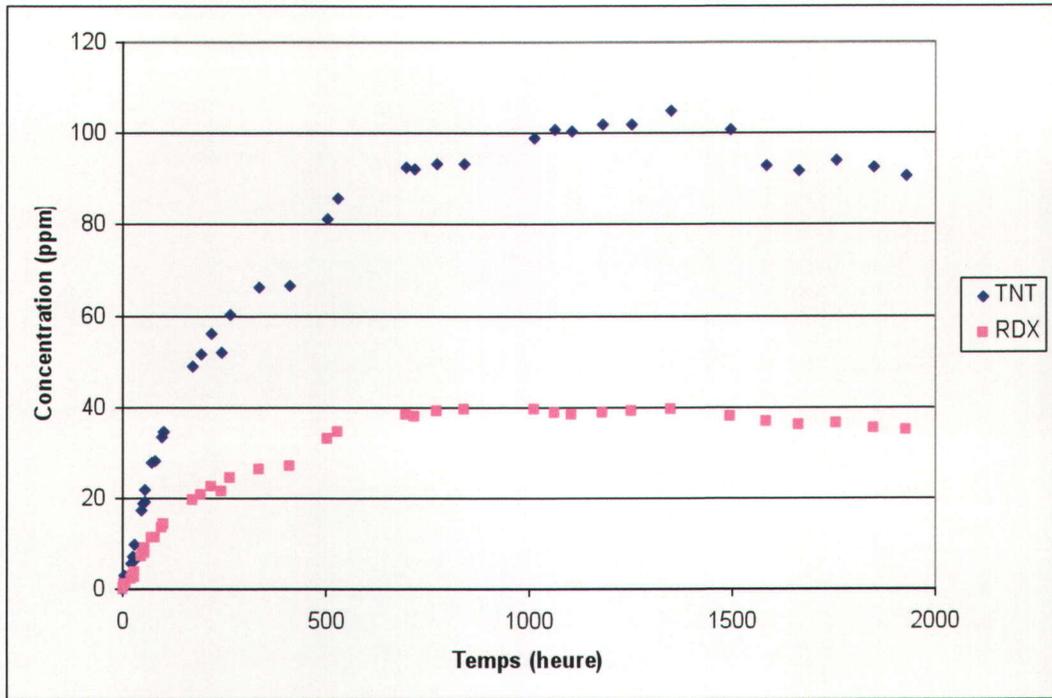


Figure C.11. Dissolution en conditions statiques de la Composition B sous forme de pastille dans l'eau à 20°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

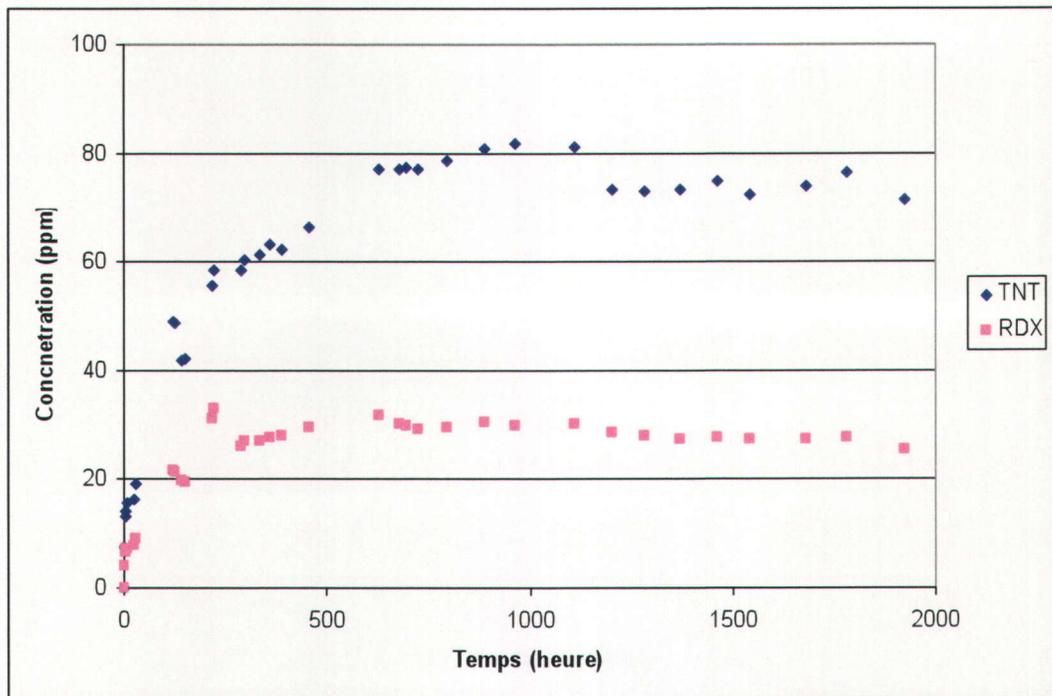


Figure C.12. Dissolution en conditions statiques de la Composition B sous forme de poudre dans l'eau à 20°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

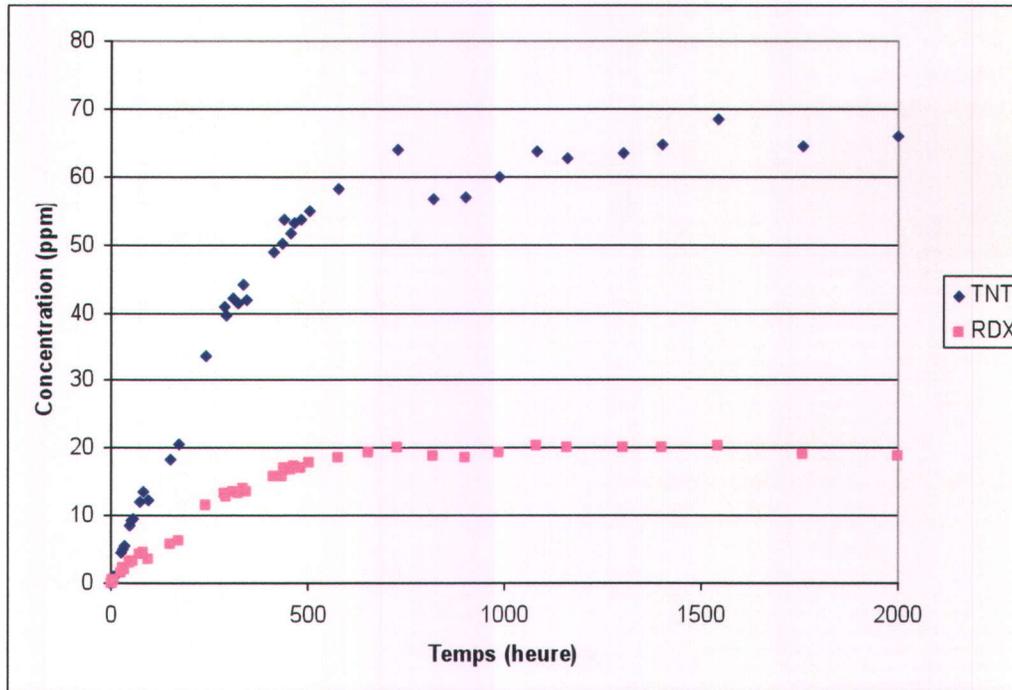


Figure C.13. Dissolution en conditions statiques du XRT sous forme de pastille dans l'eau à 8°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

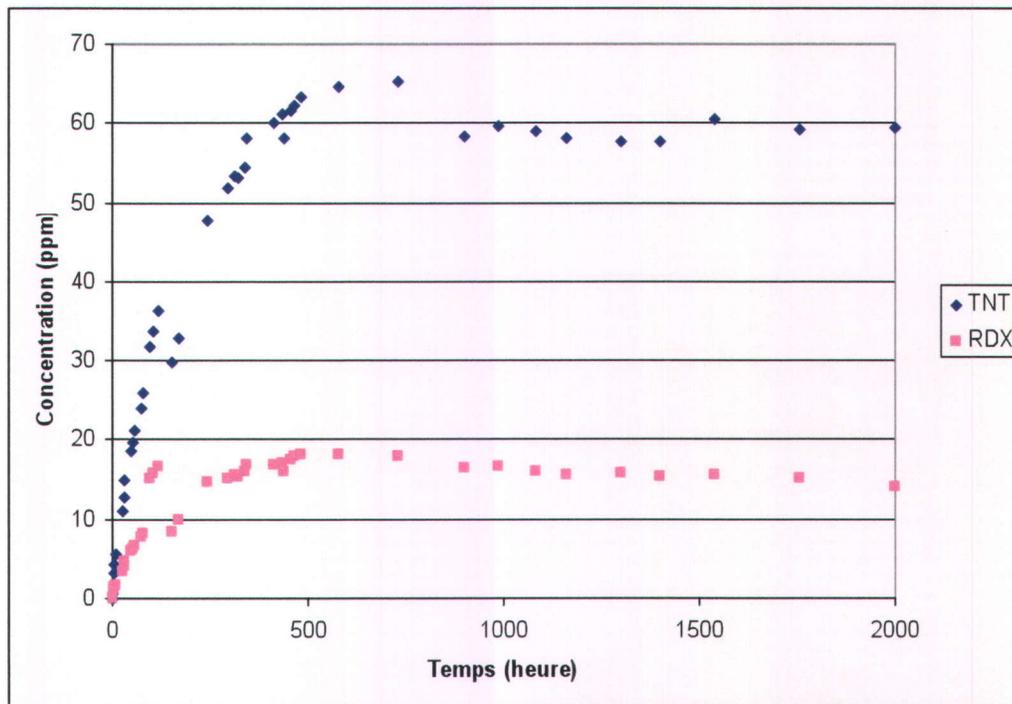


Figure C.14. Dissolution en conditions statiques du XRT sous forme de poudre dans l'eau à 8°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

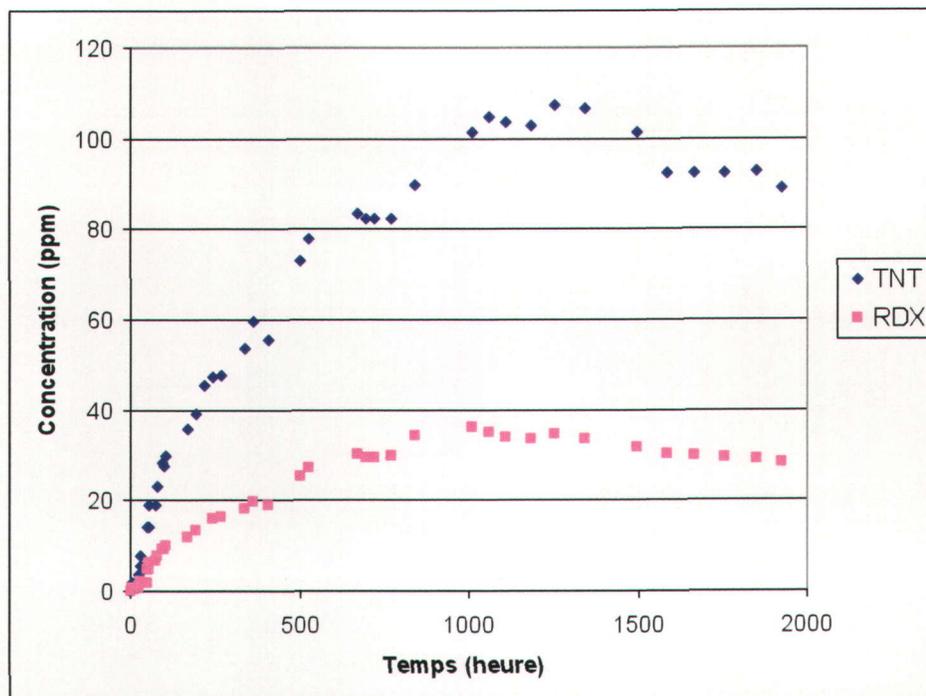


Figure C.15. Dissolution en conditions statiques du XRT sous forme de pastille dans l'eau à 15°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

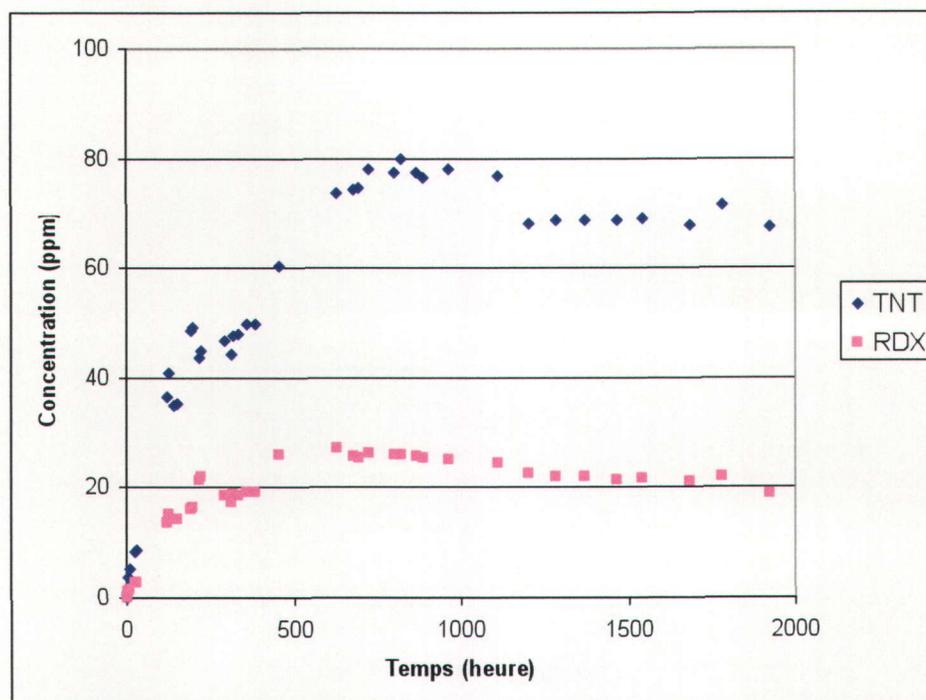


Figure C.16. Dissolution en conditions statiques du XRT sous forme de poudre dans l'eau à 15°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

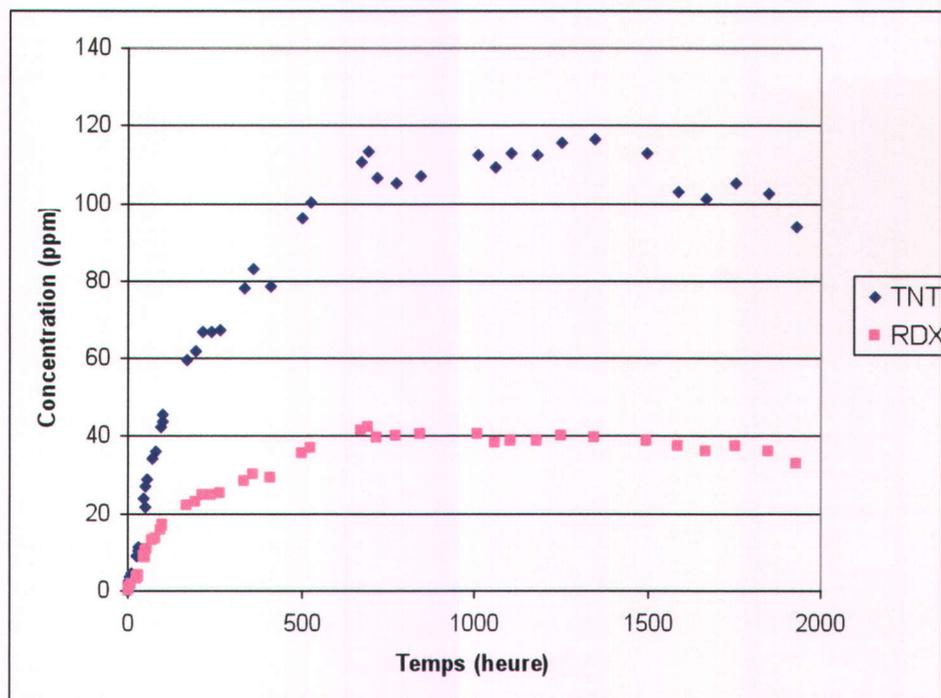


Figure C.17. Dissolution en conditions statiques du XRT sous forme de pastille dans l'eau à 20°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

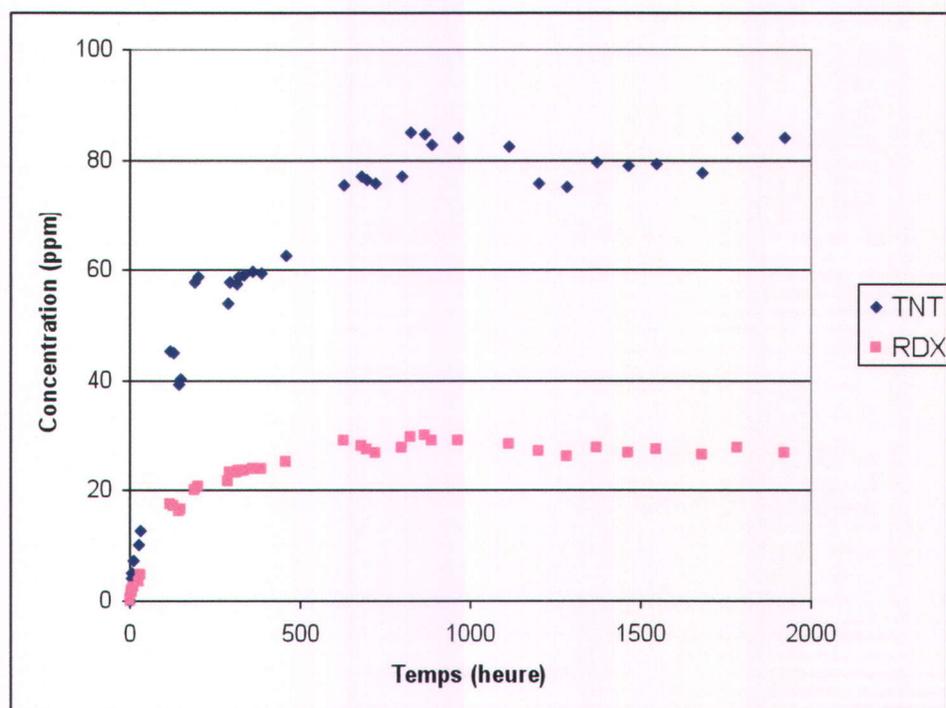


Figure C.18. Dissolution en conditions statiques du XRT sous forme de poudre dans l'eau à 20°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

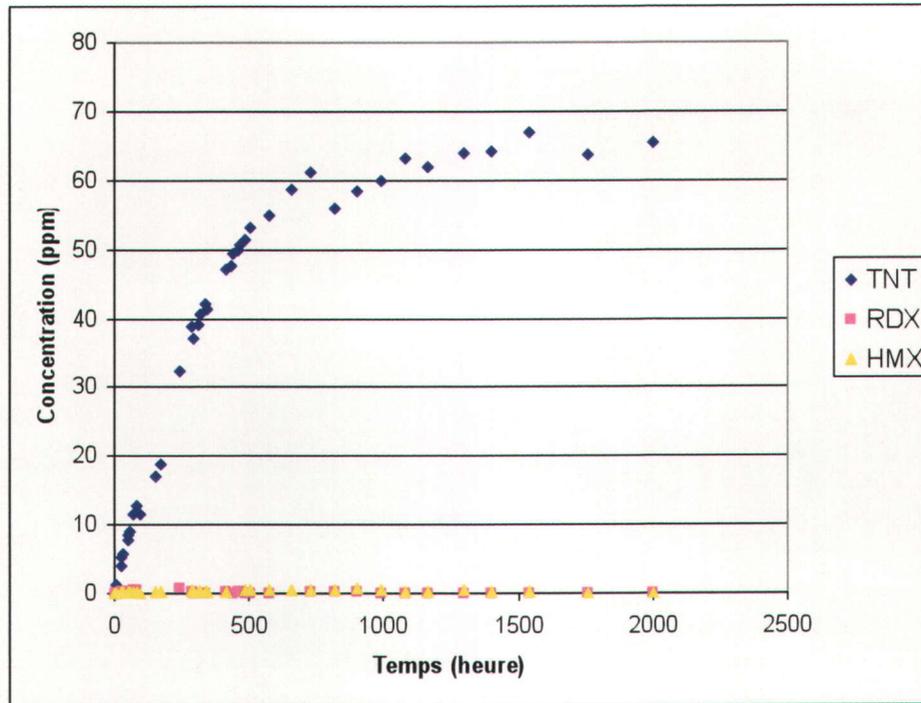


Figure C.19. Dissolution en conditions statiques du GIM sous forme de pastille dans l'eau à 8°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

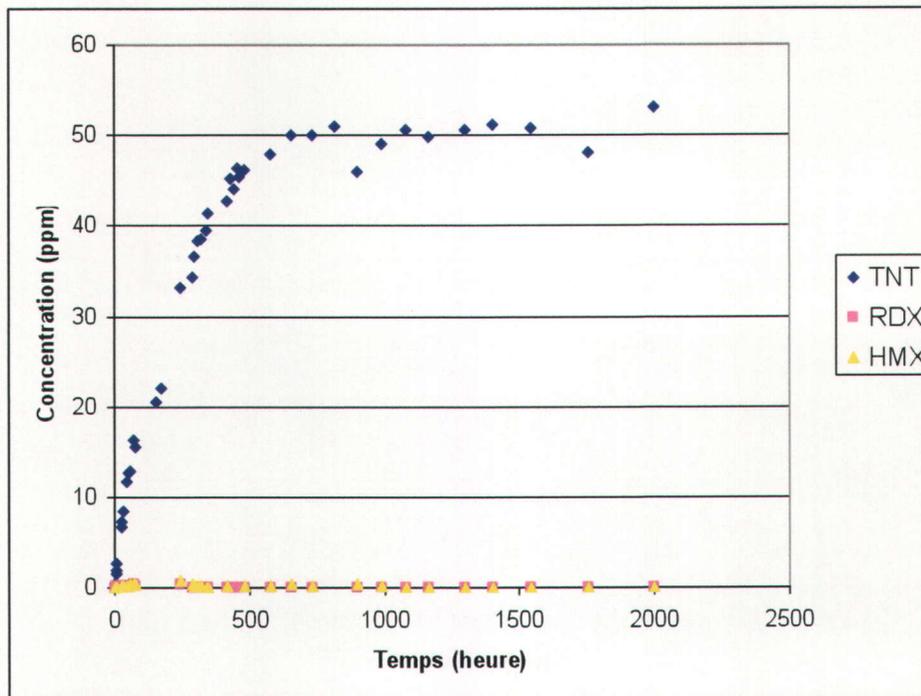


Figure C.20. Dissolution en conditions statiques du GIM sous forme de poudre dans l'eau à 8°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

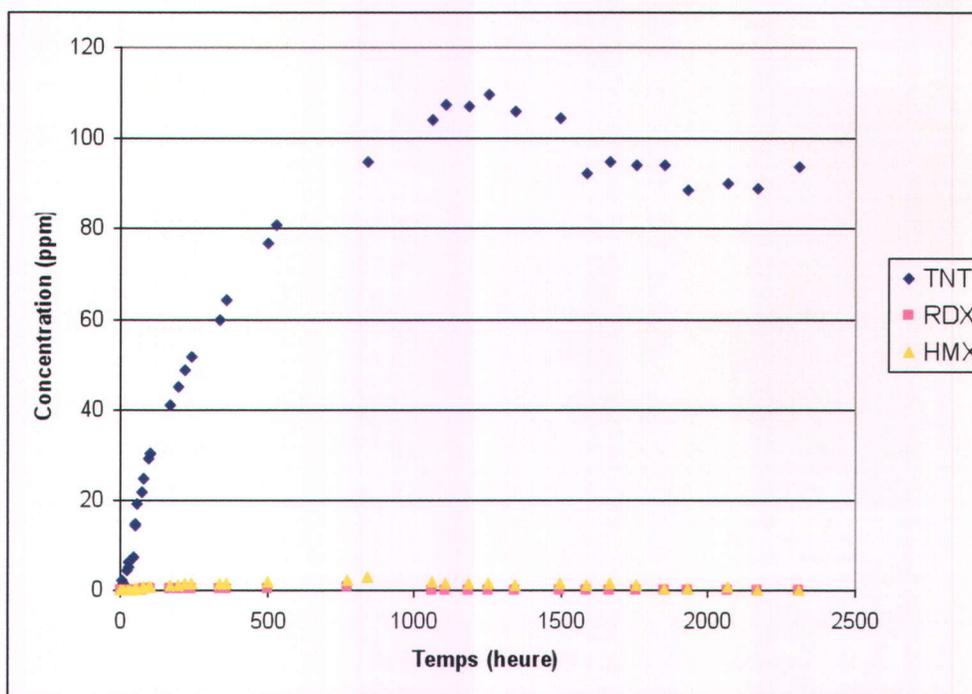


Figure C.21. Dissolution en conditions statiques du GIM sous forme de pastille dans l'eau à 15°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

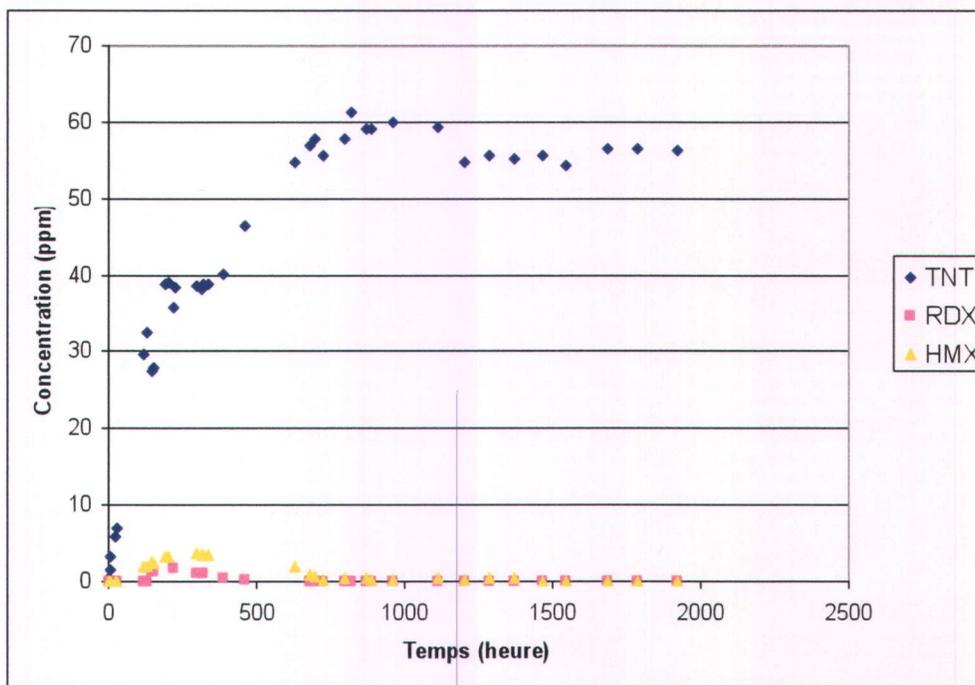


Figure C.22. Dissolution en conditions statiques du GIM sous forme de poudre dans l'eau à 15°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

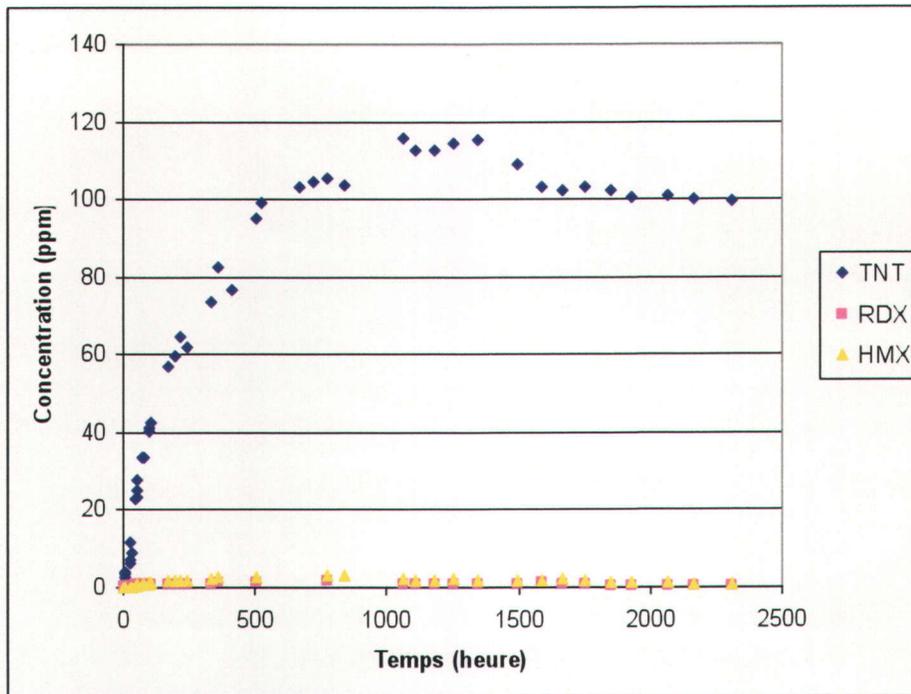


Figure C.23. Dissolution en conditions statiques du GIM sous forme de pastille dans l'eau à 20°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

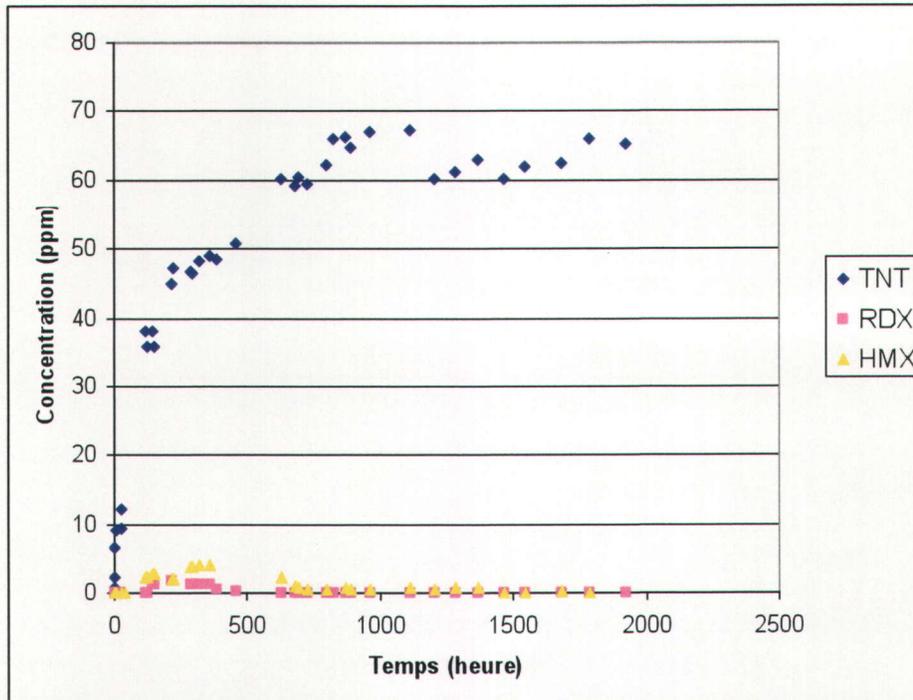


Figure C.24. Dissolution en conditions statiques du GIM sous forme de poudre dans l'eau à 20°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

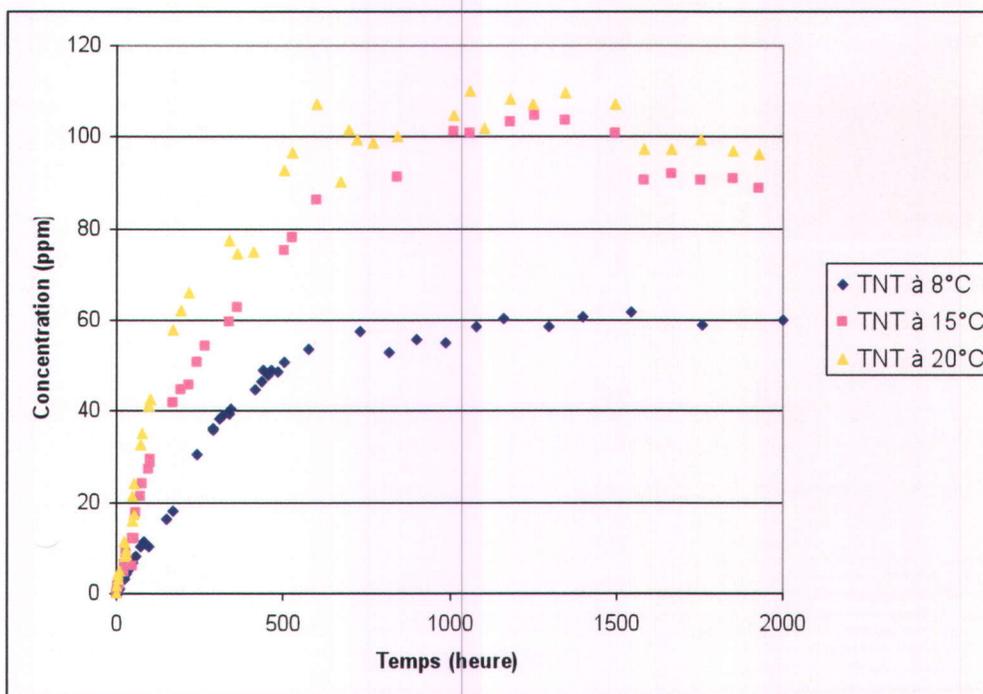


Figure C.25. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du TNT sous forme de pastille selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

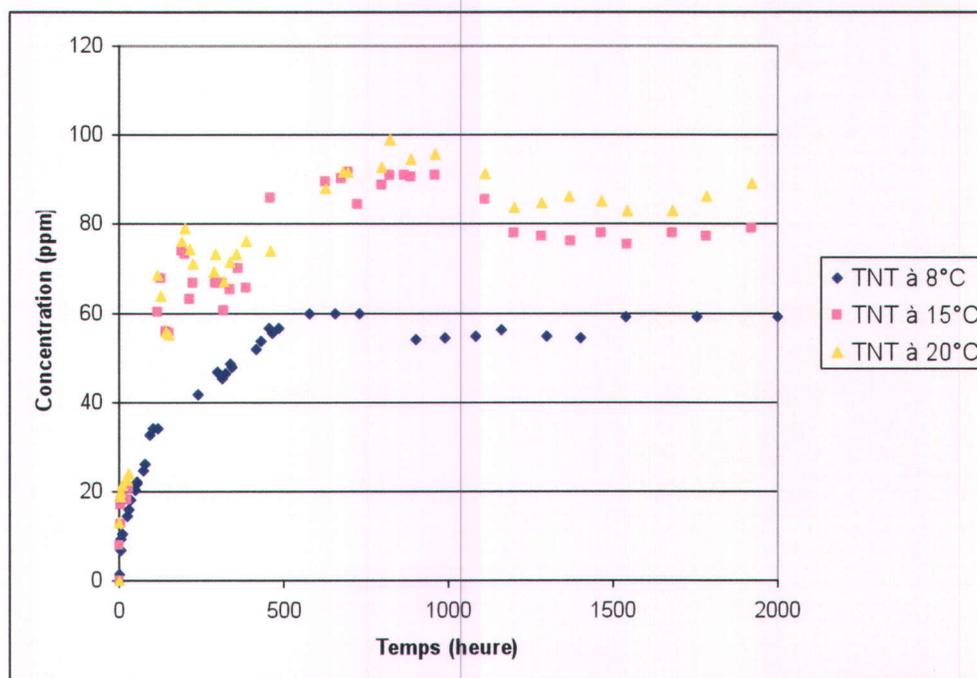


Figure C.26. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du TNT sous forme de poudre selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

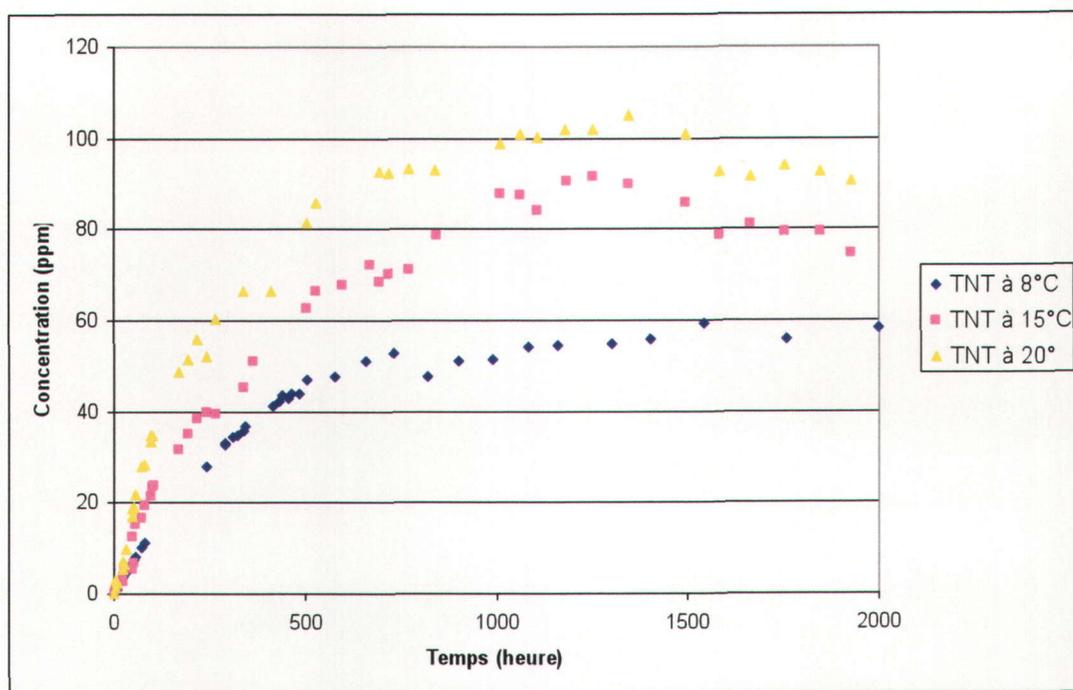


Figure C.27. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du TNT compris dans la Composition B sous forme de pastille selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

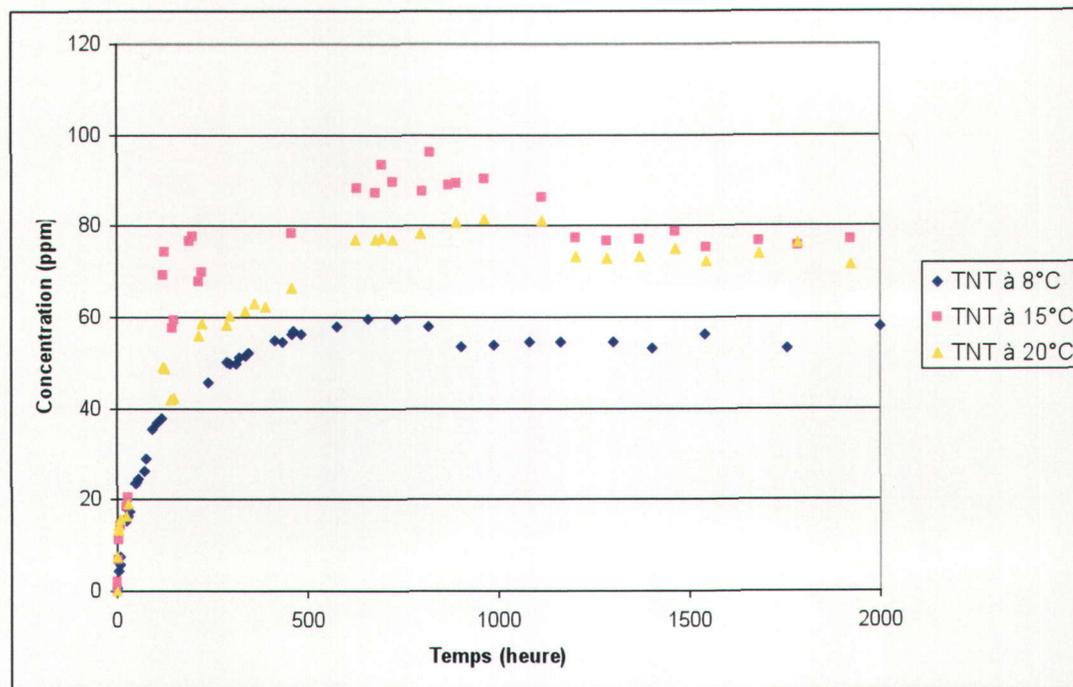


Figure C.28. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du TNT compris dans la Composition B sous forme de poudre selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

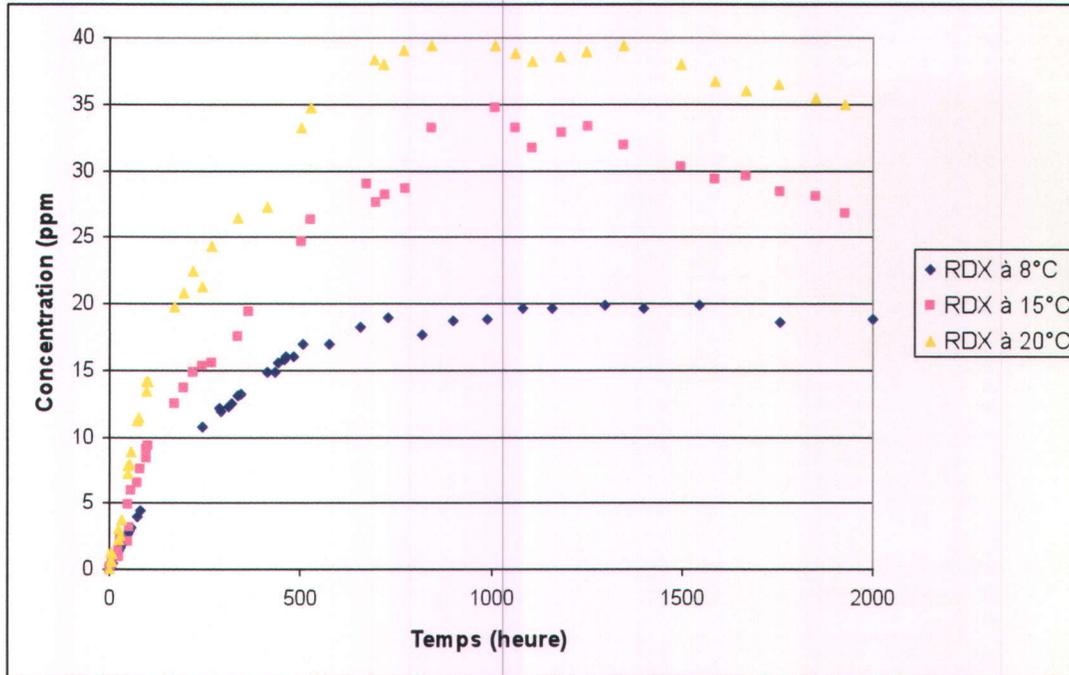


Figure C.29. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du RDX compris dans la Composition B sous forme de pastille selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

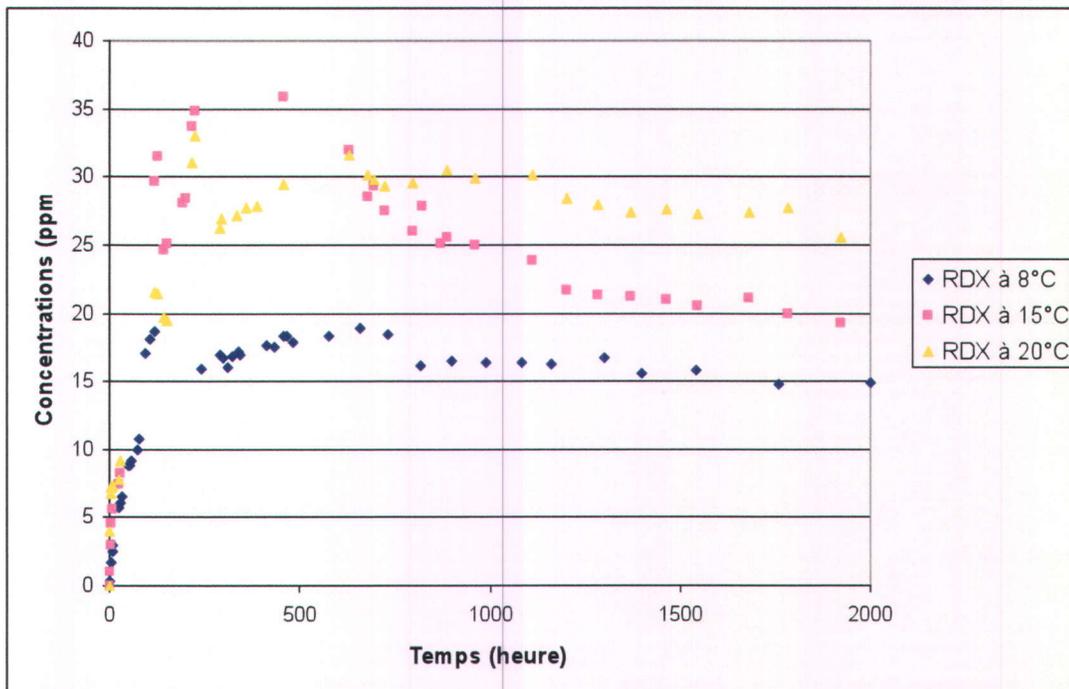


Figure C.30. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du RDX compris dans la Composition B sous forme de poudre selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

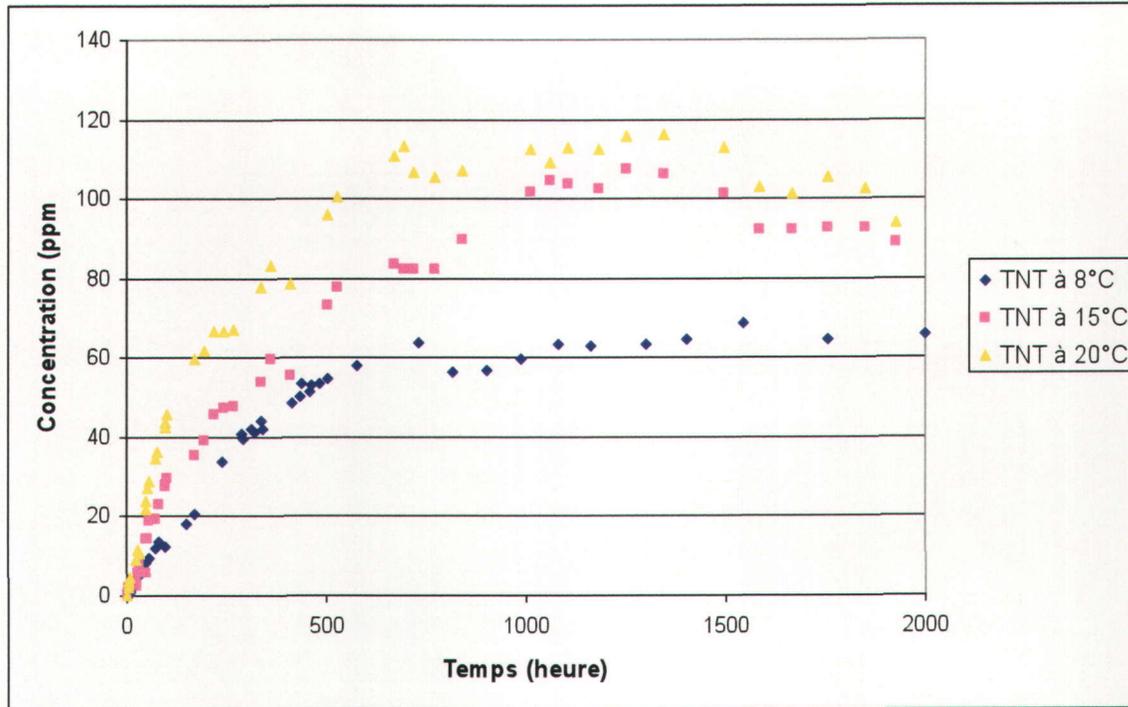


Figure C.31. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du TNT compris dans le XRT sous forme de pastille selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

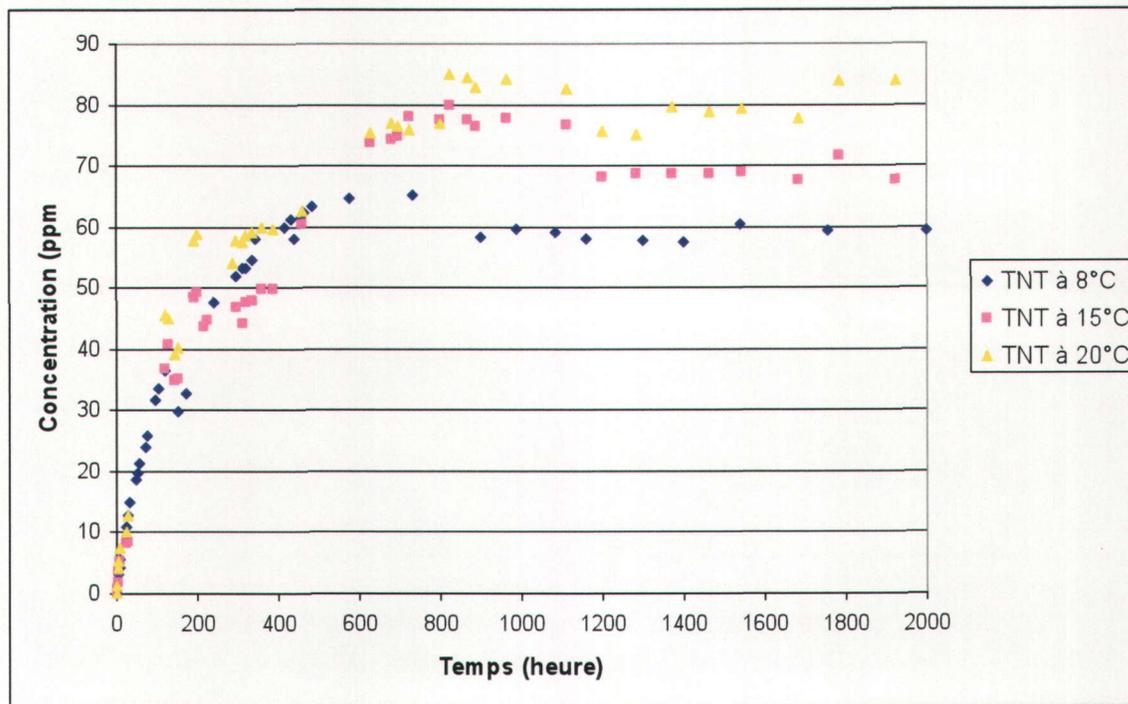


Figure C.32. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du TNT compris dans le XRT sous forme de poudre selon différentes températures d'eau (Analyse par HPLC, méthode EPA 8330B)

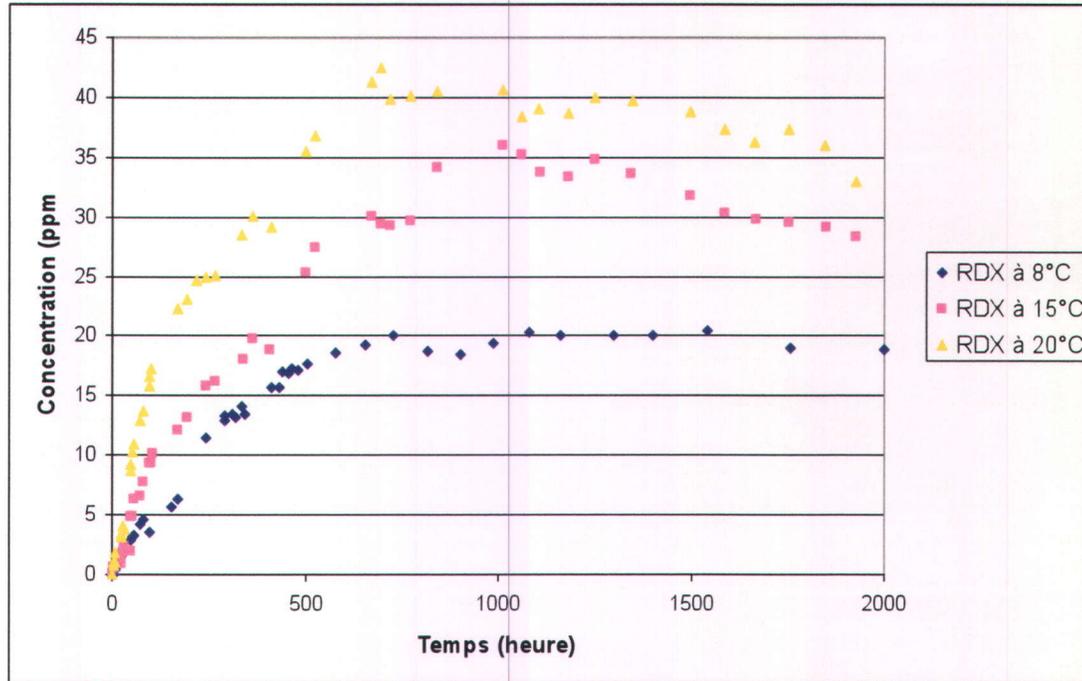


Figure C.33. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du RDX compris dans le XRT sous forme de pastille selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

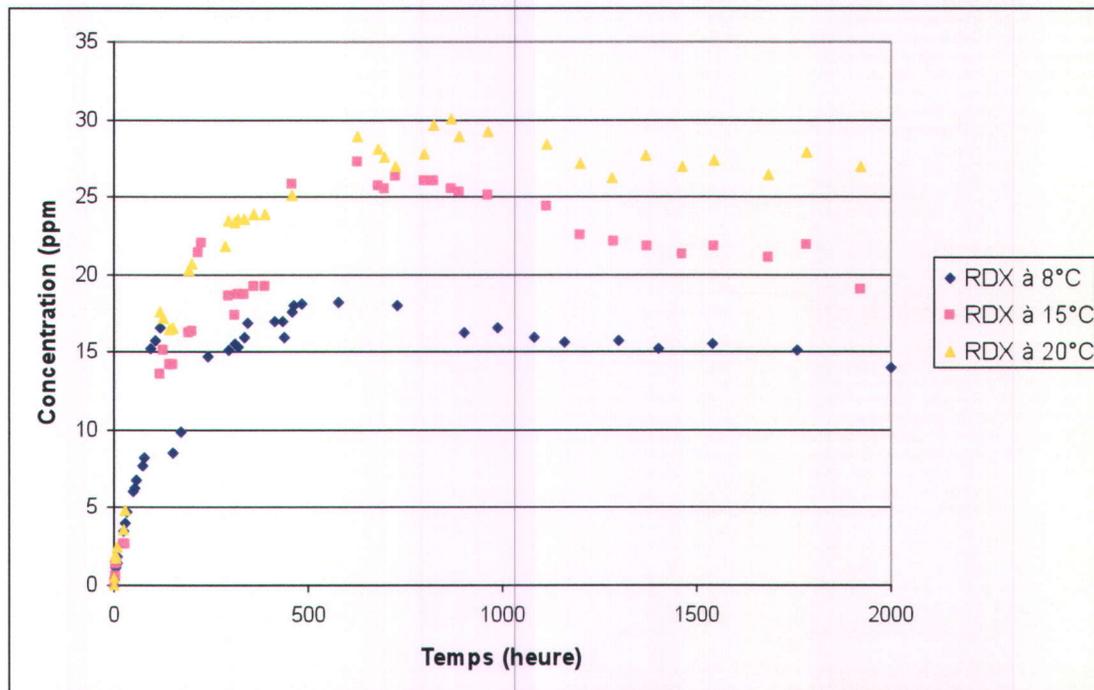


Figure C.34. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du RDX compris dans le XRT sous forme de poudre selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

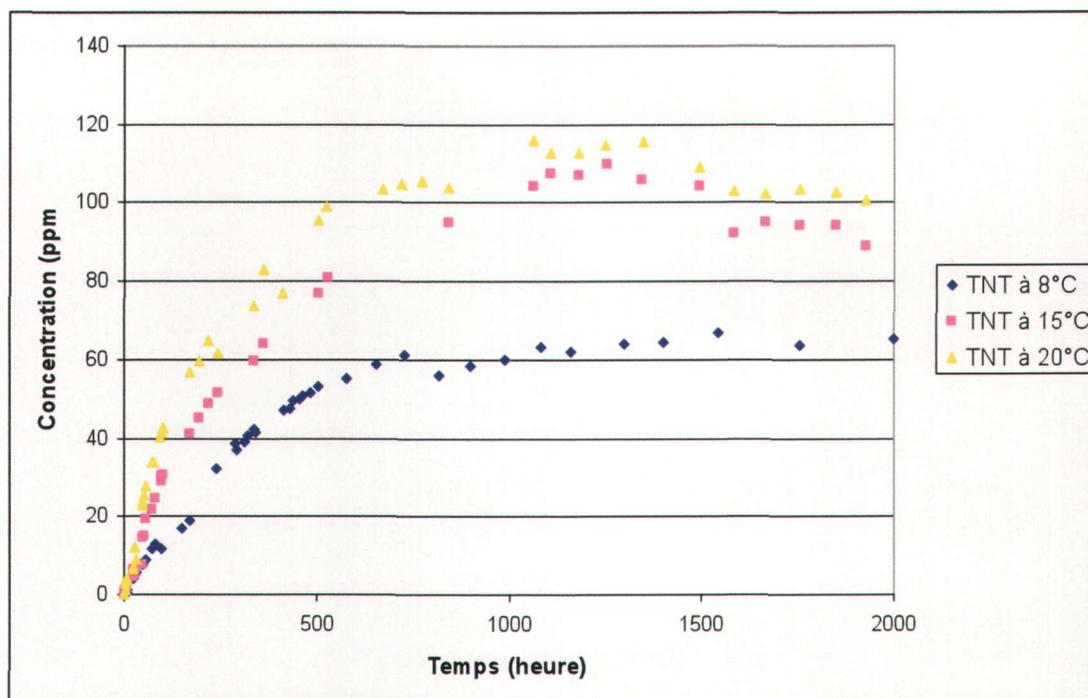


Figure C.35. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du TNT compris dans le GIM sous forme de pastille selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

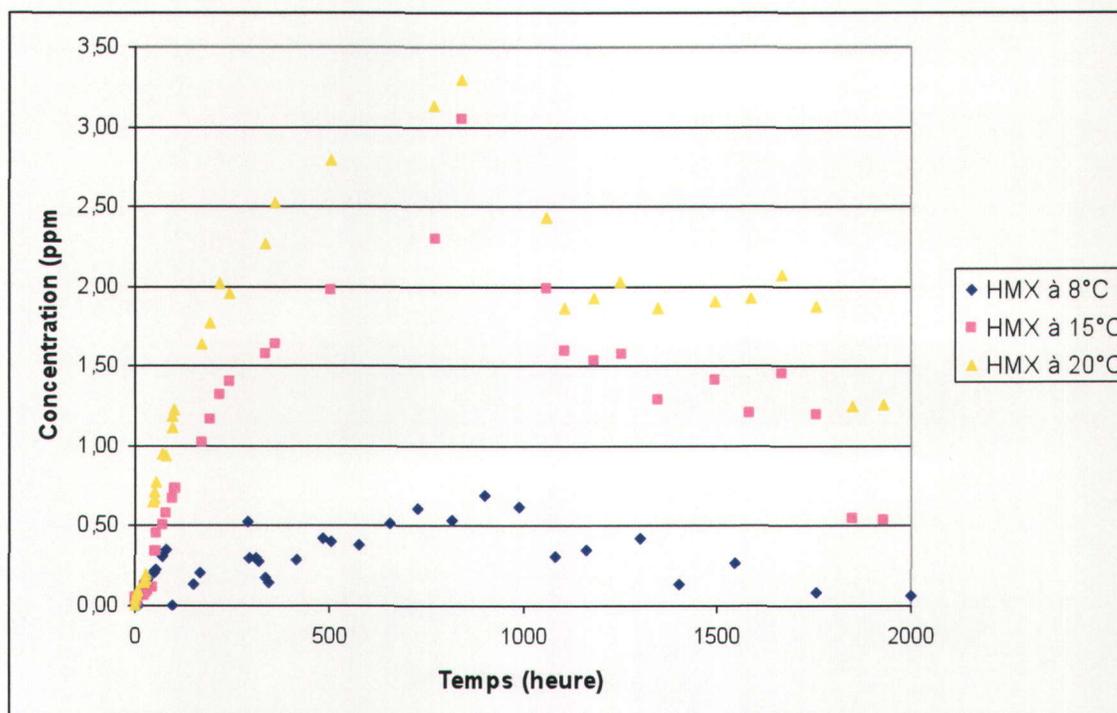


Figure C.36. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du HMX compris dans le GIM sous forme de pastille selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

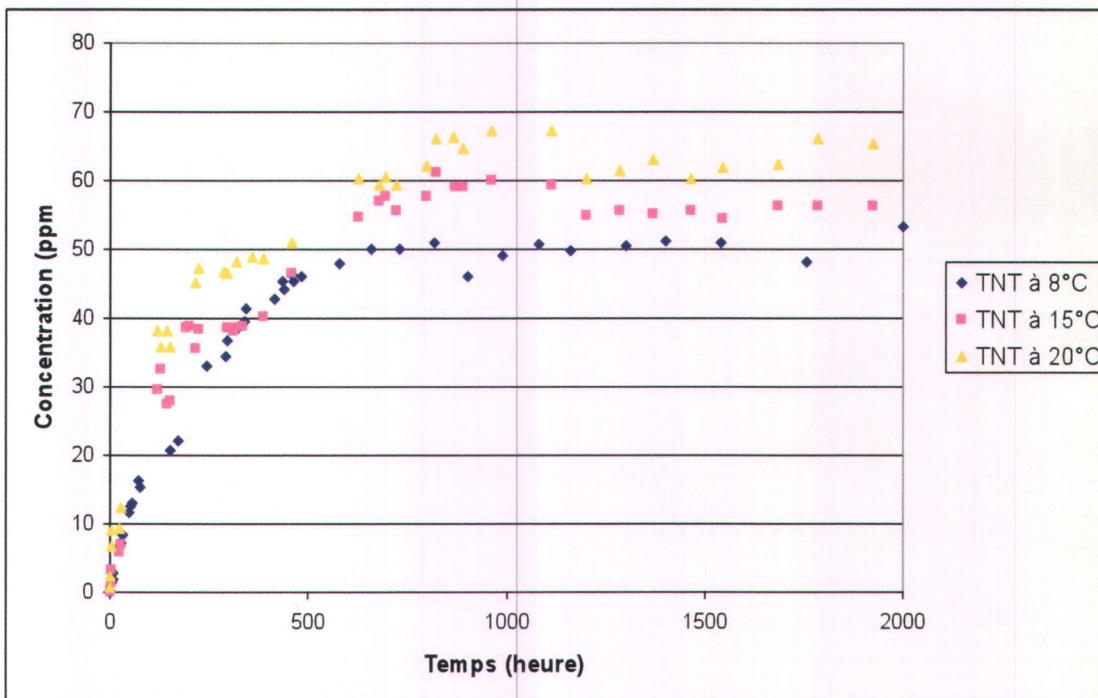


Figure C.37. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du TNT compris dans le GIM sous forme de poudre selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

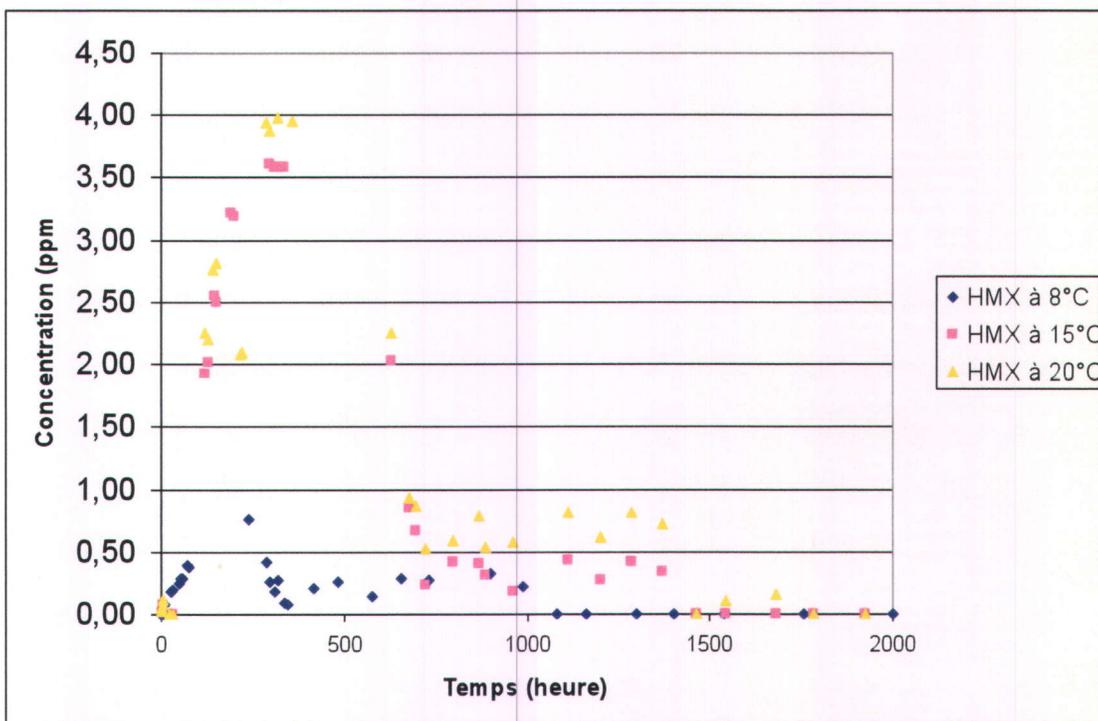
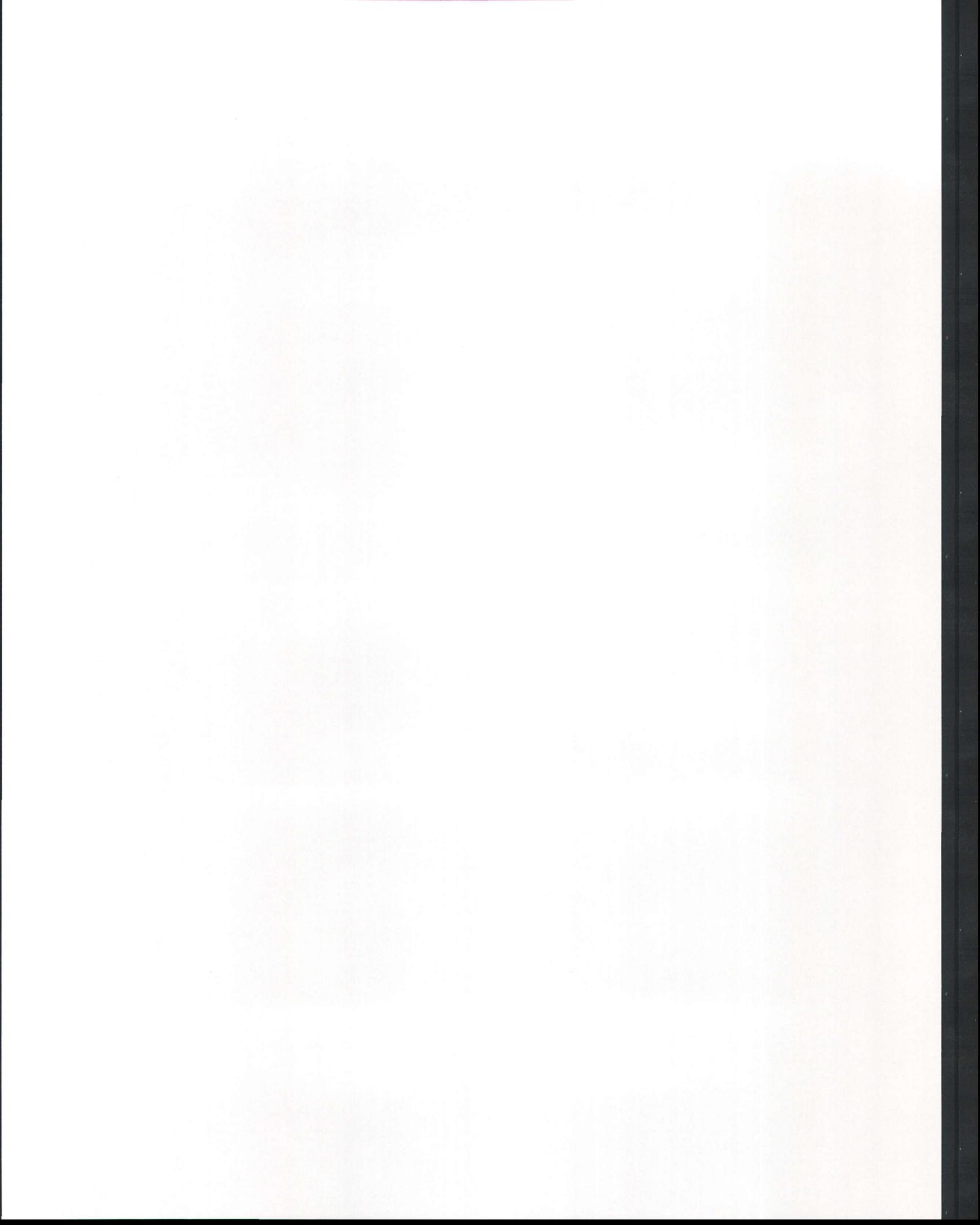


Figure C.38. Comparaison de la dissolution en conditions statiques du HMX compris dans le GIM sous forme de poudre selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

Annexe D
Essais de dissolution en conditions dynamiques



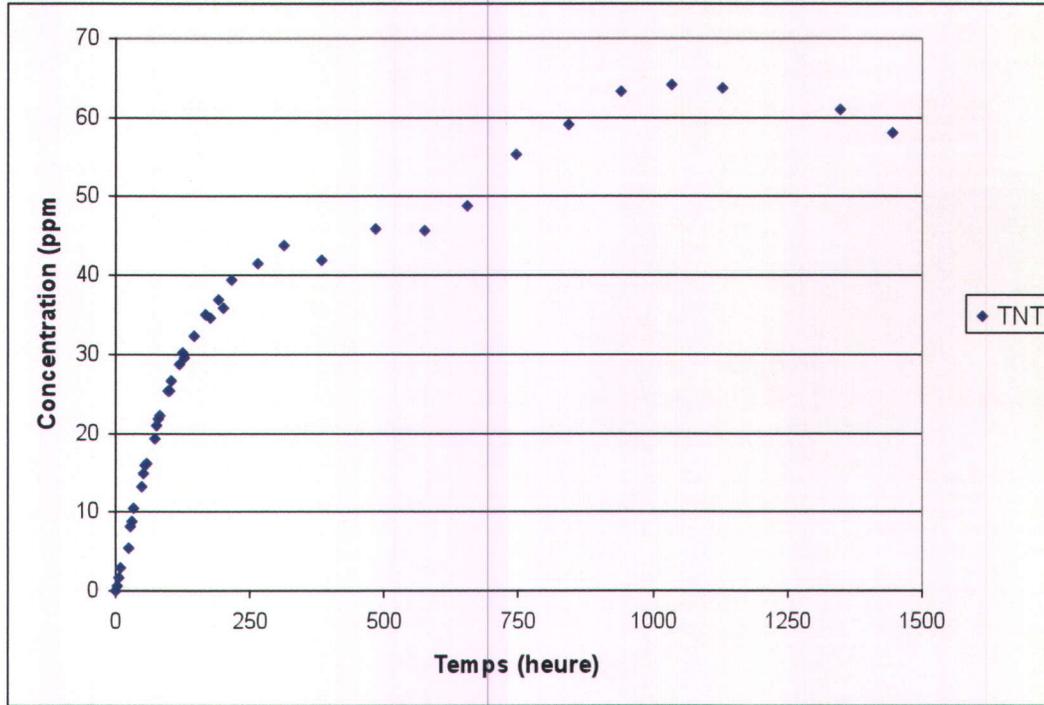


Figure D.1. Dissolution en conditions dynamiques du TNT sous forme de pastille dans l'eau à 8°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

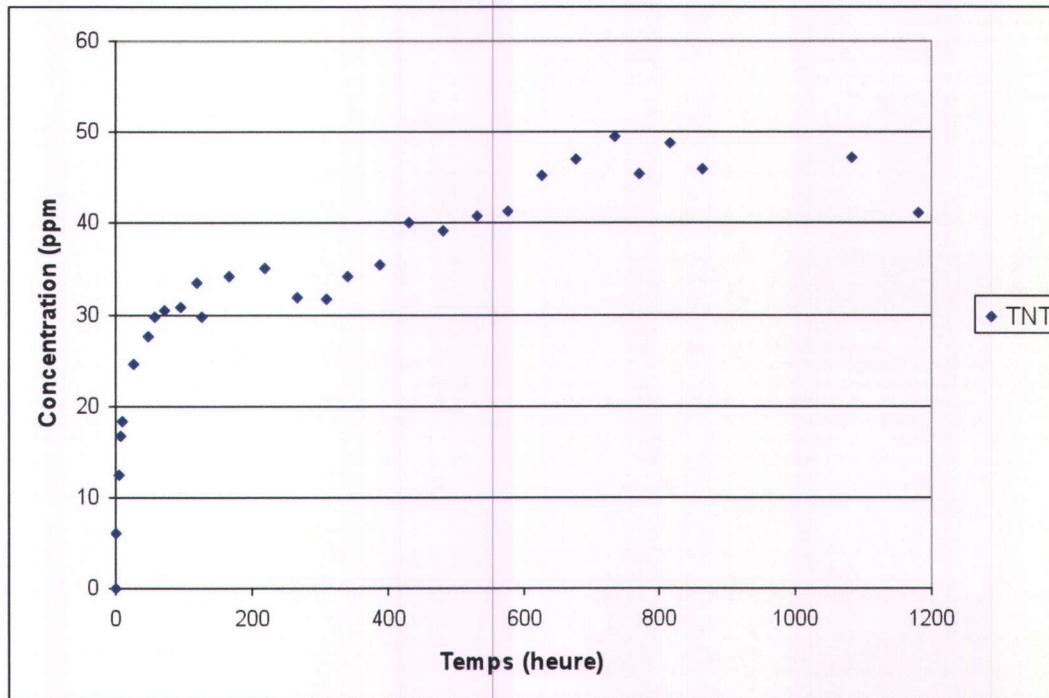


Figure D.2. Dissolution en conditions dynamiques du TNT sous forme de poudre dans l'eau à 8°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

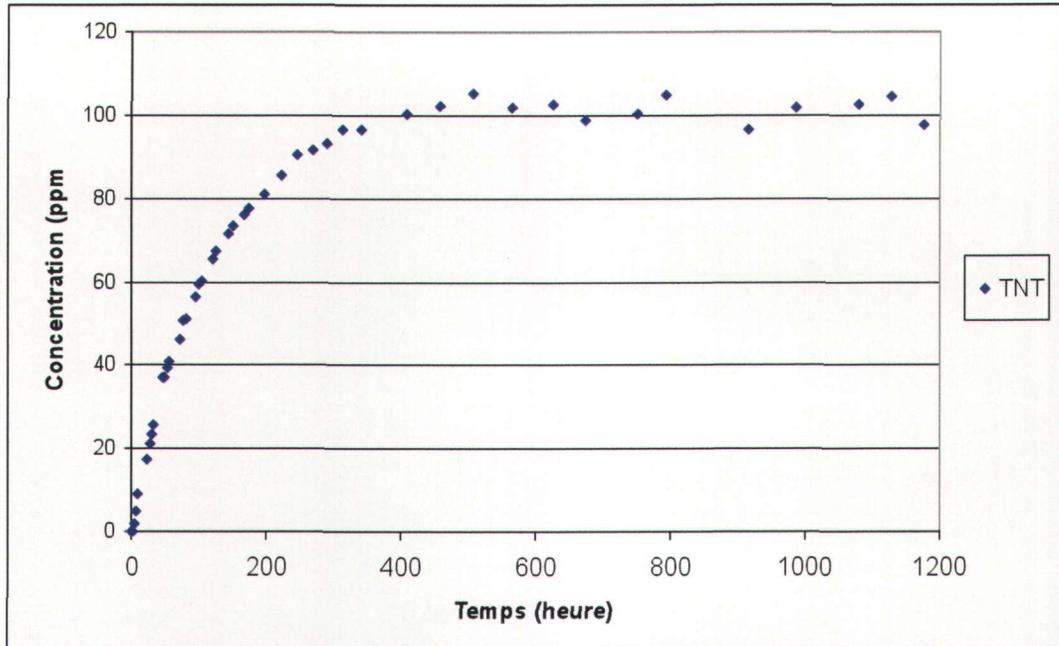


Figure D.3. Dissolution en conditions dynamiques du TNT sous forme de pastille dans l'eau à 20°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

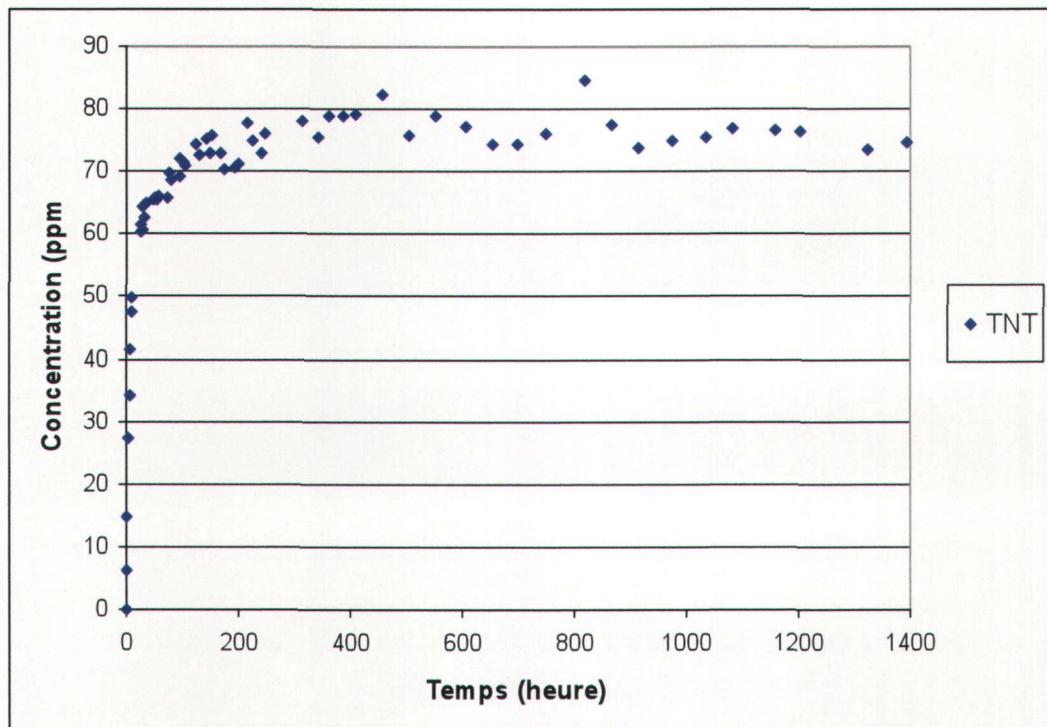


Figure D.4. Dissolution en conditions dynamiques du TNT sous forme de poudre dans l'eau à 20°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

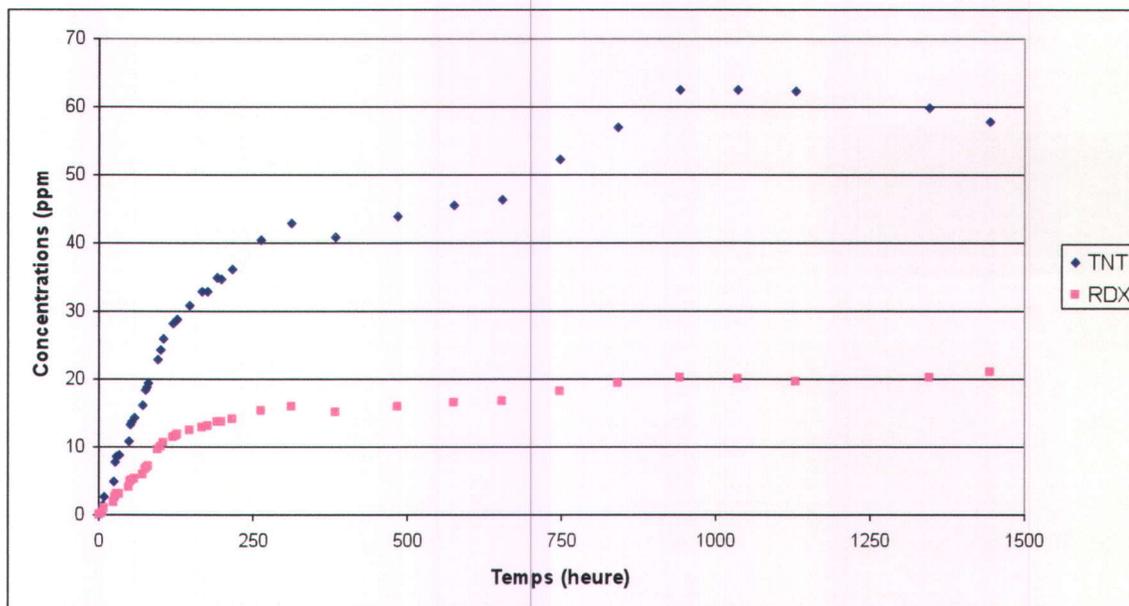


Figure D.5. Dissolution en conditions dynamiques de la Composition B sous forme de pastille dans l'eau à 8°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

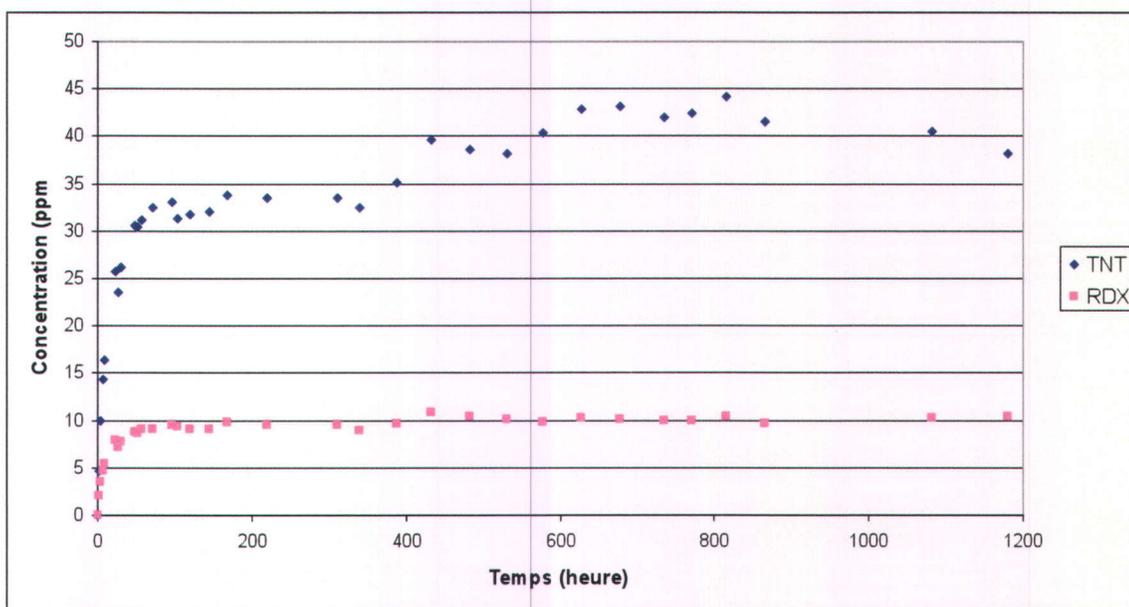


Figure D.6. Dissolution en conditions dynamiques de la Composition B sous forme de poudre dans l'eau à 8°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

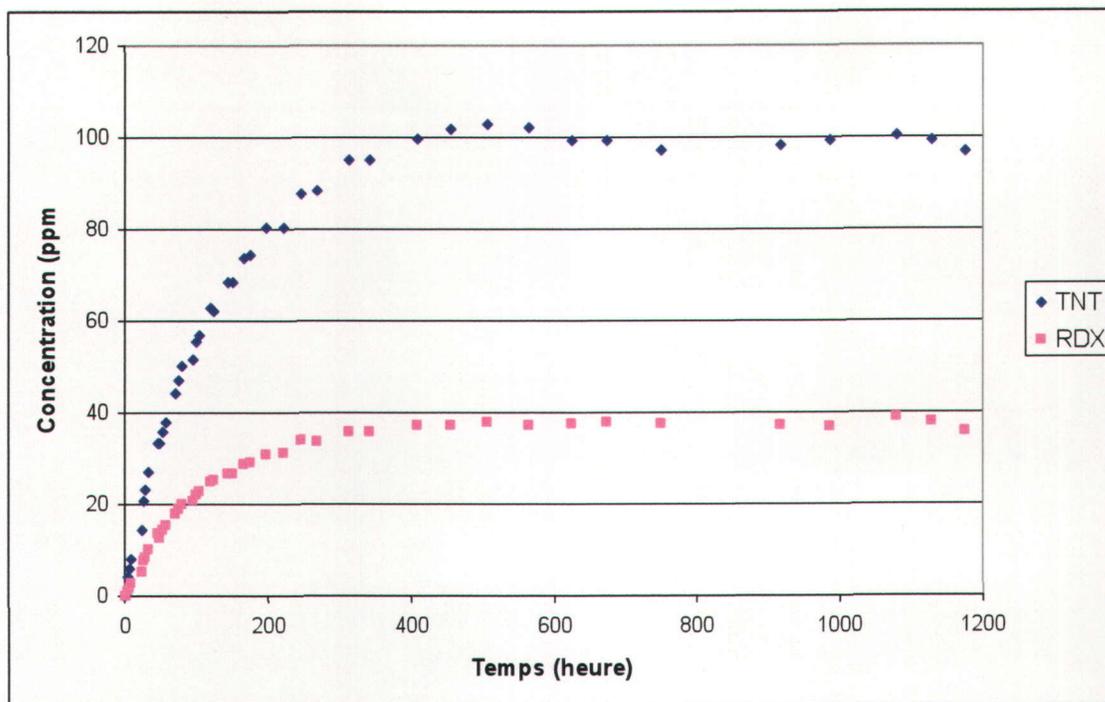


Figure D.7. Dissolution en conditions dynamiques de la Composition B sous forme de pastille dans l'eau à 20°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

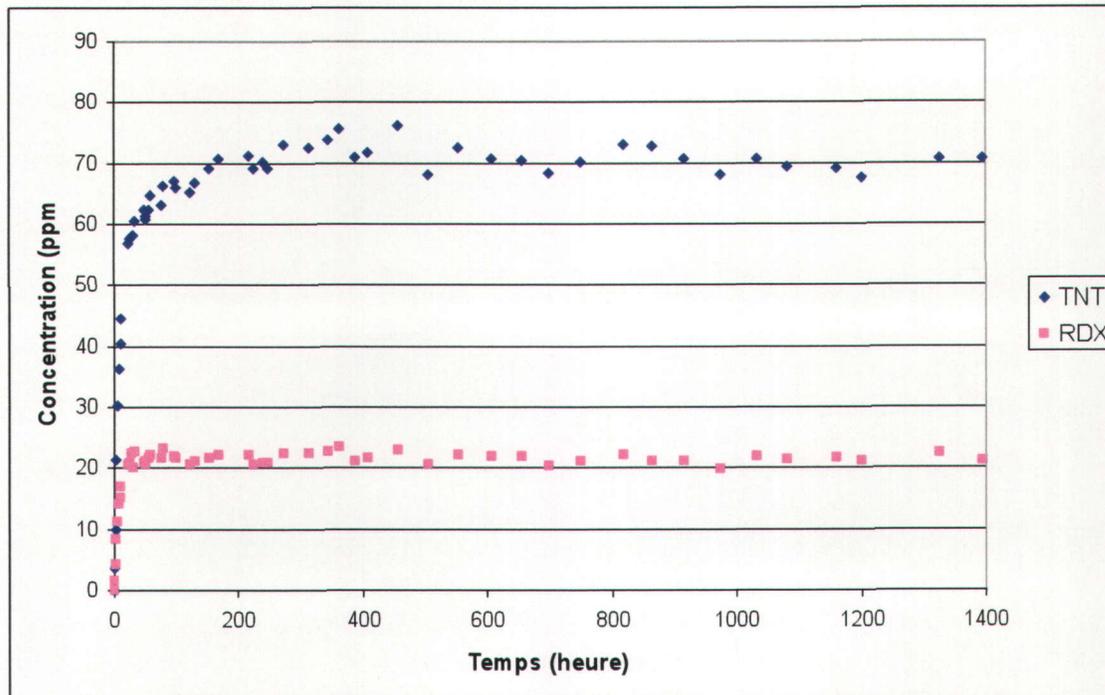


Figure D.8. Dissolution en conditions dynamiques de la Composition B sous forme de poudre dans l'eau à 20°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

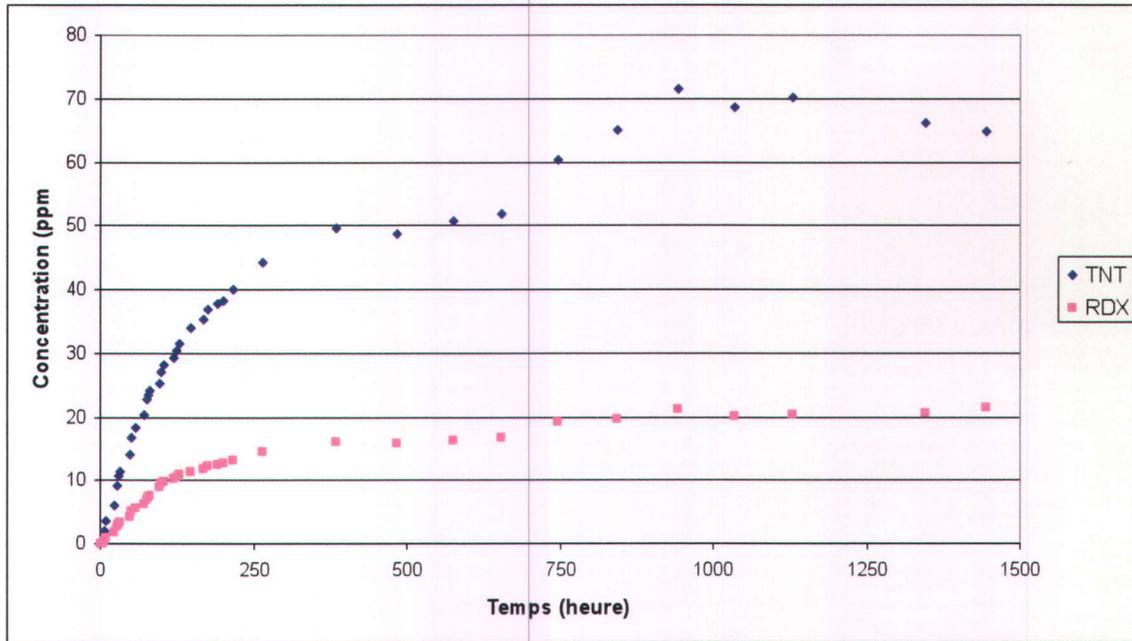


Figure D.9. Dissolution en conditions dynamiques du XRT sous forme de pastille dans l'eau à 8°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

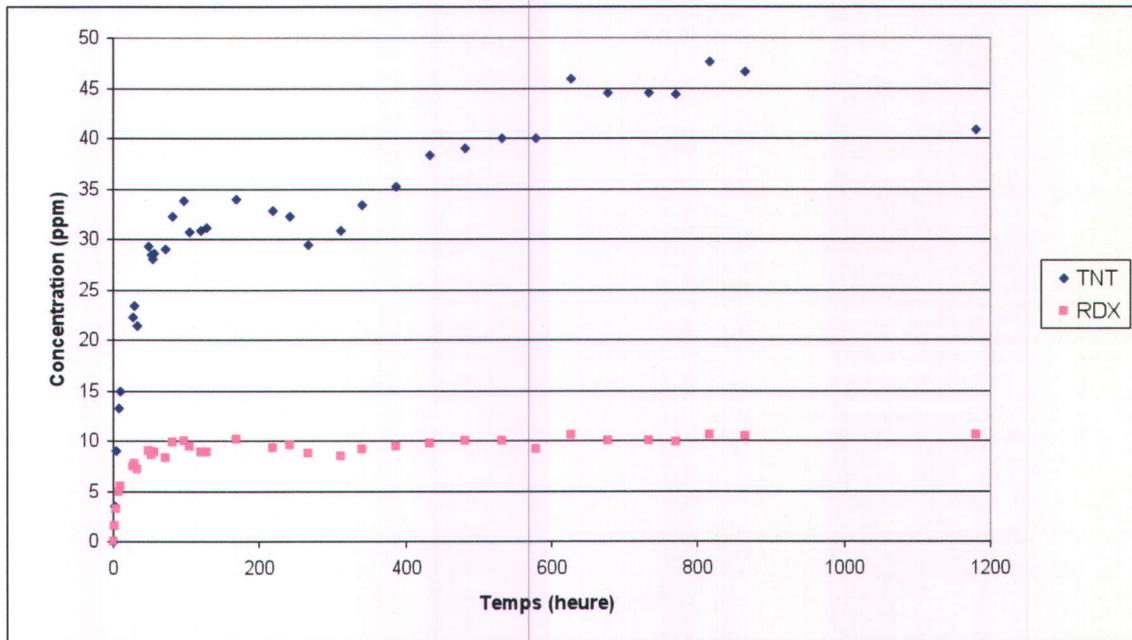


Figure D.10. Dissolution en conditions dynamiques du XRT sous forme de poudre dans l'eau à 8°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

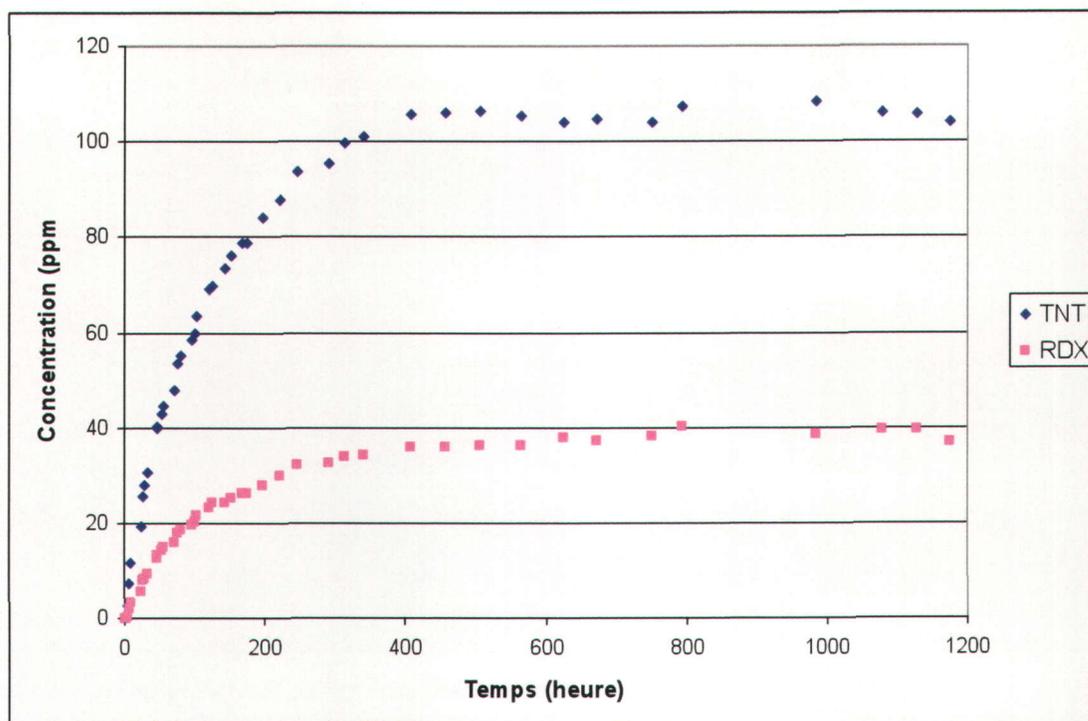


Figure D.11. Dissolution en conditions dynamiques du XRT sous forme de pastille dans l'eau à 20°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

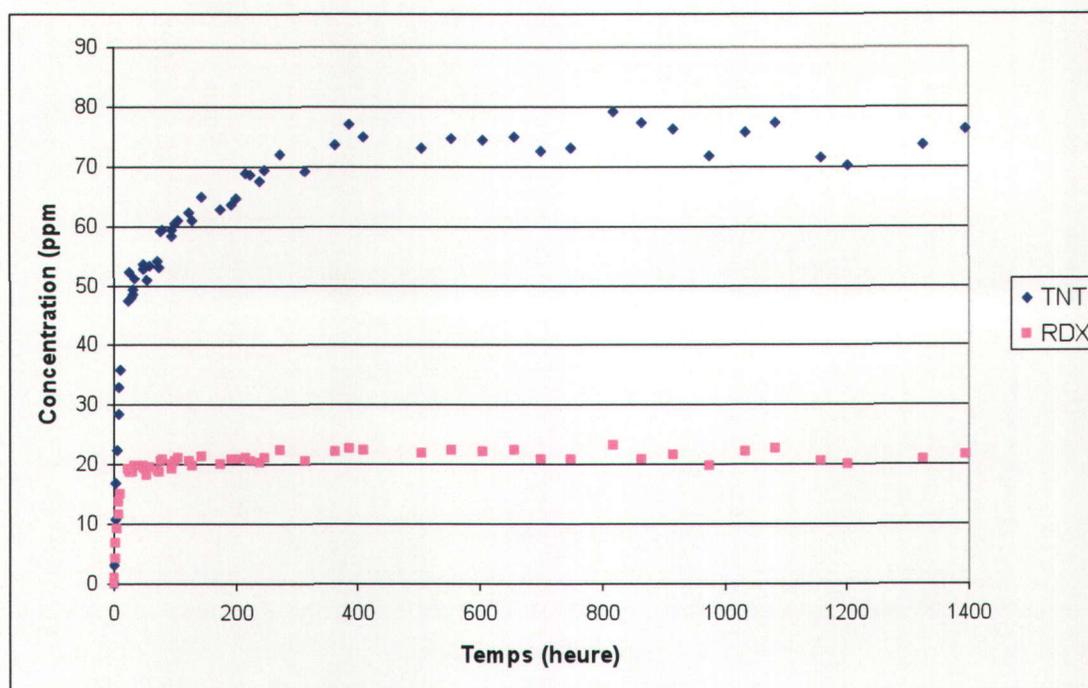


Figure D.12. Dissolution en conditions dynamiques du XRT sous forme de poudre dans l'eau à 20°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

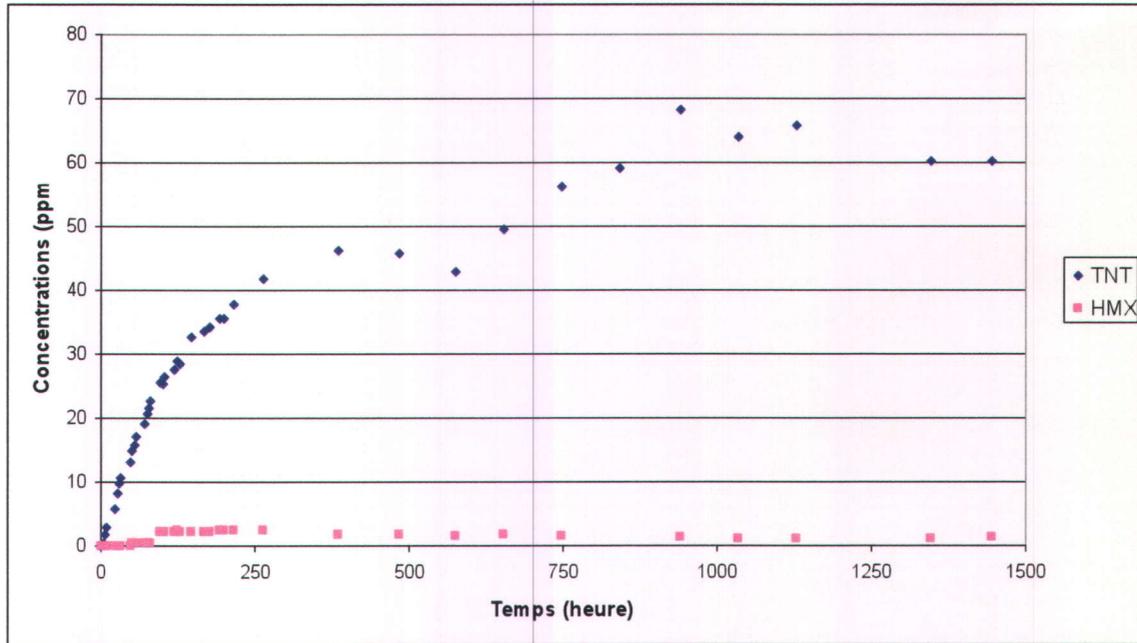


Figure D.13. Dissolution en conditions dynamiques de l'Octol sous forme de pastille dans l'eau à 8°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

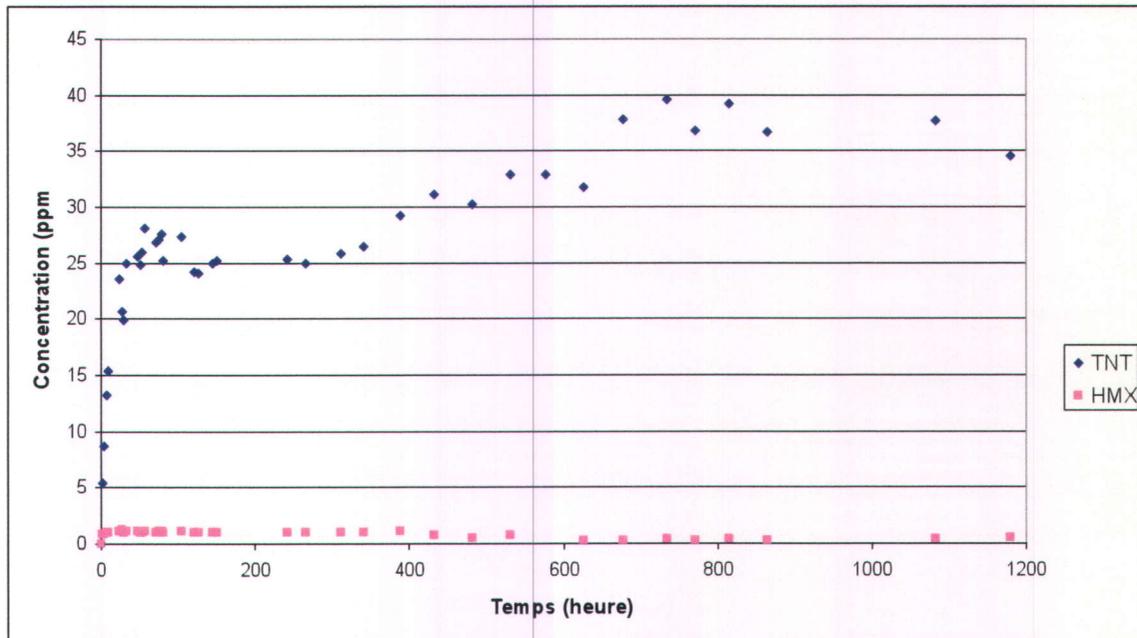


Figure D.14. Dissolution en conditions dynamiques de l'Octol sous forme de poudre dans l'eau à 8°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

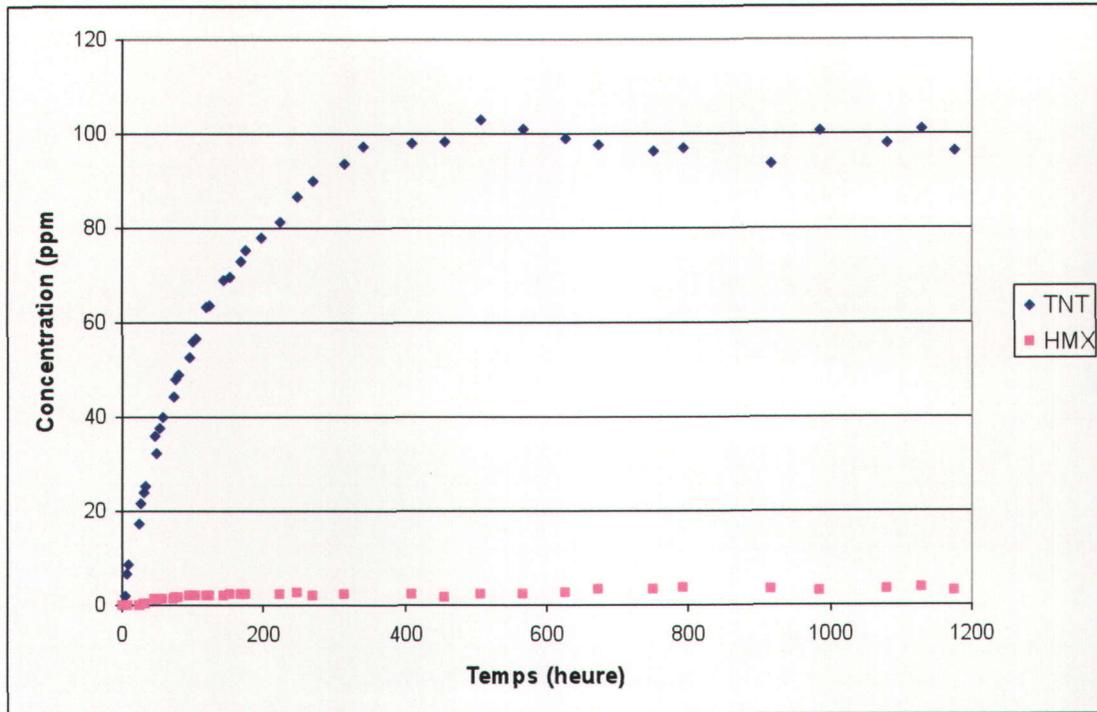


Figure D.15. Dissolution en conditions dynamiques de l'Octol sous forme de pastille dans l'eau à 20°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

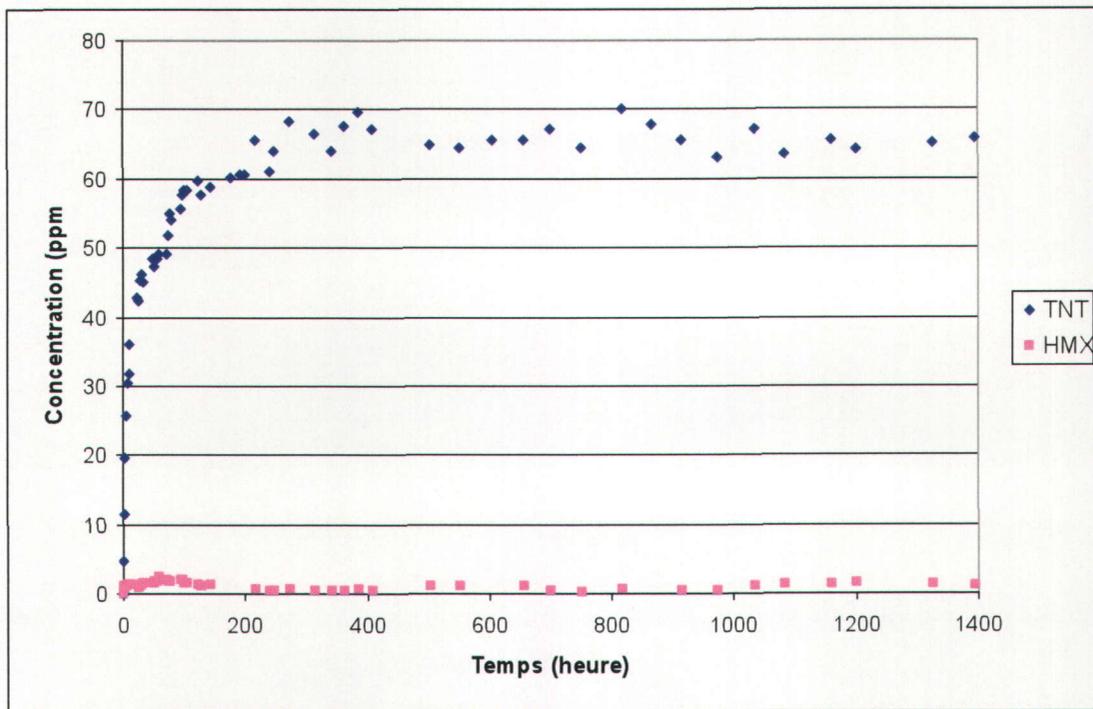


Figure D.16. Dissolution en conditions dynamiques de l'Octol sous forme de poudre dans l'eau à 20°C (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

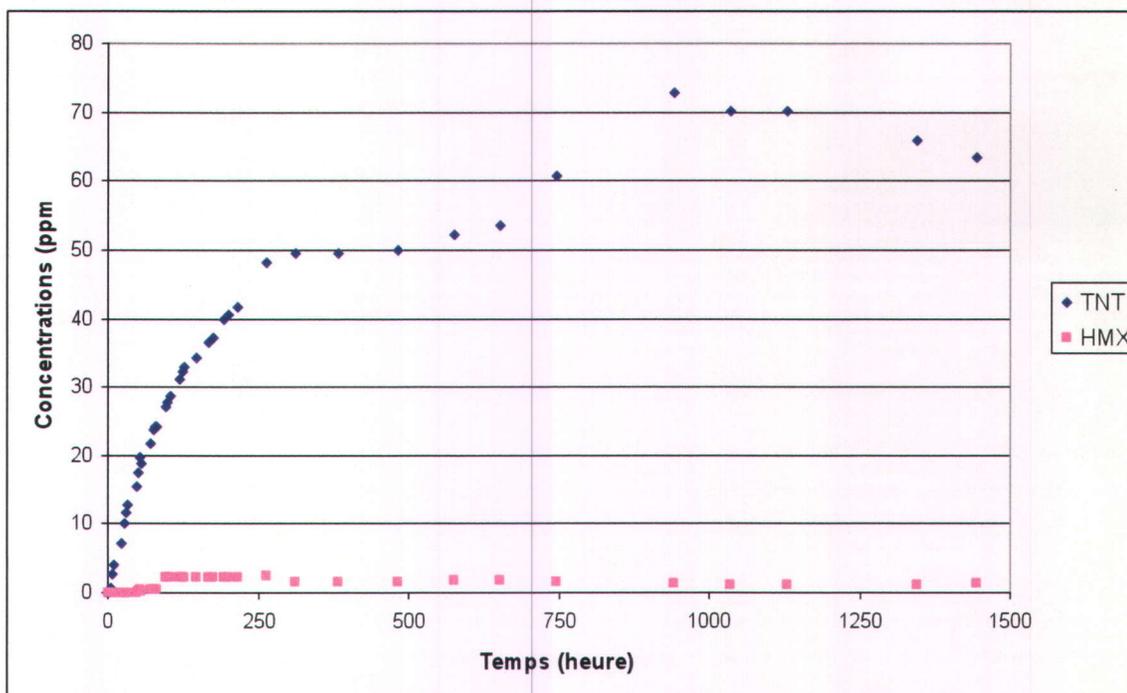


Figure D.17. Dissolution en conditions dynamiques du GIM sous forme de pastille dans l'eau à 8°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

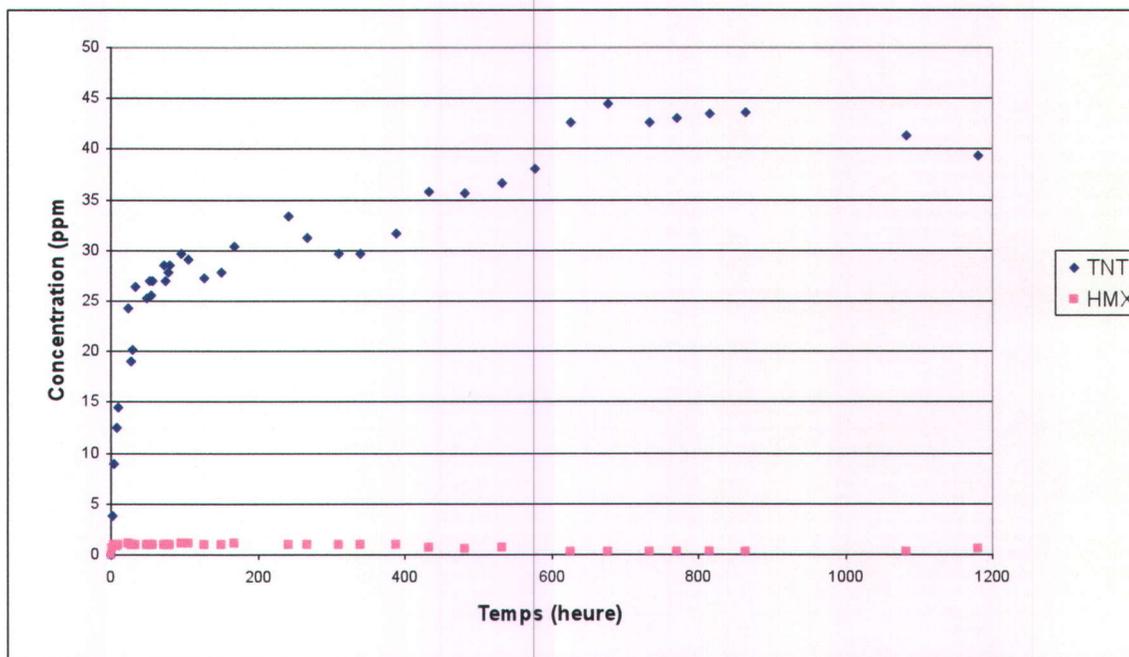


Figure D.18. Dissolution en conditions dynamiques du GIM sous forme de poudre dans l'eau à 8°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

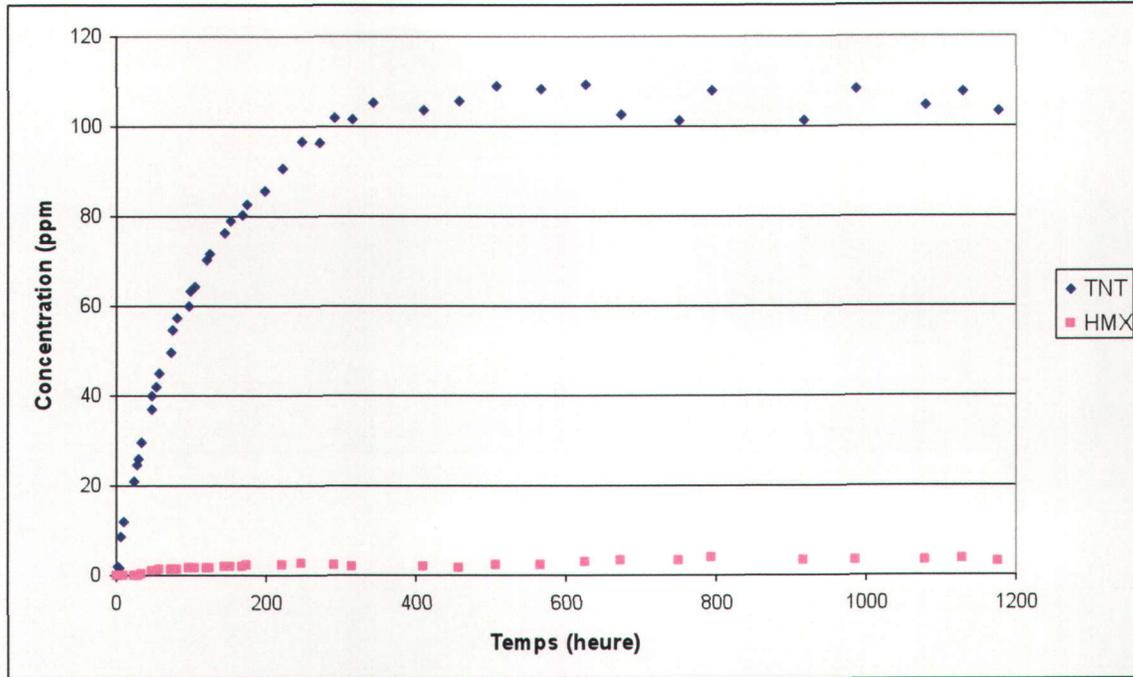


Figure D.19. Dissolution en conditions dynamiques du GIM sous forme de pastille dans l'eau à 20°
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

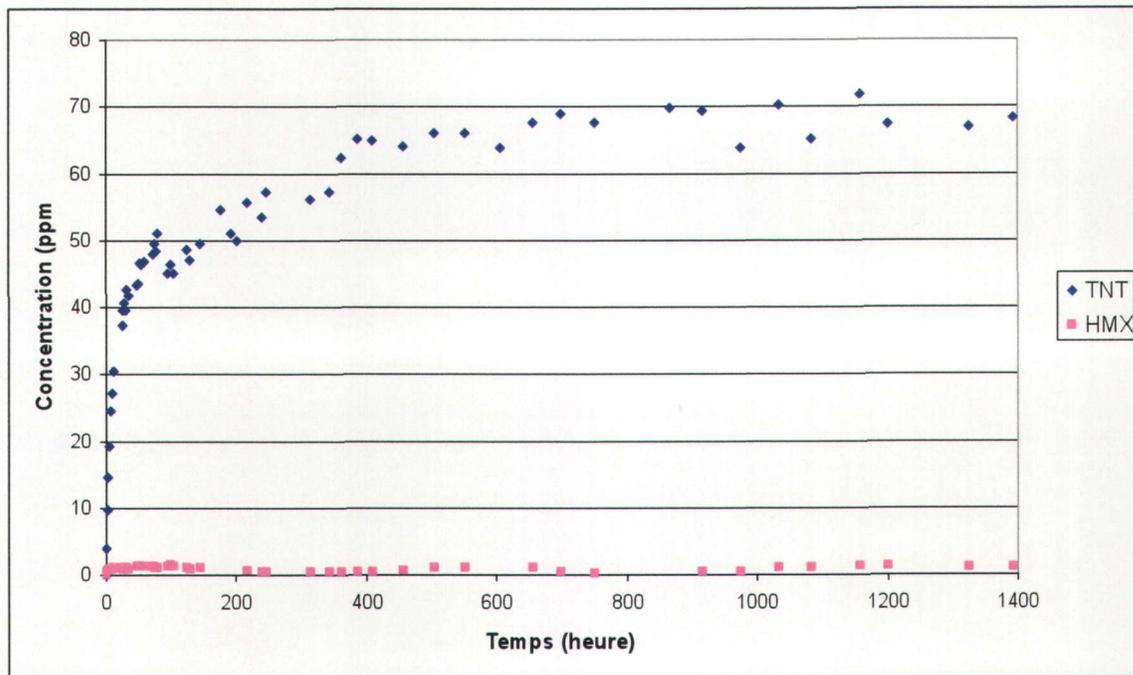


Figure D.20. Dissolution en conditions dynamiques du GIM sous forme de poudre dans l'eau à 20°C
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

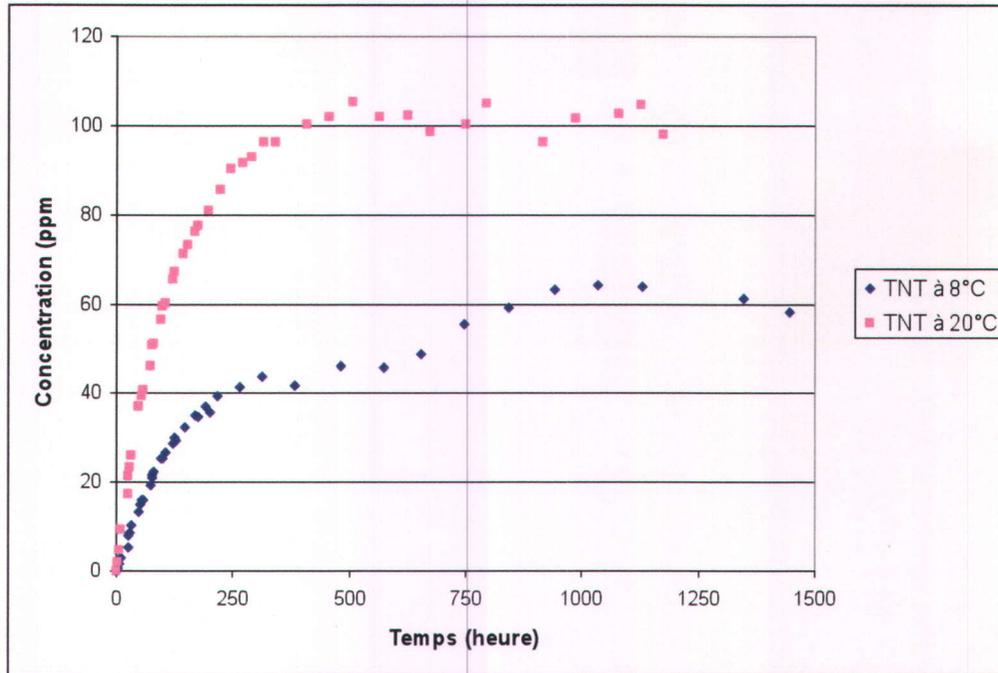


Figure D.21. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du TNT sous forme de pastille selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

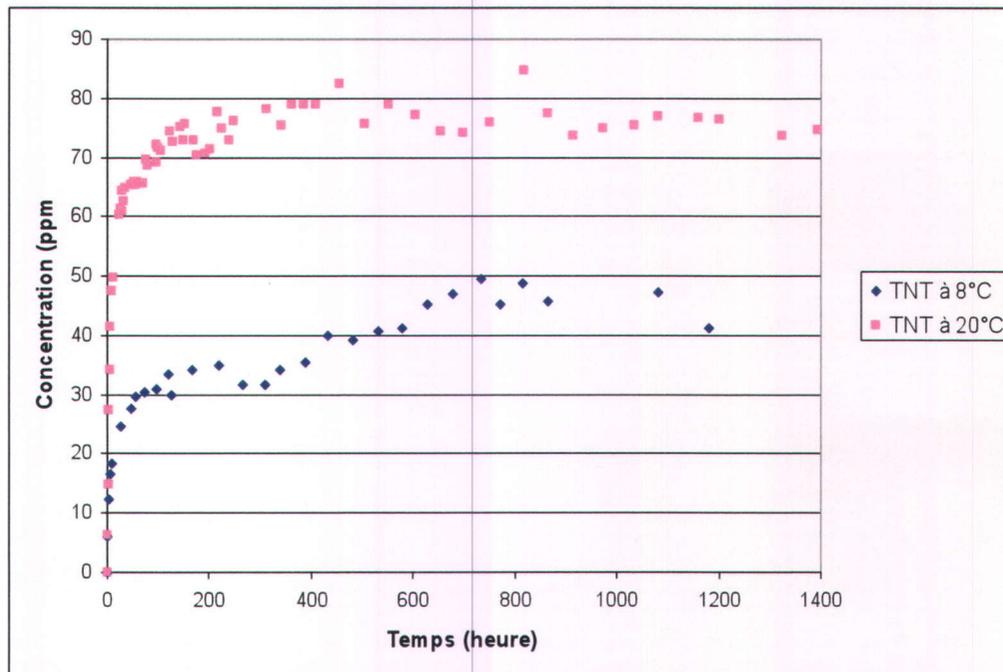


Figure D.22. Comparaison de la dissolution en conditions dynamiques du TNT sous forme de poudre selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

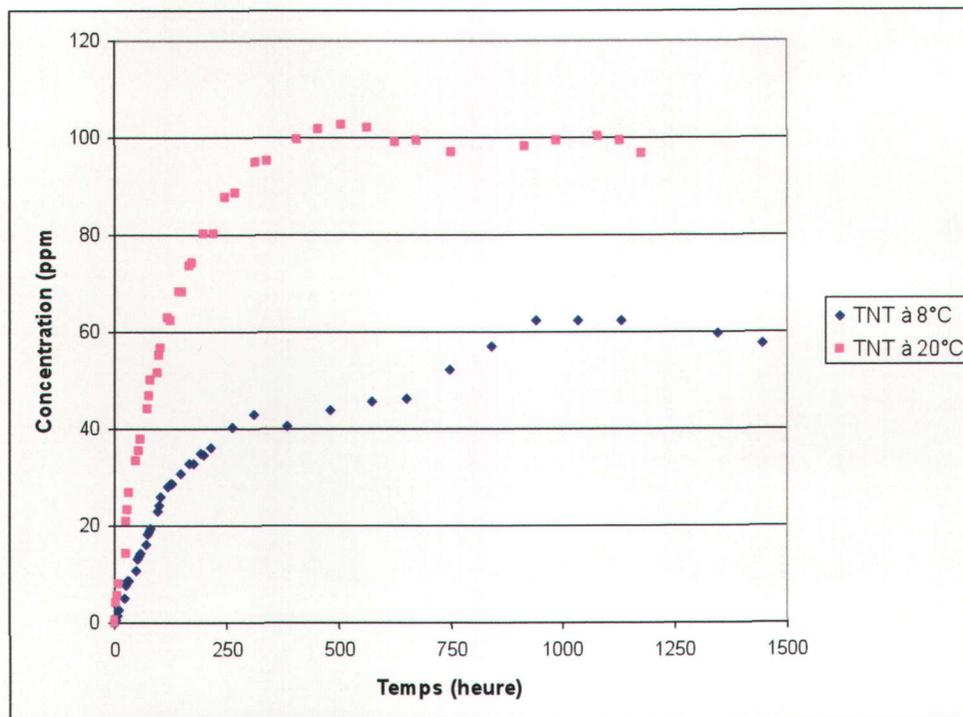


Figure D.23. Comparaison de la dissolution du TNT compris dans la Composition B sous forme de pastilles selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

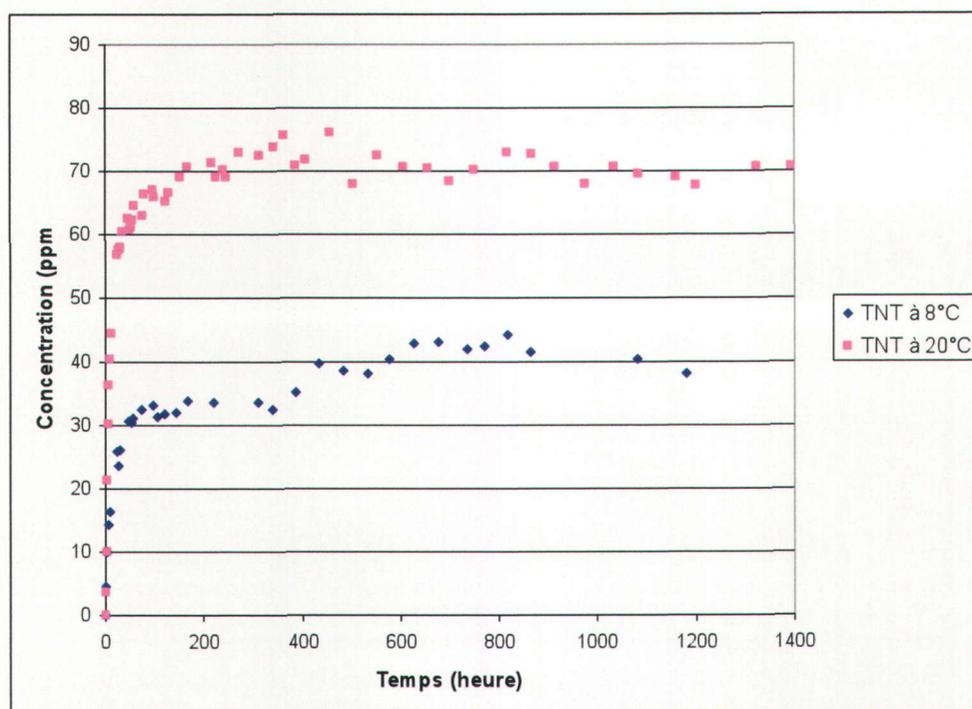


Figure D.24. Comparaison de la dissolution du TNT compris dans la Composition B sous forme de poudre selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

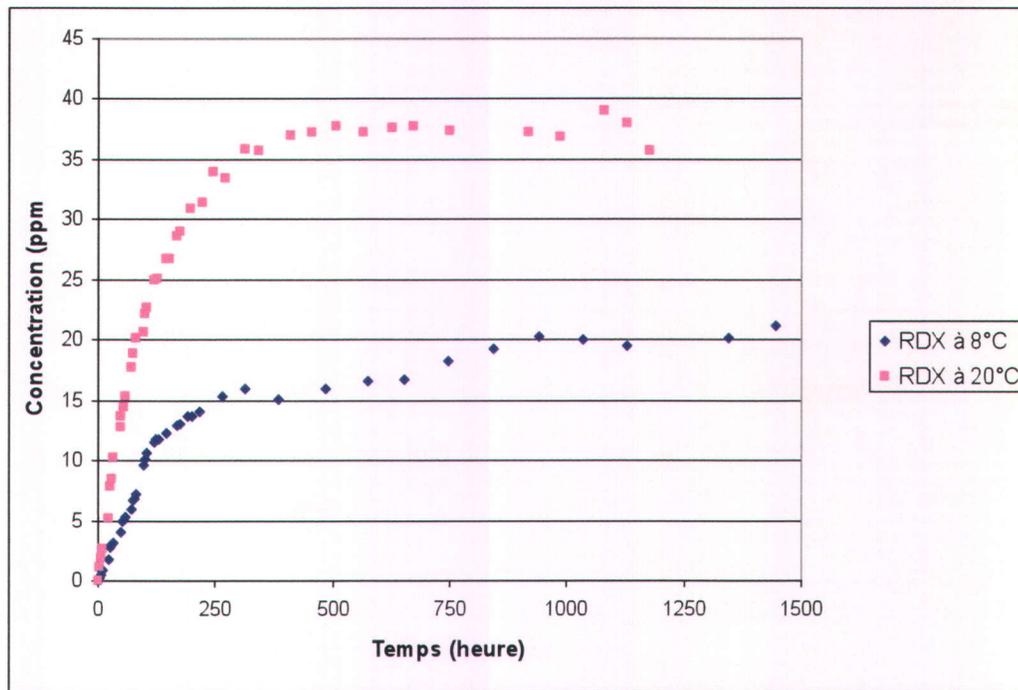


Figure D.25. Comparaison de la dissolution du RDX compris dans la Composition B sous forme de pastille selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

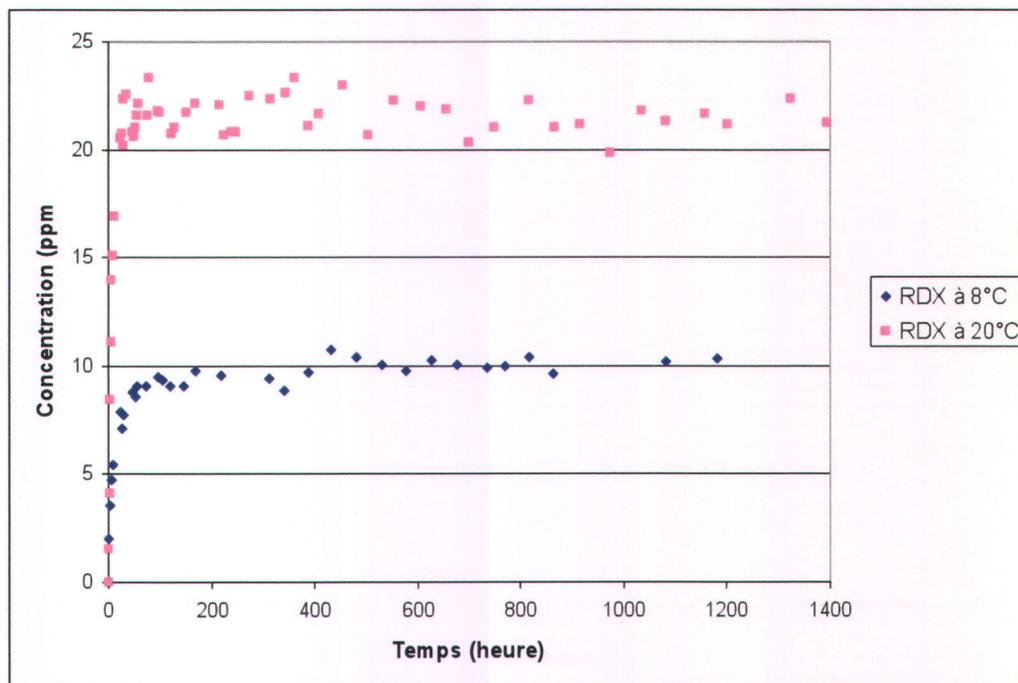


Figure D.26. Comparaison de la dissolution du RDX compris dans la Composition B sous forme de poudre selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

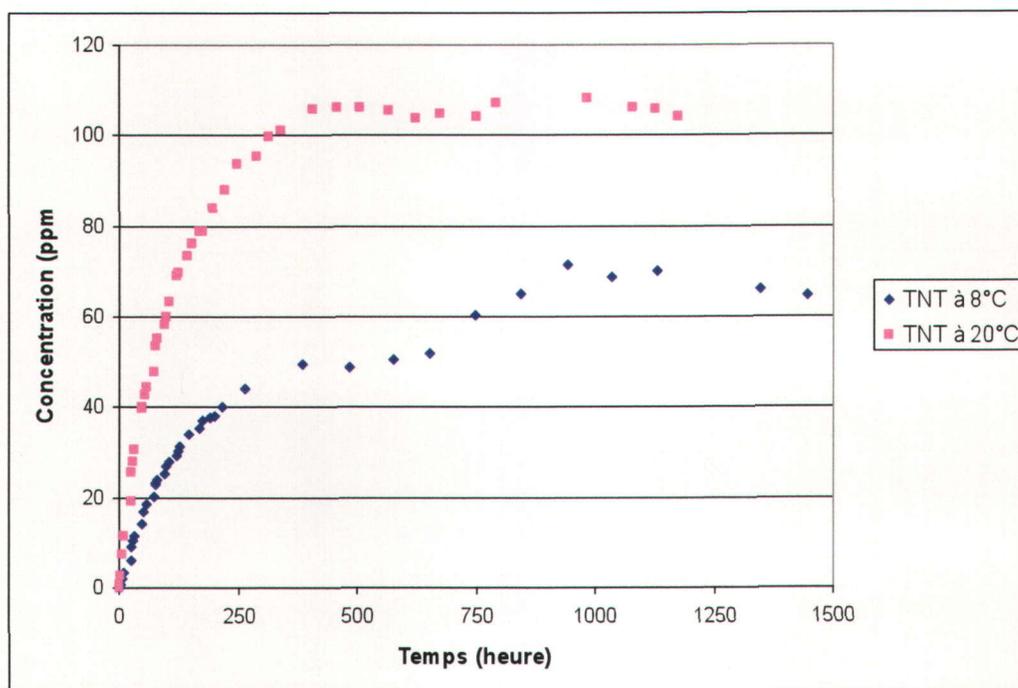


Figure D.27. Comparaison de la dissolution du TNT compris dans le XRT sous forme de pastille selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

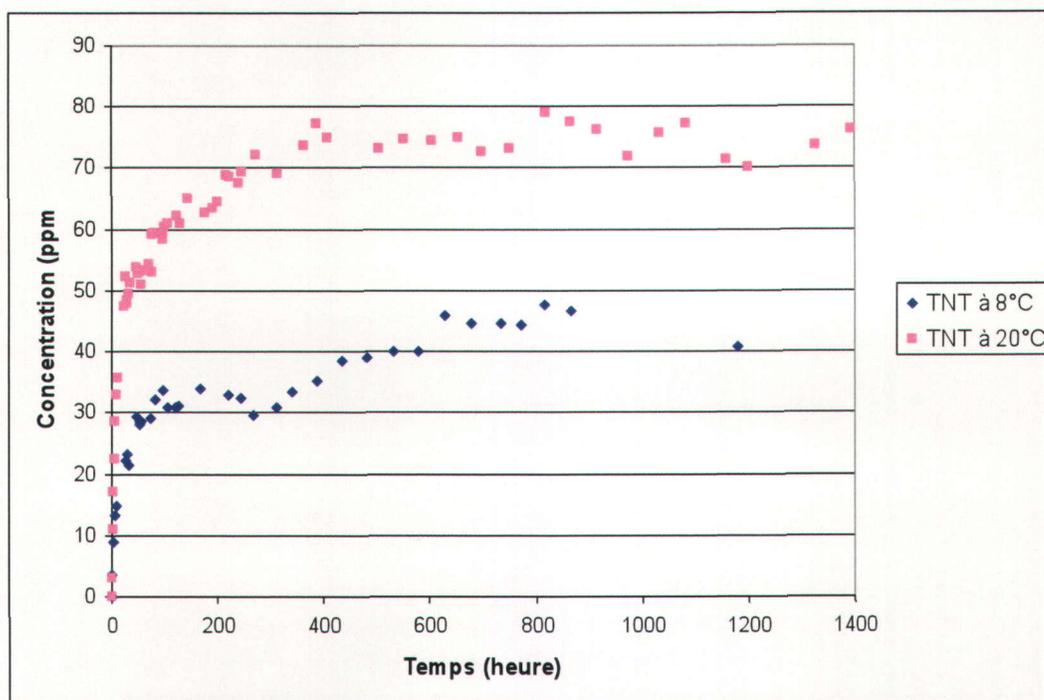


Figure D.28. Comparaison de la dissolution du TNT compris dans le XRT sous forme de poudre selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

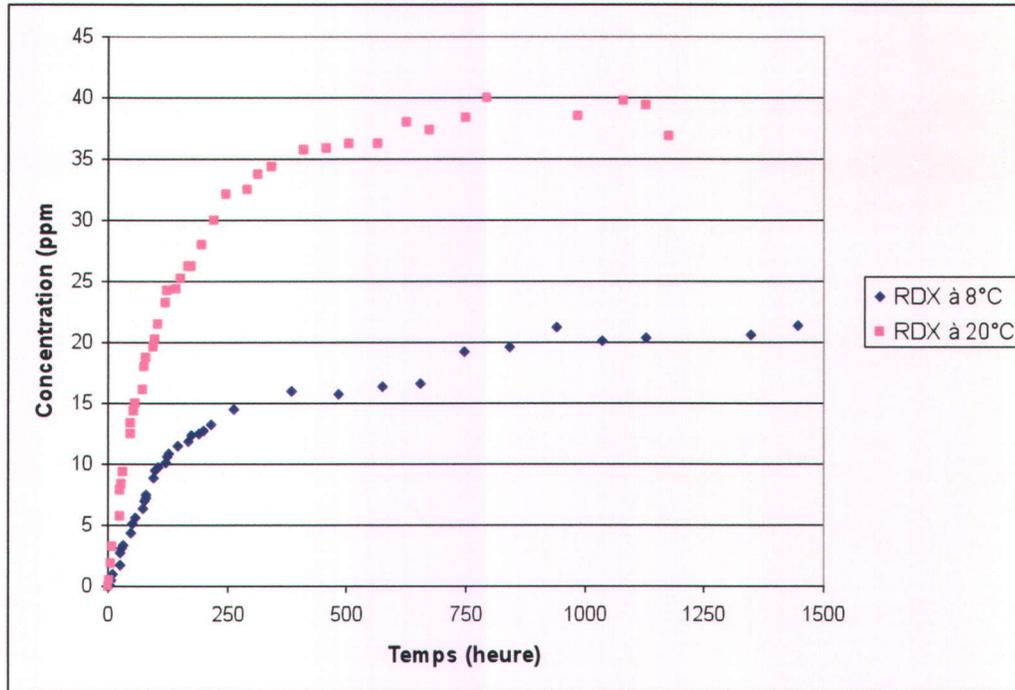


Figure D.29. Comparaison de la dissolution du RDX compris dans le XRT sous forme de pastille selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

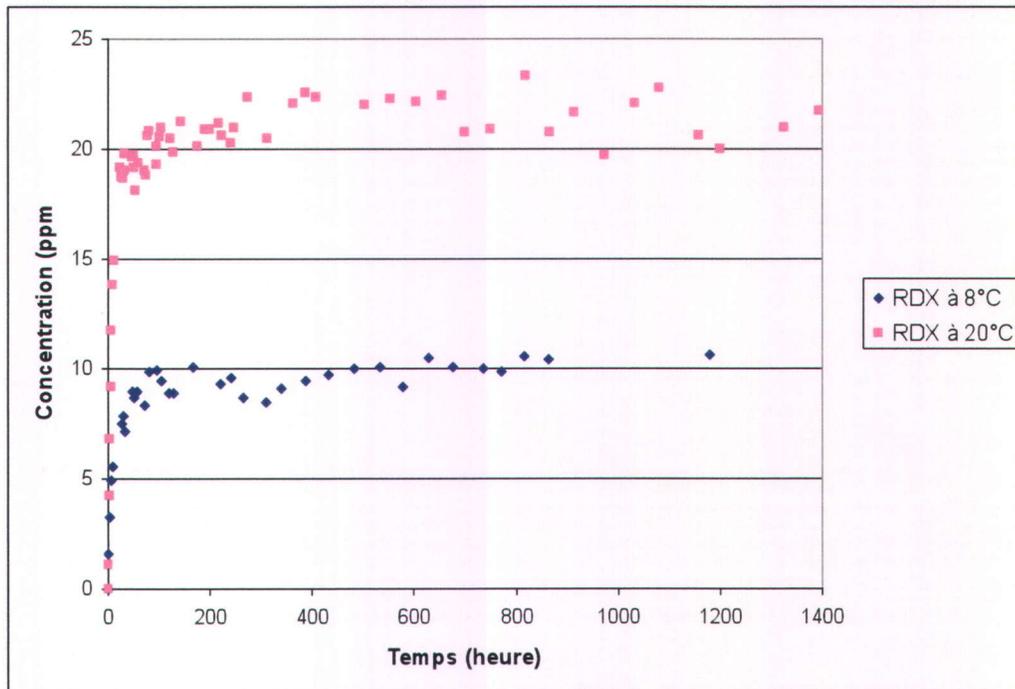


Figure D.30. Comparaison de la dissolution du RDX compris dans le XRT sous forme de poudre selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

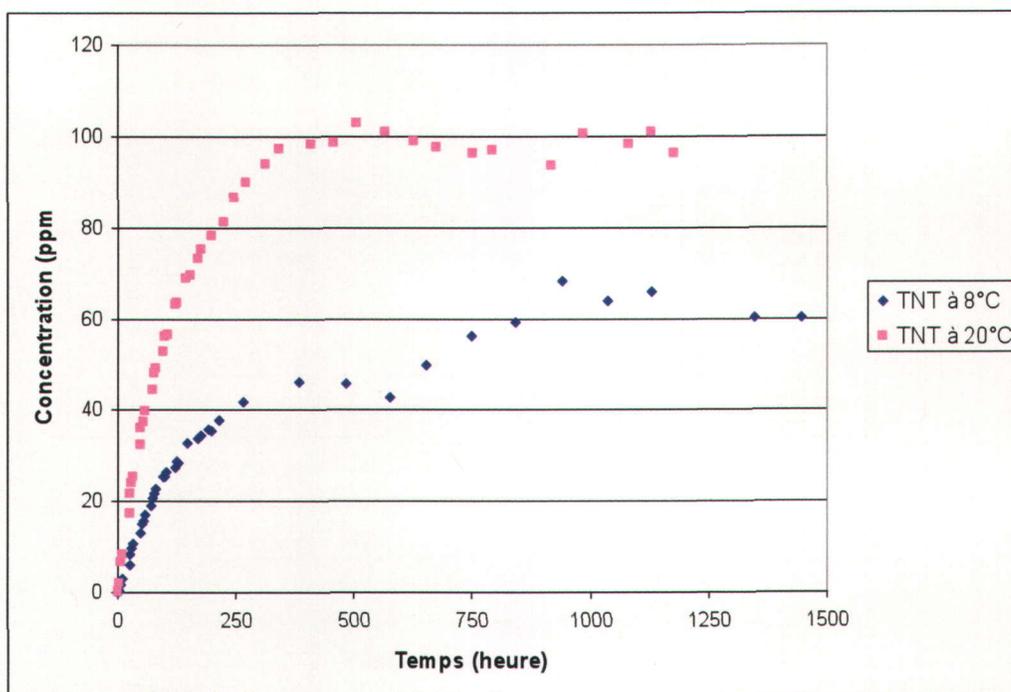


Figure D.31. Comparaison de la dissolution du TNT compris dans l'Octol sous forme de pastille selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

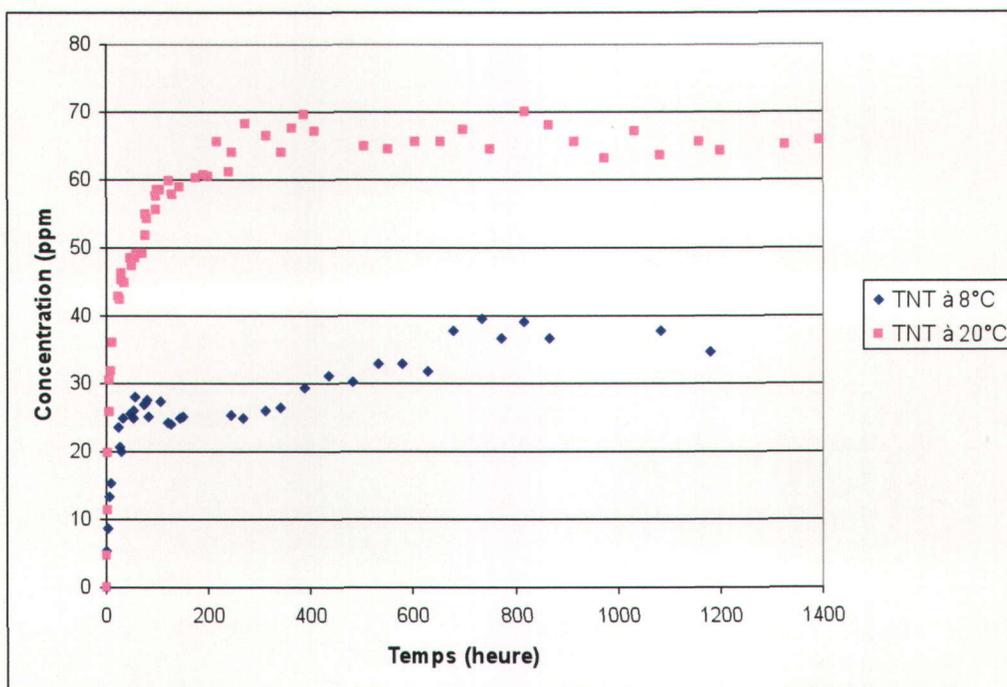


Figure D.32. Comparaison de la dissolution du TNT compris dans l'Octol sous forme de poudre selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

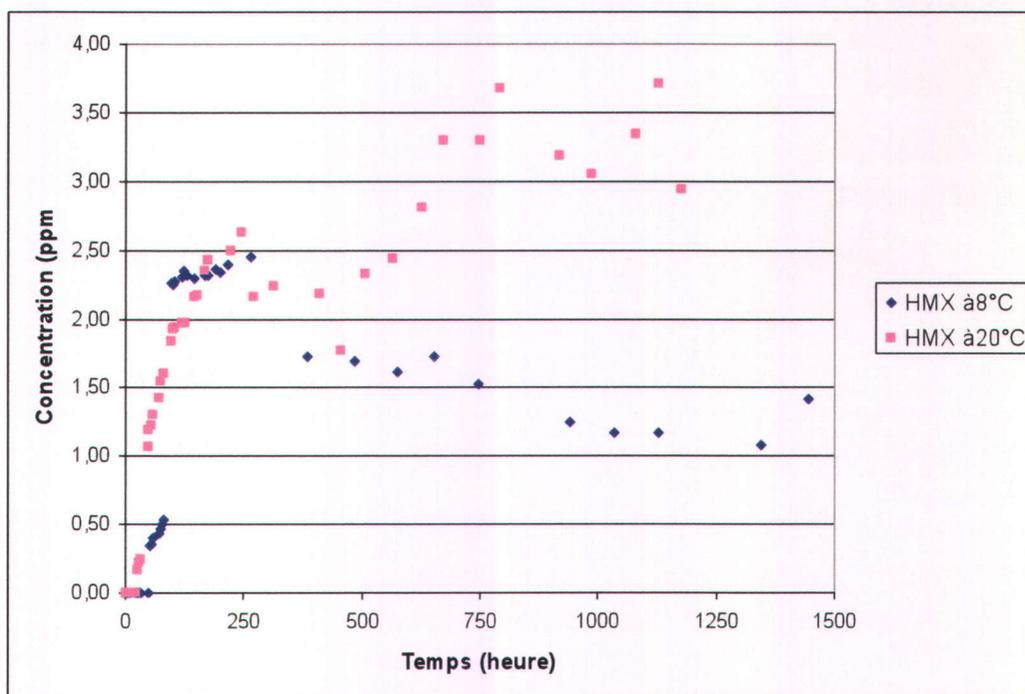


Figure D.33. Comparaison de la dissolution du HMX compris dans l'Octol sous forme de pastille selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

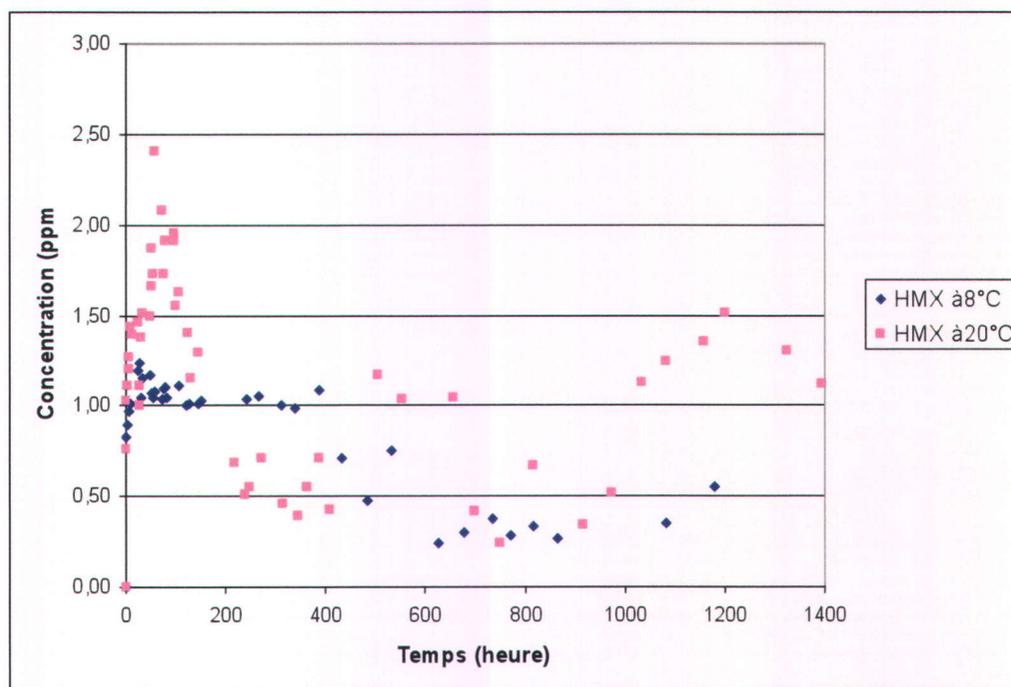


Figure D.34. Comparaison de la dissolution du HMX compris dans l'Octol sous forme de poudre selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

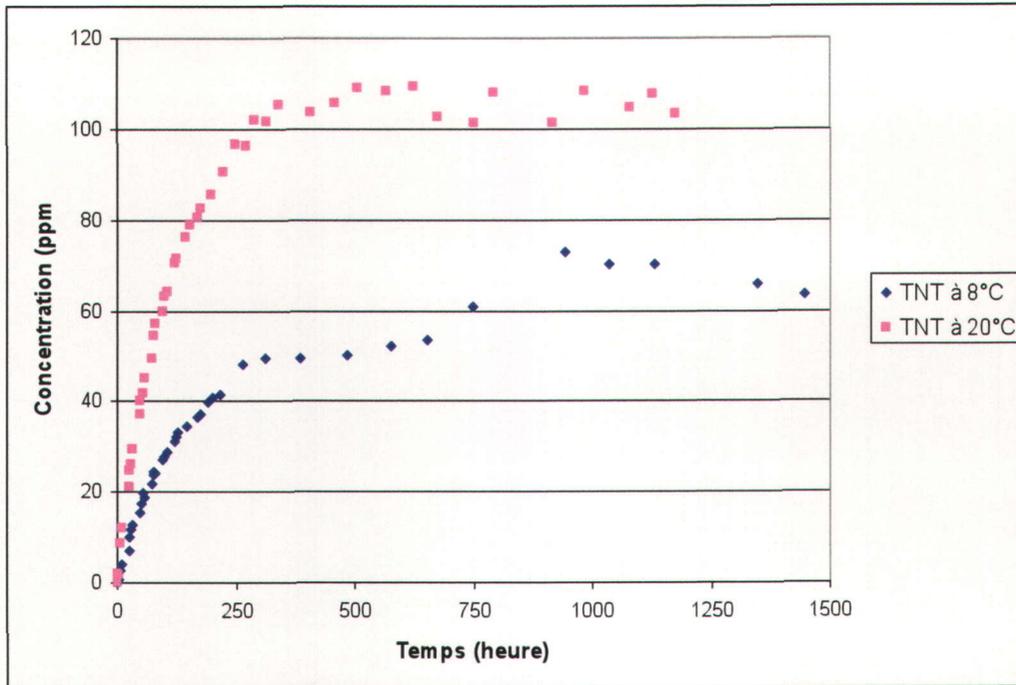


Figure D.35. Comparaison de la dissolution du TNT compris dans le GIM sous forme de pastille selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

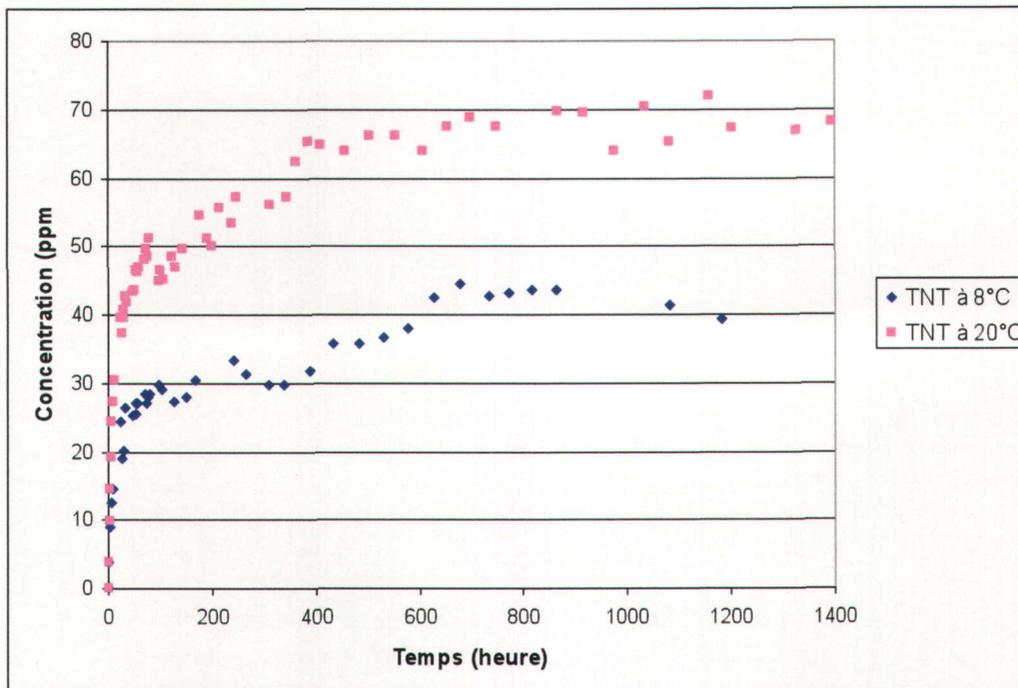


Figure D.36. Comparaison de la dissolution du TNT compris dans le GIM sous forme de poudre selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

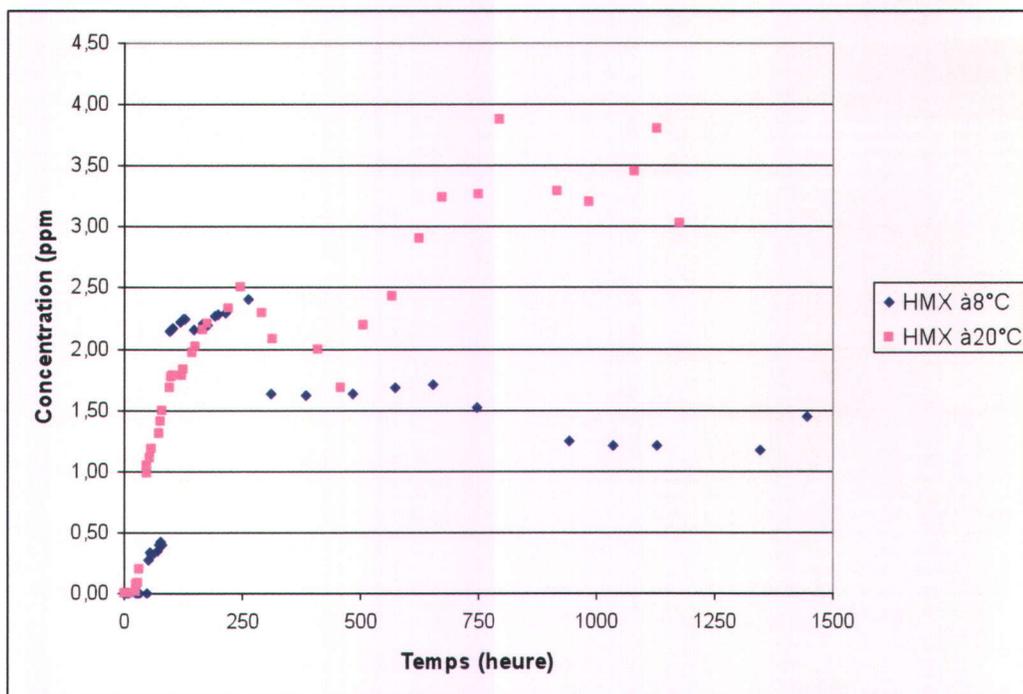


Figure D.37. Comparaison de la dissolution du HMX compris dans le GIM sous forme de pastille selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

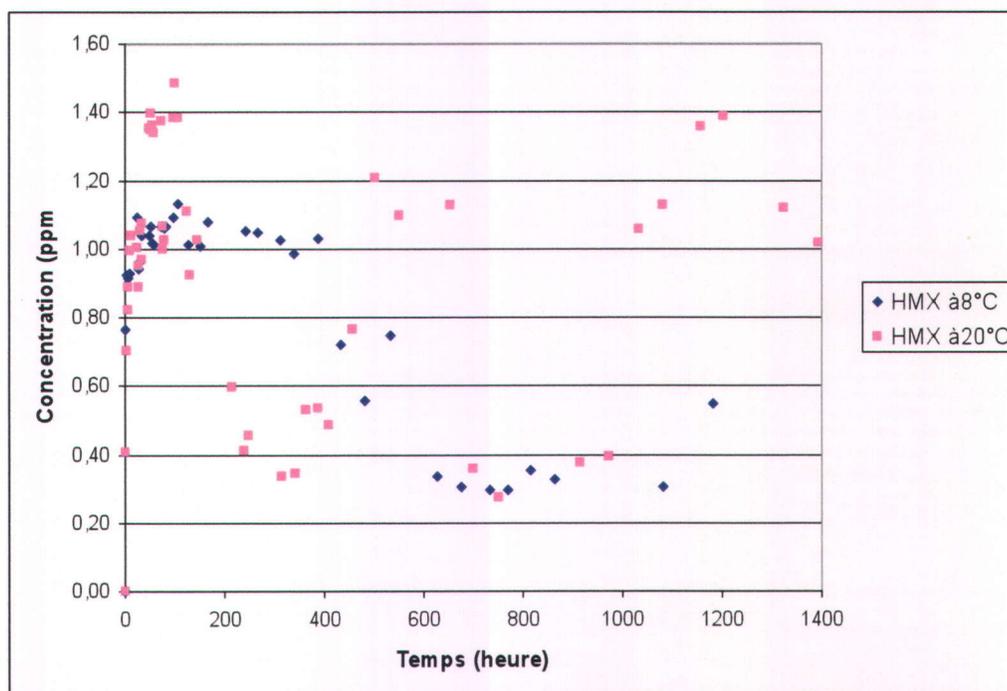


Figure D.38. Comparaison de la dissolution du HMX compris dans le GIM sous forme de poudre selon différentes températures d'eau (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)



Annexe E
Exposition dans l'environnement



Tableau E.1. Précipitations répertoriées à Valcartier par l'héliport pour le mois de
septembre 2007

SEPTEMBRE 2007

	NEIGE	PLUIE	PLUIE/NEIGE
1		0,0	
2		0,0	
3		4,5	
4		0,0	
5		0,0	
6		3,0	
7		0,5	
8		0,0	
9		0,0	
10		0,0	
11		38,5	
12		1,0	
13		0,0	
14		0,0	
15		24,0	
16		0,0	
17		0,0	
18		0,0	
19		0,0	
20		0,0	
21		0,0	
22		4,5	
23		0,0	
24		0,0	
25		0,0	
26		6,5	
27		9,5	
28		19,5	
29		0,5	
30		0,0	
31			

TOTAL	0,0	112,0	0,0
--------------	-----	-------	-----

Tableau E.2. Précipitations répertoriées à Valcartier par l'héliport pour le mois de
d'octobre 2007

OCTOBRE 2007

	NEIGE	PLUIE	PLUIE/NEIGE
1		0,0	
2		0,0	
3		0,0	
4		0,0	
5		0,0	
6		0,0	
7		0,0	
8		0,5	
9		0,5	
10		0,5	
11		1,0	
12		26,0	
13		6,5	
14		2,5	
15		0,0	
16		0,0	
17		0,0	
18		0,0	
19		24,0	
20		2,5	
21		0,0	
22		0,0	
23		20,0	
24		0,5	
25		0,0	
26		0,0	
27		28,0	
28		1,0	
29	1,0		
30			0,5
31		0,0	

TOTAL	1,0	113,5	0,5
GTOTAL	115,0		

Tableau E.3. Précipitations répertoriées à Valcartier par l'héliport pour le mois de novembre 2007

NOVEMBRE 2007

	NEIGE	PLUIE	PLUIE/NEIGE
1		2,5	
2		0,0	
3		0,0	
4		0,0	
5		0,0	
6		44,5	
7		1,5	
8		0,0	
9		0,0	
10		0,0	
11		0,0	
12		0,0	
13			2,0
14		4,0	
15		8,5	
16			0,5
17		0,0	
18		0,0	
19		0,0	
20	7,5		
21	0,0		
22	20,0		
23	0,5		
24	1,5		
25	9,0		
26	2,5		
27	8,5		
28	0,0		
29	12,0		
30	5,0		
31			

TOTAL	66,5	61,0	2,5
GTOTAL	130,0		

Tableau E.4. Précipitations répertoriées à Valcartier par l'héliport pour le mois de décembre 2007

DECEMBRE 2007

	NEIGE	PLUIE	PLUIE/NEIGE
1	0,0		
2	0,0		
3	14,0		
4	9,0		
5	1,5		
6	0,5		
7	2,5		
8	2,5		
9	0,0		
10	0,0		
11	9,0		
12	2,0		
13	0,0		
14	4,5		
15	0,0		
16	28,5		
17	3,5		
18	0,0		
19	1,5		
20	2,5		
21	0,0		
22	0,5		
23		23,5	
24		1,5	
25	0,0		
26	0,0		
27	4,5		
28	3,5		
29	12,0		
30	0,0		
31	2,0		

TOTAL	104,0	25,0	0,0
GTOTAL	129,0		

Tableau E.5. Précipitations répertoriées à Valcartier par l'héliport pour le mois de janvier 2008

JANVIER 2008

	NEIGE	PLUIE	PLUIE/NEIGE
1	1,5		
2	0,0		
3	0,0		
4	3,0		
5	1,0		
6	4,5		
7		4,5	
8		20,0	
9		9,5	
10	0,0		
11	16,0		
12	0,0		
13	0,0		
14	0,0		
15	1,5		
16	0,0		
17	0,0		
18	16,5		
19	0,0		
20	0,0		
21	0,0		
22	9,5		
23	1,0		
24	0,0		
25	0,0		
26	0,5		
27	0,0		
28	0,0		
29	0,5		
30			20,0
31	0,0		

TOTAL	55,5	34,0	20,0
GTOTAL	109,5		

Tableau E.6. Précipitations répertoriées à Valcartier par l'héliport pour le mois de février 2008

FEVRIER 2008

	NEIGE	PLUIE	PLUIE/NEIGE
1	31,0		
2	13,5		
3	1,0		
4	0,0		
5	17,0		
6	0,0		
7	0,0		
8	1,5		
9	1,0		
10	19,0		
11	0,5		
12	0,0		
13	12,5		
14	0,5		
15	7,0		
16	0,0		
17	6,5		5,5
18		7,0	
19	3,5		
20	0,0		
21	0,0		
22	0,0		
23	0,5		
24	0,0		
25	0,0		
26	3,0		
27	7,5		
28	0,5		
29	0,5		
30			
31			

TOTAL	126,5	7,0	5,5
GTOTAL	139,0		

Tableau E.7. Précipitations répertoriées à Valcartier par l'héliport pour le mois de mars
2008

MARS 2008

	NEIGE	PLUIE	PLUIE/NEIGE
1	8,5		
2	0,0		
3		0,5	
4		4,0	
5	31,5		
6	1,0		
7	0,0		
8	15,0		
9	5,0		
10	0,0		
11	0,0		
12	1,5		
13	0,0		
14	0,5		
15	15,5		
16	1,0		
17	0,0		
18	0,0		
19	10,5		
20	15,5		
21	0,5		
22	0,0		
23	1,0		
24	3,5		
25	2,5		
26	9,5		1,0
27	1,5		
28	0,5		
29	0,0		
30	0,0		
31	5,5		

TOTAL	130,0	4,5	1,0
GTOTAL	135,5		

Tableau E.8. Précipitations répertoriées à Valcartier par l'héliport pour le mois d'avril
2008

AVRIL 2008

	NEIGE	PLUIE	PLUIE/NEIGE
1	1,5	17,5	2,5
2	0,0		
3	0,0		
4			4,5
5			4,0
6	0,0		
7	0,0		
8	0,0		
9	0,0		
10	0,0		
11	0,0		
12	10,0		2,0
13			1,0
14		0,0	
15		0,0	
16		0,0	
17		0,0	
18		0,0	
19		0,0	
20		0,0	
21		0,0	
22		0,0	
23		4,0	
24		1,0	
25		0,0	
26		0,0	
27		0,5	
28		21,5	
29		24,0	0,5
30			1,5
31			

TOTAL	11,5	68,5	16,0
GTOTAL	96,0		

Tableau E.9. Précipitations répertoriées à Valcartier par l'héliport pour le mois de mai
2008

MAI 2008

	NEIGE	PLUIE	PLUIE/NEIGE
1		0,0	
2		0,0	
3		0,0	
4		7,0	
5		0,0	
6		0,0	
7		5,0	
8		13,0	
9		0,0	
10		0,0	
11		0,0	
12		0,0	
13		0,0	
14		0,0	
15		0,5	
16		0,0	
17		0,0	
18		1,0	
19		5,5	
20		4,5	
21		13,0	
22		4,5	
23		0,5	
24		0,0	
25		0,0	
26		4,5	
27		5,0	
28		0,0	
29		0,0	
30		0,0	
31		6,0	

TOTAL	0,0	70,0	0,0
--------------	-----	------	-----

Tableau E.10. Précipitations répertoriées à Valcartier par l'héliport pour le mois de juin 2008

JUIN 2008

	NEIGE	PLUIE	PLUIE/NEIGE
1		8,0	
2		4,5	
3		4,0	
4		0,0	
5		0,0	
6		0,0	
7		1,5	
8		9,5	
9		0,0	
10		1,0	
11		17,5	
12		0,0	
13		0,0	
14		1,0	
15		41,5	
16		20,5	
17		28,0	
18		12,0	
19		33,5	
20		3,5	
21		0,0	
22		3,5	
23		0,5	
24		0,0	
25		2,0	
26		3,5	
27		0,0	
28		18,5	
29		20,5	
30		3,0	
31			

TOTAL	0,0	237,5	0,0
--------------	-----	-------	-----

Tableau E.11. Volumes des pluies ayant ruisselées à l'intérieur des Büchner comportant les pastilles de ME

Date	TNI-1	TNI-2	TNI-3	Comp B-1	Comp B-2	Comp B-3	XRT-1	XRT-2	XRT-3	GIM-1	GIM-2	GIM-3	Octol-1	Octol-2
15 septembre 07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
29 septembre	234,92	293,56	407,98	241,36	262,63	230,25	228,19	225,14	236,81	234,62	225,86	229,75	0,00	0,00
14 octobre 07	376,58	295,90	298,79	364,15	372,92	279,12	410,97	314,89	349,72	295,18	386,70	330,93	0,00	0,00
21 octobre 07	365,73	208,52	222,95	293,46	265,41	372,89	239,03	300,27	246,80	275,63	461,63	404,54	393,60	232,01
29 octobre 07	465,33	386,51	394,35	426,73	627,63	581,55	386,08	370,77	546,04	384,51	678,61	470,38	755,00	400,17
09 novembre 07	613,53	321,07	346,67	520,48	669,15	590,38	326,70	317,46	407,42	634,08	664,94	322,12	330,67	724,14
18 novembre 07	144,94	126,57	109,58	153,42	156,72	98,47	96,57	128,26	156,99	132,20	179,17	122,31	80,22	116,23
16 janvier 08	821,14	867,46	801,38	814,10	308,10	813,10	0,00	358,40	711,60	829,80	179,17	805,00	481,40	371,90
9 avril 08	940,28	646,08	497,16	899,46	562,19	325,24	926,40	948,60	504,27	735,01	789,95	758,91	551,87	969,00
23 avril 08	749,30	414,92	409,22	625,94	754,17	774,57	653,15	852,41	115,93	623,38	812,57	651,86	990,66	161,22
29 avril 08	381,97	664,40	340,17	404,37	544,85	501,93	383,49	432,59	619,66	388,78	551,04	449,65	708,50	560,29
03 juin 08	570,59	633,78	518,78	606,30	652,40	674,70	604,60	582,70	434,60	558,00	731,10	617,50	979,10	943,70
17 juin 08	974,94	976,84	977,96	984,01	979,36	971,16	838,30	977,31	870,03	937,99	970,37	980,86	979,48	981,76
23 juin 08	321,93	798,48	466,97	520,30	830,80	501,30	511,50	502,70	362,10	481,79	559,01	479,72	979,15	701,30

Tableau E.12. Volumes des pluies ayant ruisselées à l'intérieur des Büchner comportant les poudres de ME

Date	TNT-1	TNT-2	TNT-3	Comp B-1	Comp B-2	Comp B-3	XRT-1	XRT-2	XRT-3	GIM-1	GIM-2	GIM-3	Octol-1
15 septembre 07	132,82	135,79	129,50	0,00	0,00	129,96	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
29 septembre	243,35	223,83	216,29	285,02	286,59	222,95	387,14	236,65	231,95	236,81	252,20	232,29	0,00
14 octobre 07	324,43	455,27	313,15	324,13	439,06	431,69	325,21	508,42	353,79	467,78	329,02	384,15	0,00
21 octobre 07	269,32	298,42	244,67	258,64	281,72	276,45	266,12	217,66	233,39	352,73	430,08	415,43	258,26
29 octobre 07	392,25	586,35	618,31	503,88	574,78	577,80	965,62	660,41	583,99	0,00	616,70	612,27	651,97
09 novembre 07	468,52	524,45	339,13	543,41	452,00	352,86	579,31	464,71	614,94	336,71	406,36	646,50	361,07
18 novembre 07	112,52	96,23	96,84	139,01	141,18	156,51	104,69	149,68	164,20	237,24	142,37	124,54	0,00
16 janvier 08	814,90	816,70	0,00	813,10	630,90	836,00	0,00	825,70	847,00	814,90	0,00	0,00	538,00
9 avril 08	906,10	943,59	779,30	912,82	620,72	566,51	0,00	922,33	923,76	0,00	0,00	920,50	638,72
23 avril 08	672,69	568,41	726,88	979,19	628,69	591,93	682,99	687,21	446,49	737,42	385,38	540,89	457,74
29 avril 08	413,37	411,86	431,16	455,85	301,45	402,51	489,46	513,25	349,25	583,05	281,05	413,57	453,72
03 juin 08	615,80	454,20	703,40	538,50	584,30	679,70	539,10	618,40	554,20	635,00	550,20	493,50	827,70
17 juin 08	971,24	977,92	984,84	984,43	974,57	974,61	971,66	976,54	980,22	976,94	965,22	988,74	980,65
23 juin 08	437,30	553,30	539,10	350,70	477,10	625,00	472,87	308,60	309,30	511,86	490,24	570,59	287,35

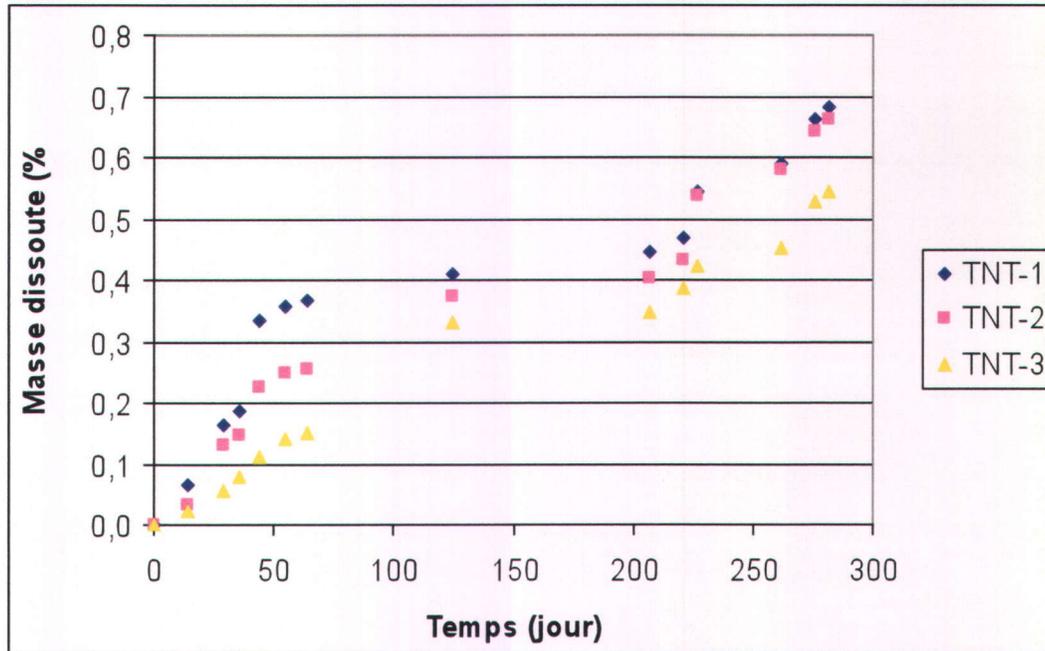


Figure E.1. Effets environnementaux sur les pastilles de TNT
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

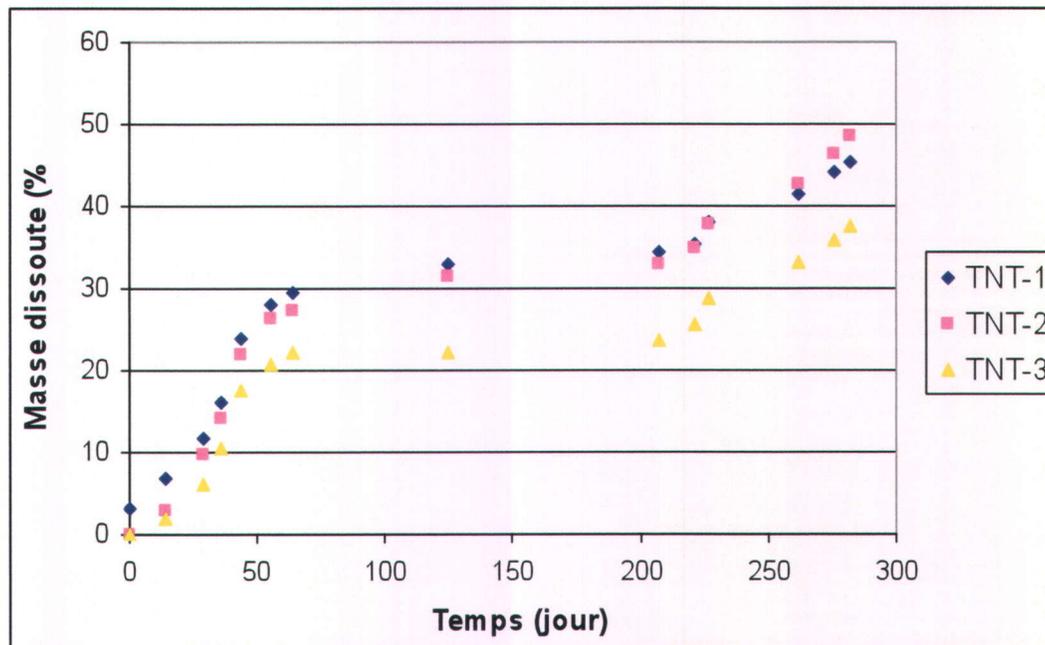


Figure E.2. Effets environnementaux sur les poudres de TNT
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

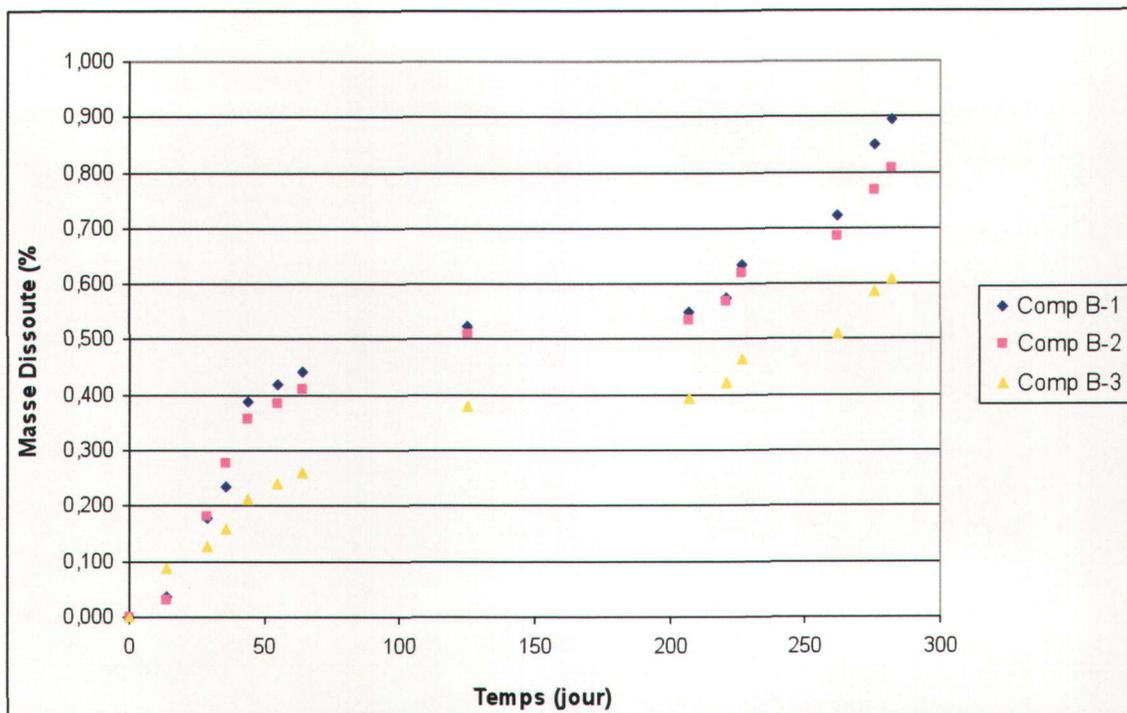


Figure E.3. Effets environnementaux sur le TNT compris dans les pastilles de Composition B (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

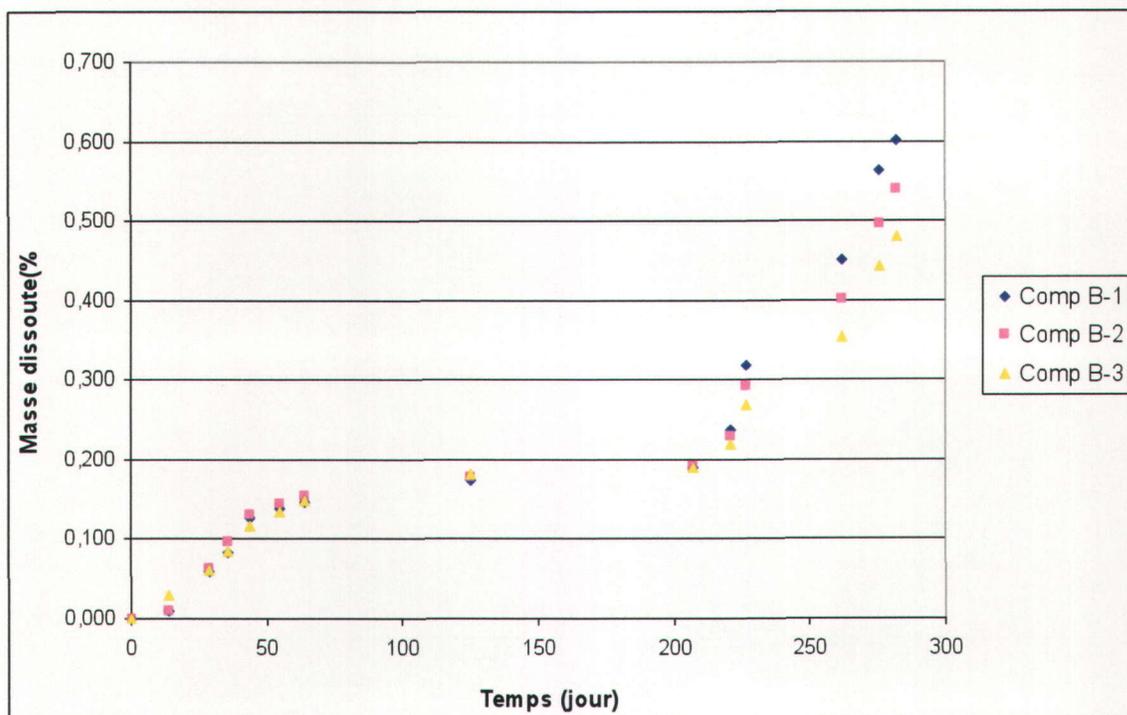


Figure E.4. Effets environnementaux sur le RDX compris dans les pastilles de Composition B (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

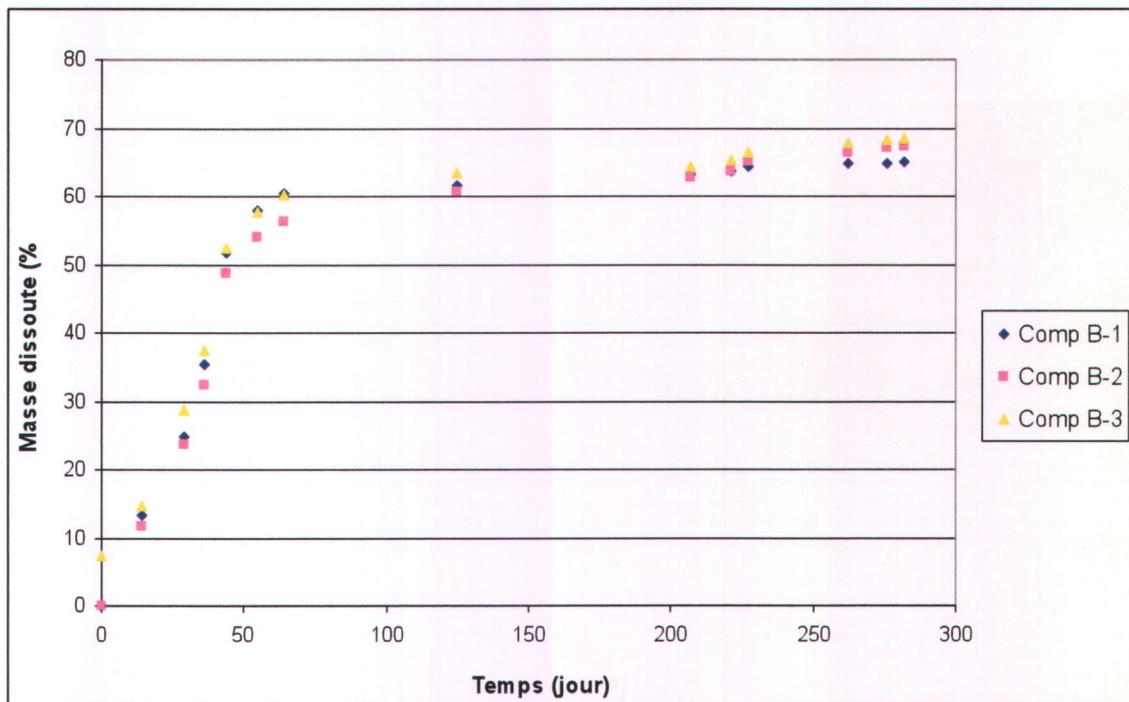


Figure E.5. Effets environnementaux sur le TNT compris dans les poudres de Composition B (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

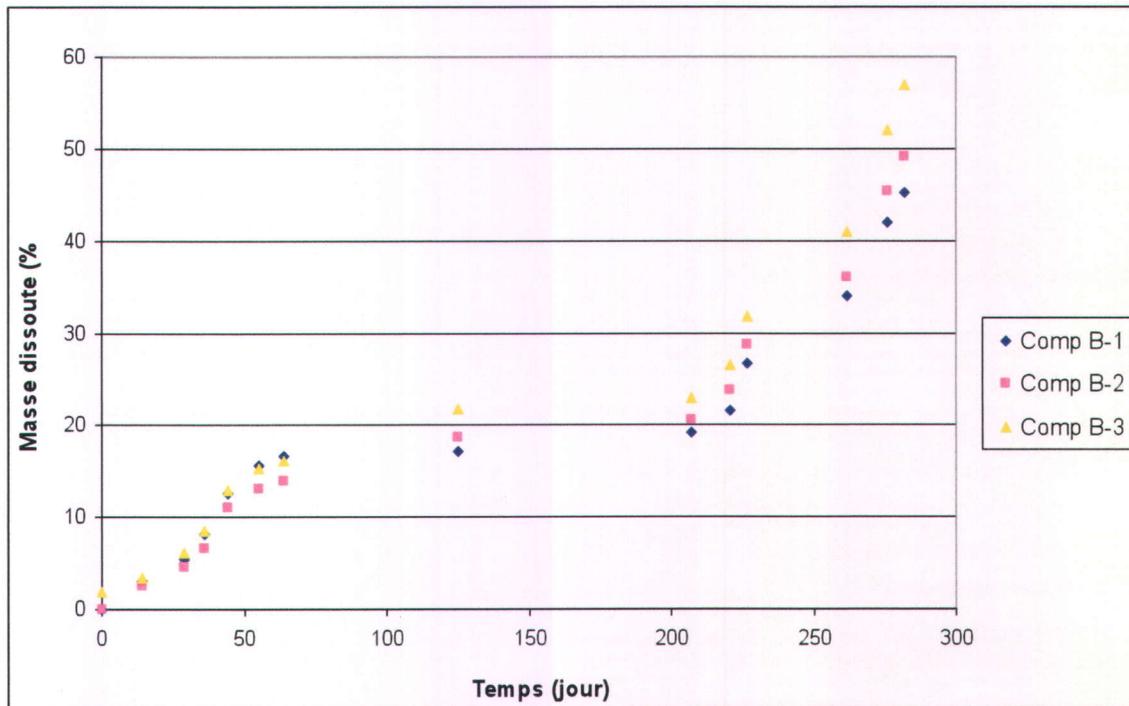


Figure E.6. Effets environnementaux sur le RDX compris dans les poudres de Composition B (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

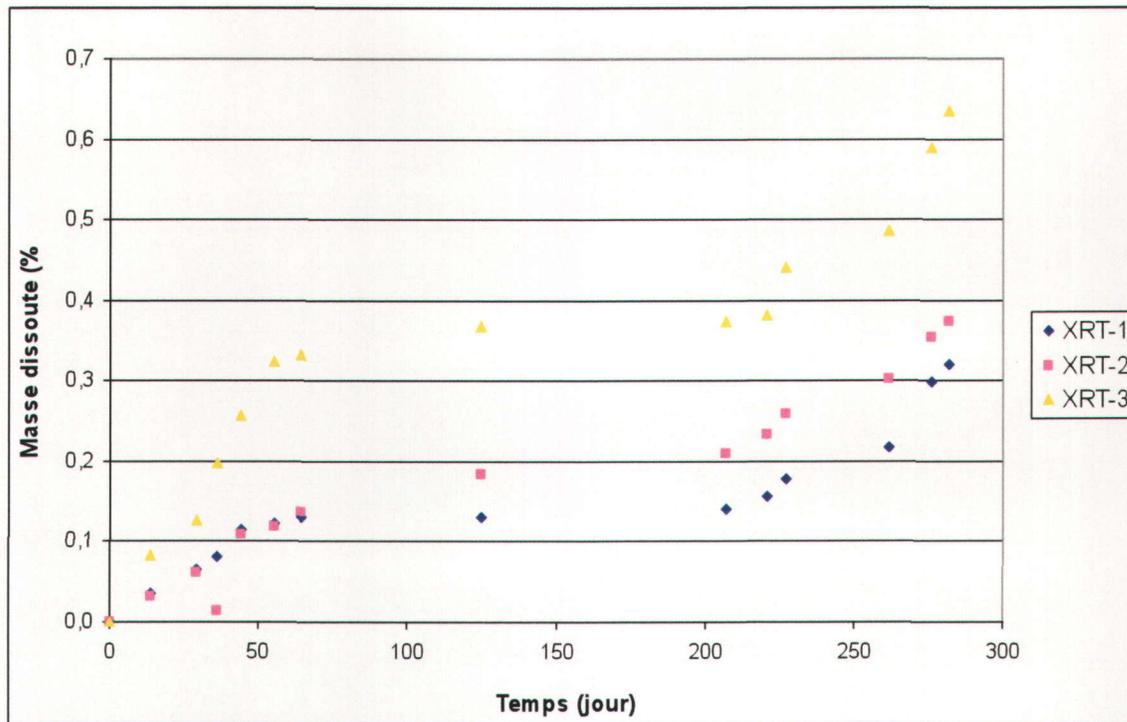


Figure E.7. Effets environnementaux sur le TNT compris dans les pastilles de XRT (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

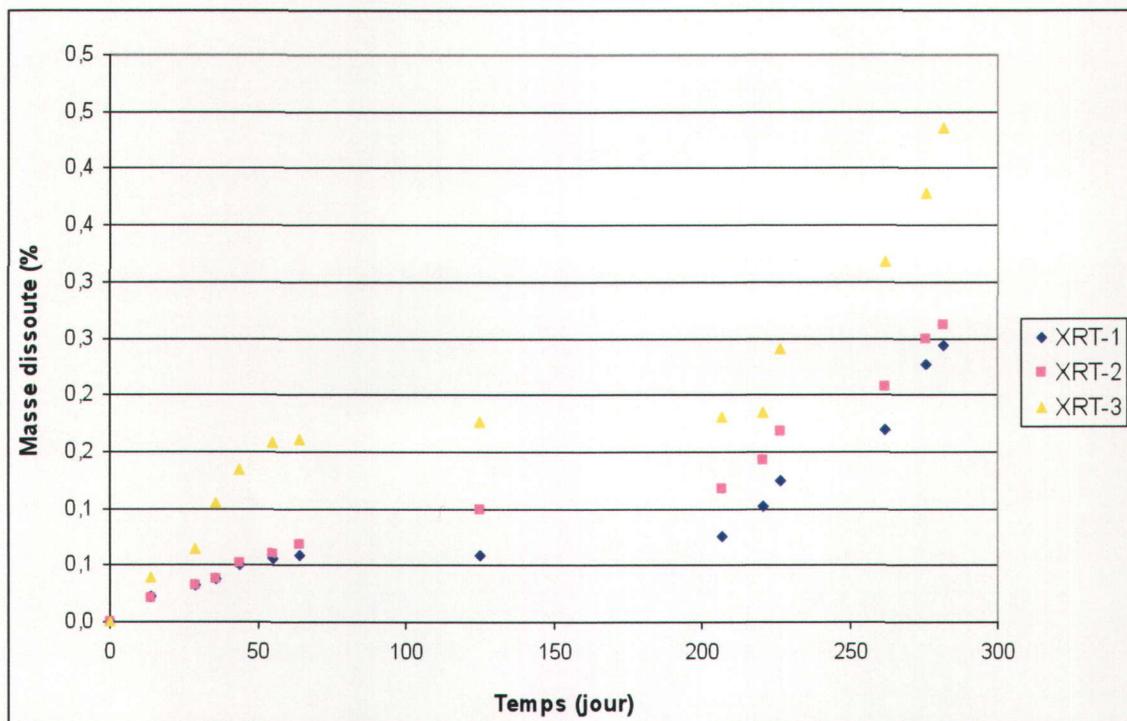


Figure E.8. Effets environnementaux sur le RDX compris dans les pastilles de XRT (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

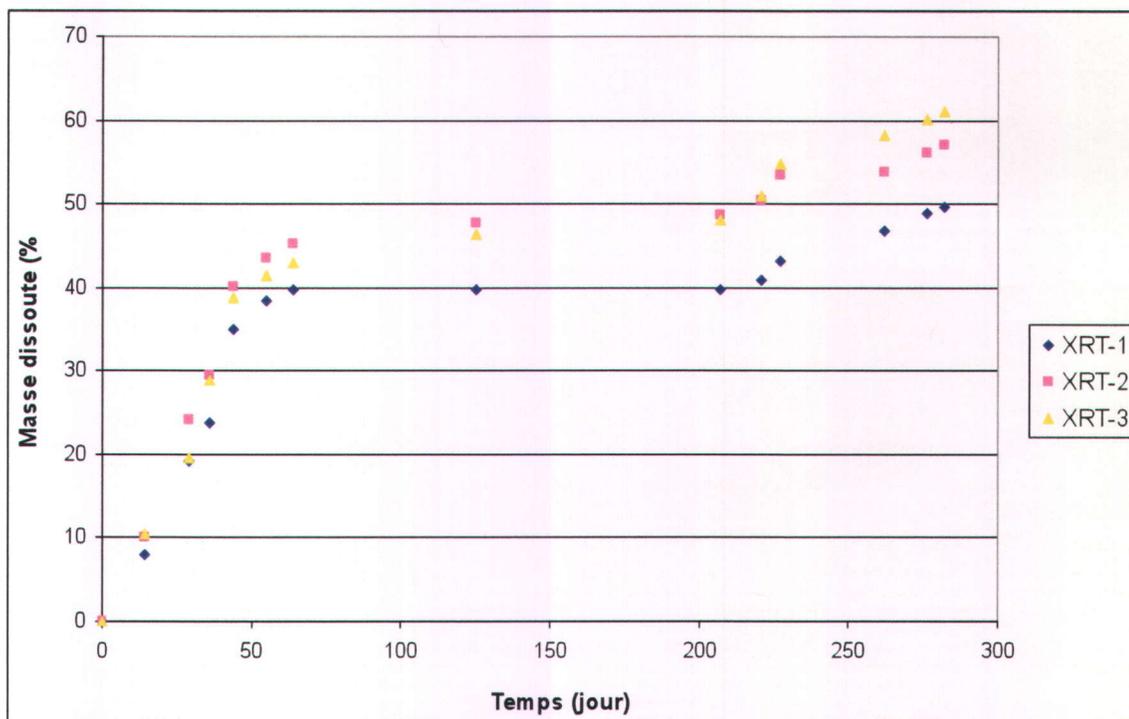


Figure E.9. Effets environnementaux sur le TNT compris dans les poudres de XRT (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

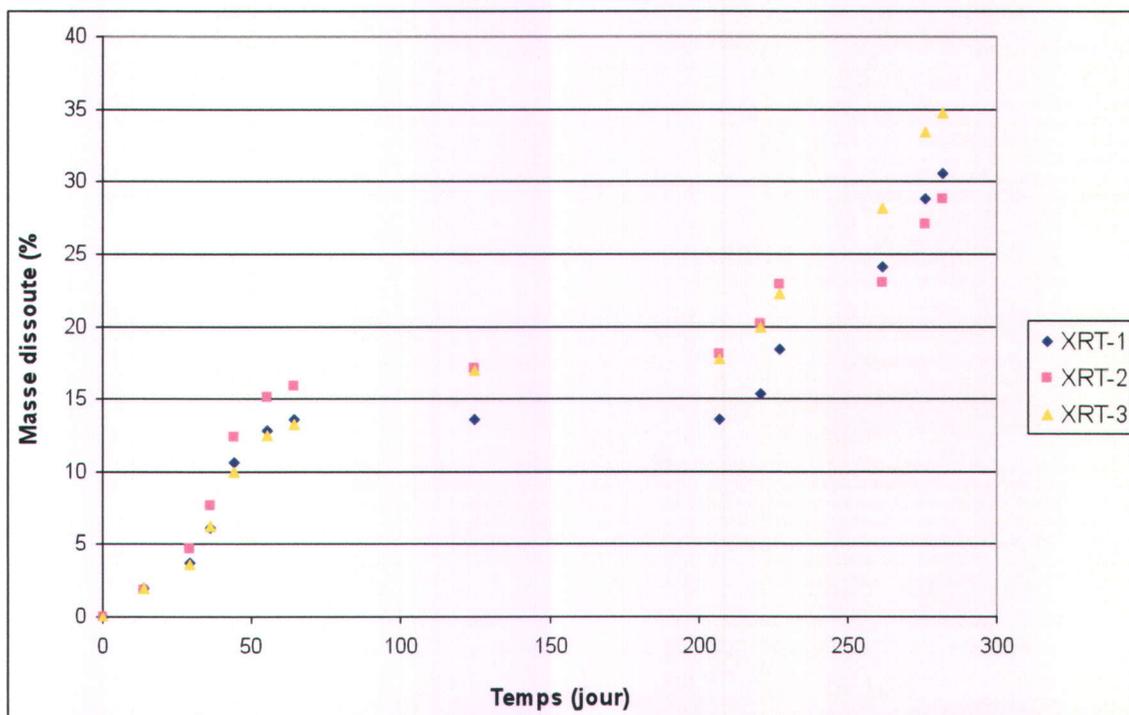


Figure E.10. Effets environnementaux sur le RDX compris dans les poudres de XRT (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

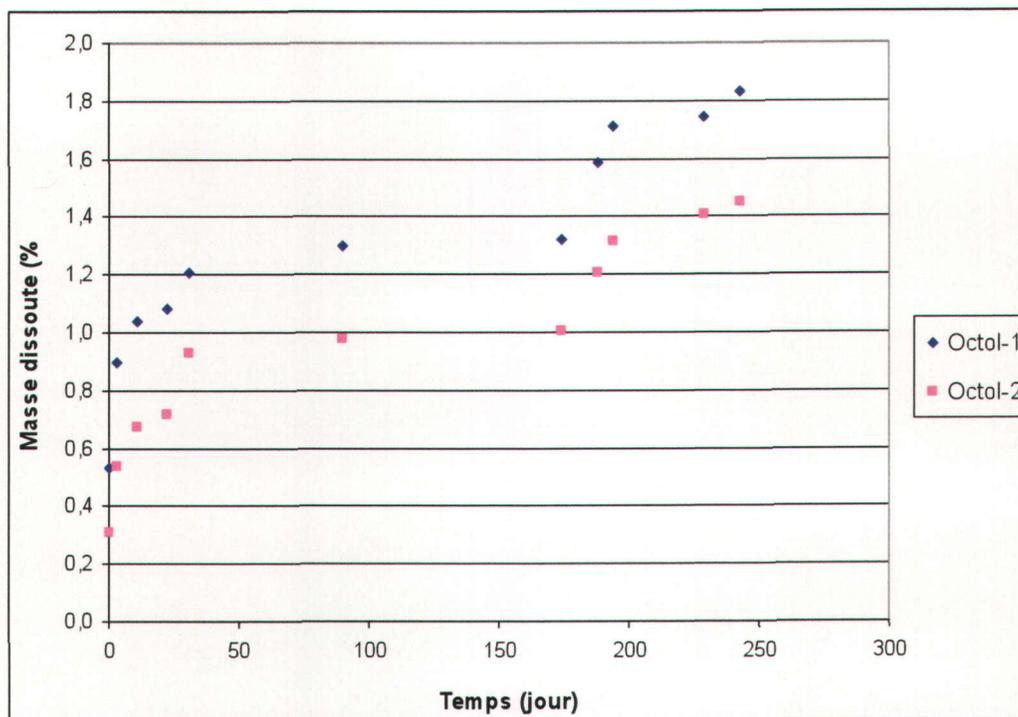


Figure E.11. Effets environnementaux sur le TNT compris dans les pastilles d'Octol (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

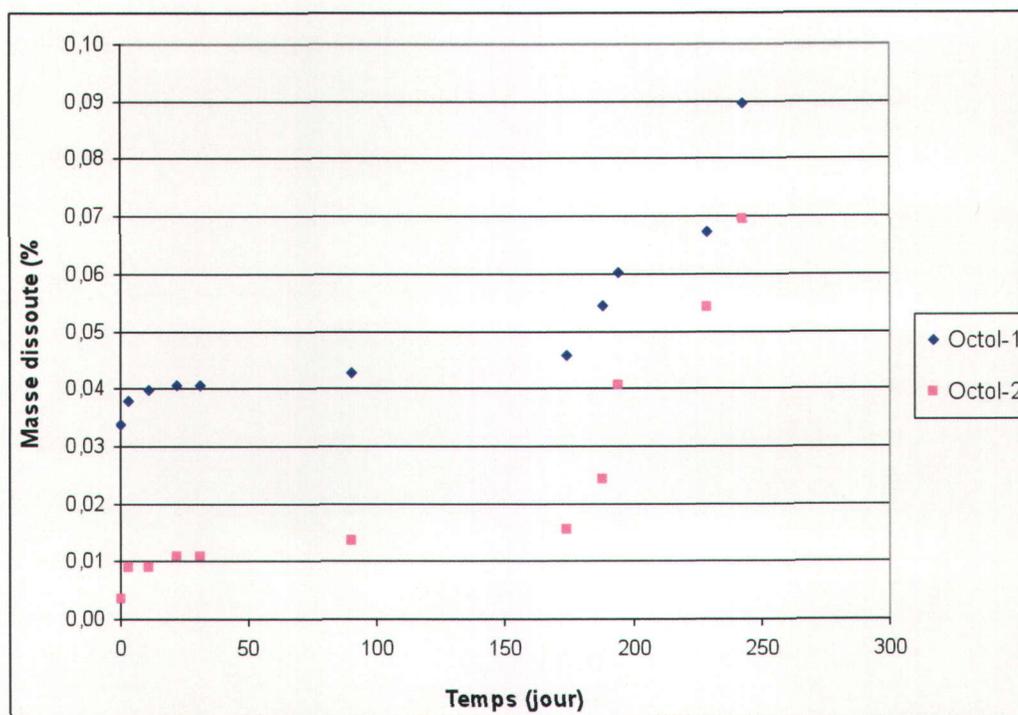


Figure E.12. Effets environnementaux sur le HMX compris dans les pastilles d'Octol (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

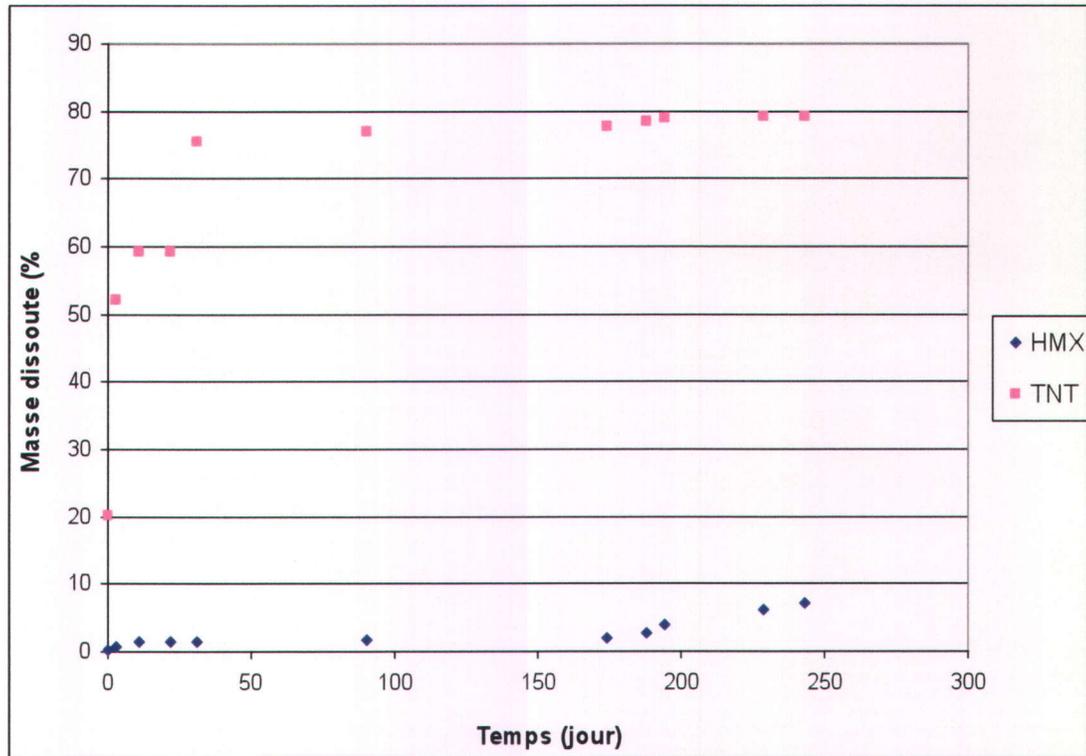


Figure E.13. Effets environnementaux sur l'Octol sous forme de poudre
(Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

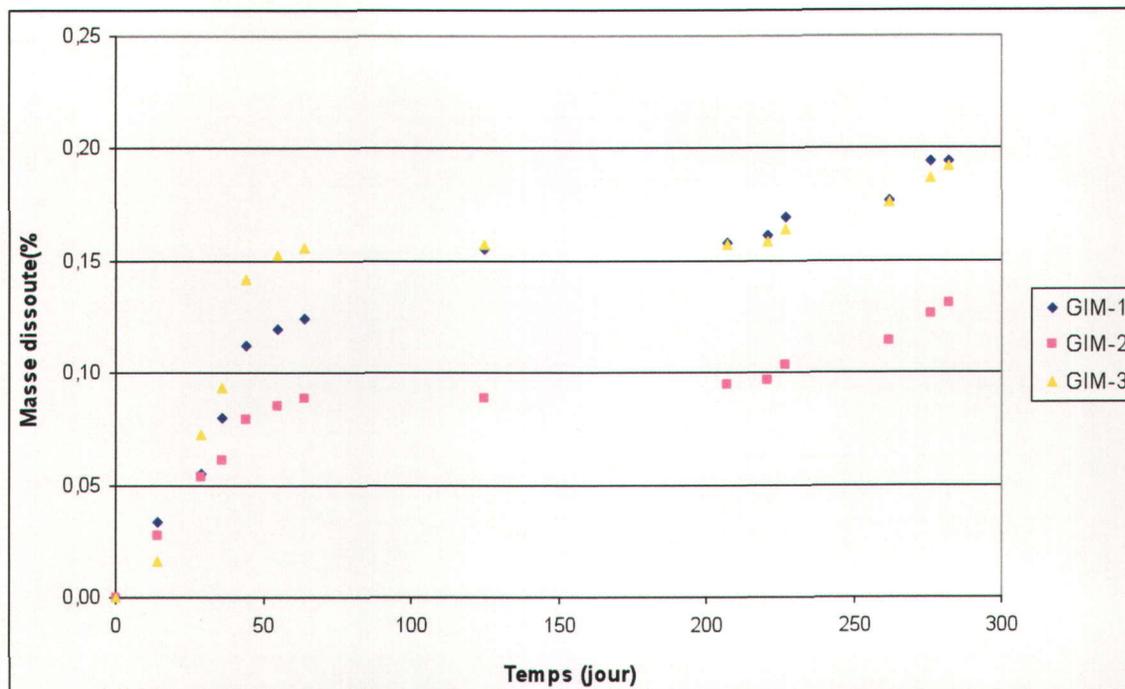


Figure E.14. Effets environnementaux sur le TNT compris dans les pastilles de GIM (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

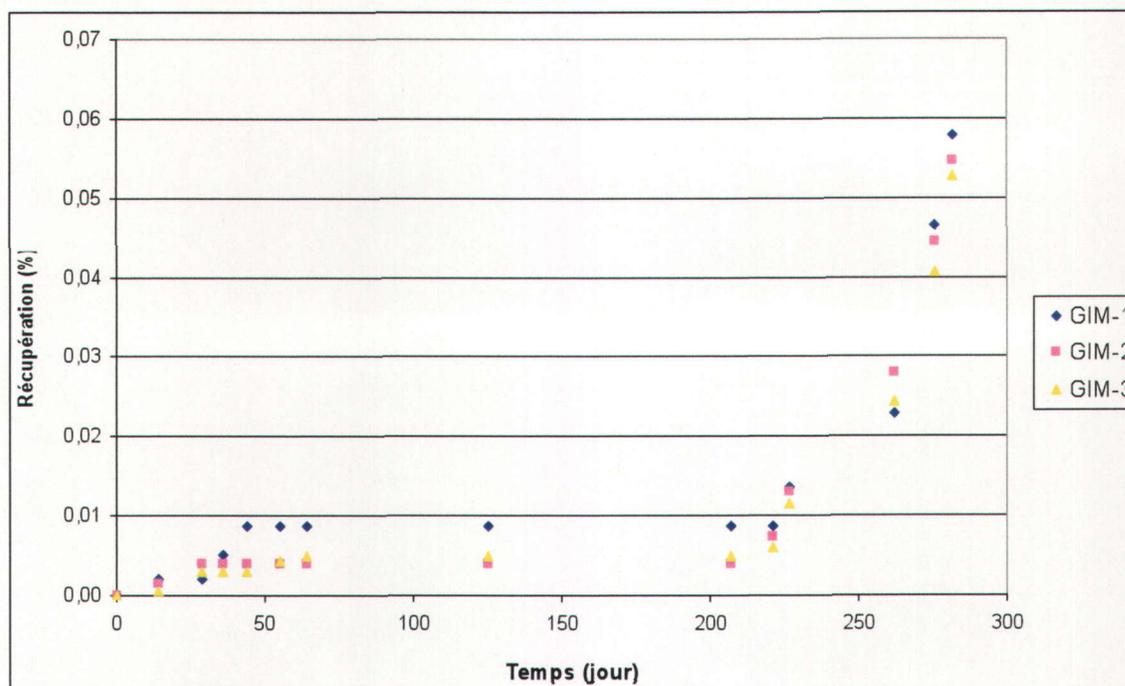


Figure E.15. Effets environnementales sur le HMX compris dans les pastilles de GIM (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

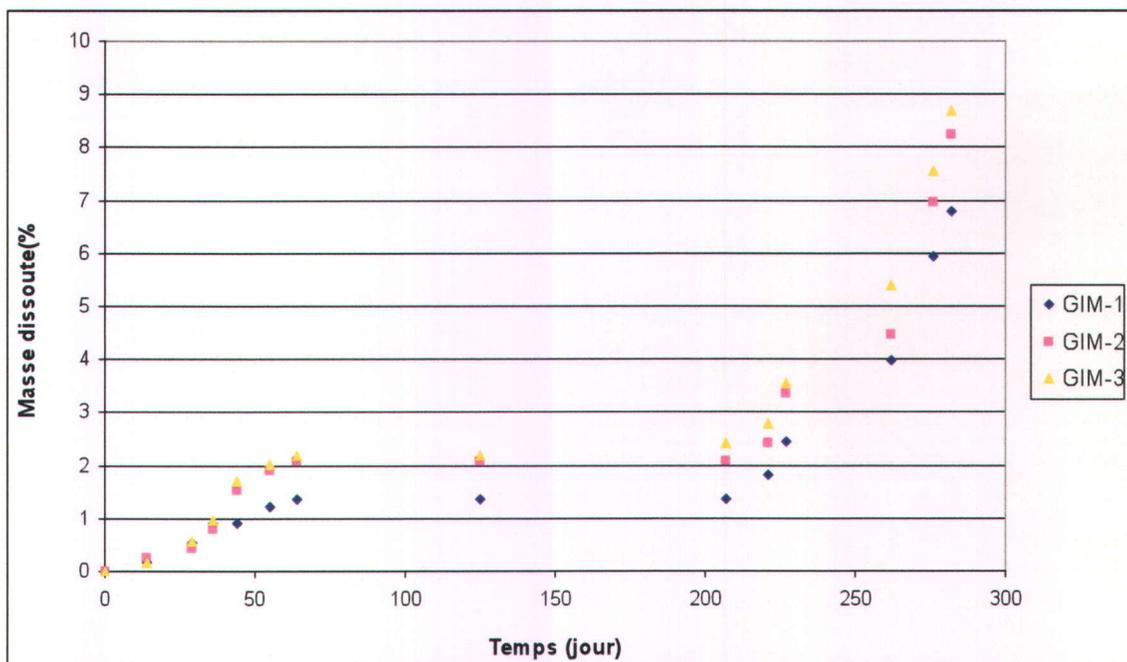


Figure E.16. Effets environnementaux sur le HMX compris dans les poudres de GIM (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)

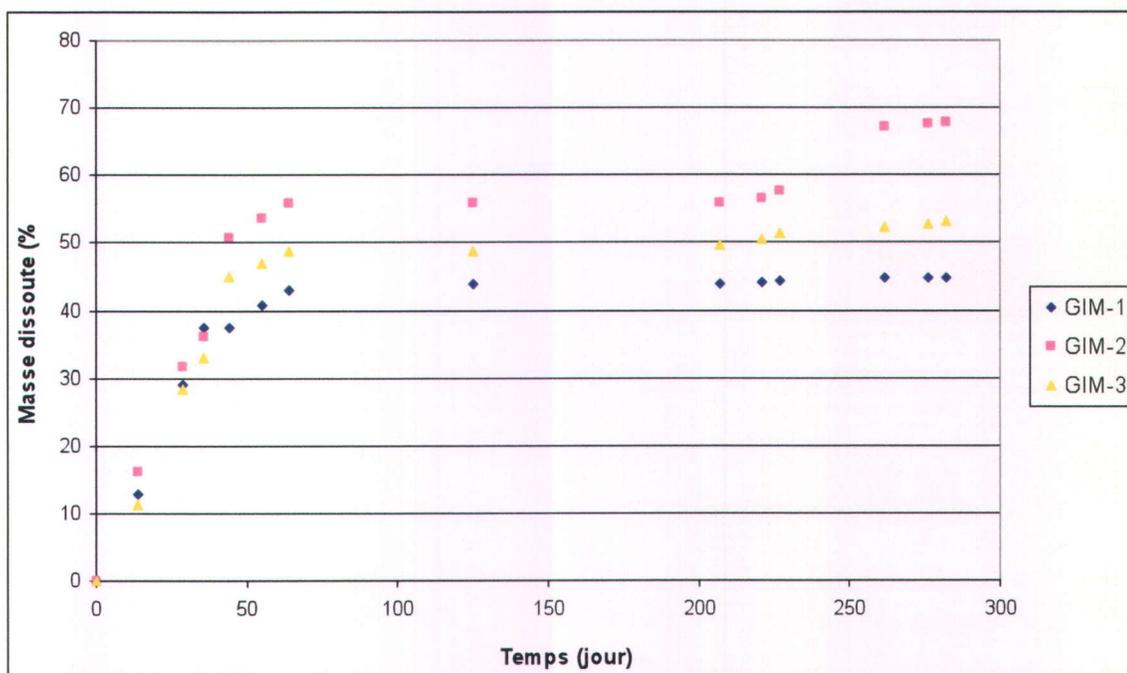


Figure E.17. Effets environnementaux sur le TNT compris dans les poudres de GIM (Analyses par HPLC, méthode EPA 8330B)



Annexe F
Essais en colonne de sol saturée en eau



Tableau F.1. Résultats des essais en colonne de sol saturée en eau

Nom de l'essai	Numéro de la colonne	Diamètre (cm)	Hauteur colonne (cm)	Volume colonne (cm ³)	Surface colonne (cm ²)	Masse eau bouchons (g)	Masse volumique de l'eau à T° essai (g/cm ³)	Viscosité de l'eau à T° essai (10 ⁻³ Ns/m ²) (ou log ₁₀ m ²)	Poids Colonne seule (g)	Poids Colonne avec sable (g)	Densité sable sec (g/cm ³)	Colonne et eau (g)	Volumen des pores (cm ³)	Volume (densité quartz)	Porosité	H1 (cm)	H2 (cm)	delta H (cm)	grad. i	Débit Q (cm ³ /s)	Conductivité hydraulique K (m/s)	perméabilité intrinsèque (m ²)	vitesse d'écoulement (cm/s)	vitesse d'écoulement (cm/min)	Dispersion longitudinale calculée (cm)	Dispersion longitudinale réelle (cm)	Dispersion longitudinale (cm ² /min)	Pelet
TNT-1	14	3,659	19,1	200,839	10,51613	5,196636	0,99973	1,3187	109,2	467,49	1,78366	539,27	66,80138	66,648	0,331616	131,1	55,5	75,6	3,958115	0,00257497	6,18884E-07	8,3188E-14	7,365E-04	4,431E-02	1,5991	0,4000	0,018	47,750
TNT-2	11	3,661	19,2	202,1113	10,52063	5,196636	0,99973	1,3187	109,2	467,7	1,78371	539,4	63,2046	67,09365	0,314285	128,5	58,5	70	3,646833	0,00225233	5,86975E-07	7,8911E-14	6,808E-04	4,086E-02	1,5156	0,1600	0,007	120,000
TNT-3	4	3,66	19,1	200,9488	10,52088	5,196636	0,99973	1,3187	108,08	467,17	1,786973	537,09	64,74083	66,45916	0,327176	128,5	61,5	66	3,403141	0,00221713	6,4846E-07	6,7191E-14	6,869E-04	4,110E-02	1,5991	0,1500	0,006	127,333
CB-1	6	3,66	19,1	200,9488	10,52088	5,196636	0,99973	1,3187	108,83	463,23	1,763633	535,45	67,04152	68,21472	0,333625	134,5	54	80,5	4,21466	0,003162041	7,13104E-07	9,5984E-14	9,099E-04	5,406E-02	1,5991	0,4500	0,024	42,444
CB-2	3	3,664	19,2	202,4427	10,54389	5,196636	0,99973	1,3187	108,6	465,94	1,765142	531,16	60,03942	68,80746	0,296575	133	59,3	74,7	3,880625	0,002878163	7,01755E-07	9,4368E-14	9,206E-04	5,524E-02	1,5156	1,3000	0,072	14,789
CB-3	9	3,662	19	200,1152	10,52038	5,196636	0,99973	1,3187	108,28	464,72	1,781174	531,74	61,03996	66,61111	0,308022	132	62,5	89,5	3,667895	0,002943967	7,64066E-07	1,0274E-13	9,044E-04	5,427E-02	1,5027	0,2500	0,014	76,000
XRT-1	11	3,661	19,2	201,8905	10,51613	5,196636	0,99973	1,3187	109,24	470,71	1,78847	536,05	60,15945	66,72926	0,297655	133,5	53,5	80	4,166667	0,002861657	6,52188E-07	6,7724E-14	9,133E-04	5,489E-02	1,5156	0,4500	0,025	42,667
XRT-2	14	3,659	19,2	201,8905	10,51613	5,196636	0,99973	1,3187	109,08	468,8	1,781759	537,66	63,89051	67,16393	0,31421	132,5	56	71,5	4,036459	0,002590267	6,00666E-07	6,0791E-14	7,899E-04	4,614E-02	1,5156	0,6500	0,030	29,538
XRT-3	1	3,656	19,1	200,5088	10,4979	5,196636	0,99973	1,3187	108,05	462,51	1,767394	531,89	63,89057	67,75235	0,316641	129	56	73	3,827199	0,00284105	5,94201E-07	7,9697E-14	7,127E-04	4,276E-02	1,5991	0,2500	0,011	76,400
GM-1	6	3,66	19,1	200,9488	10,52088	5,196636	0,99973	1,3187	109,37	469,39	1,786624	534,07	60,49655	66,49438	0,301089	132	59	73	3,82199	0,003161387	7,86355E-07	1,0675E-13	9,381E-04	5,989E-02	1,5991	0,6800	0,039	29,366
GM-2	3	3,664	19,1	201,3883	10,54889	5,196636	0,99973	1,3187	109,08	466,04	1,77496	536,68	65,46104	67,69539	0,32049	137	58,5	78,5	4,08948	0,002867362	6,1676E-07	8,8868E-14	8,366E-04	5,000E-02	1,5991	0,4000	0,027	35,370
GM-3	9	3,662	19,2	202,2217	10,52038	5,196636	0,99973	1,3187	108,67	467,87	1,776288	536,94	63,89057	67,88888	0,319943	136	59,5	71,5	4,036459	0,002868883	6,25446E-07	9,4088E-14	7,991E-04	4,794E-02	1,5156	0,6000	0,029	32,000
GM-1	5	3,662	19,1	201,6885	10,52038	5,196636	0,99973	1,3187	109,12	471,71	1,80242	543,09	66,20126	65,36888	0,320084	136	59	76	3,979088	0,002819677	6,7281E-07	9,0466E-14	8,136E-04	4,881E-02	1,5991	1,4000	0,066	16,754
GM-2	14	3,659	19,1	200,839	10,51613	5,196636	0,99973	1,3187	109,4	469,18	1,791385	540,33	65,9712	66,08994	0,320478	134	59	75	3,926702	0,002517363	6,0982E-07	6,1979E-14	7,288E-04	4,375E-02	1,5991	0,6000	0,026	31,683
GM-3	1	3,656	19,1	200,5088	10,4979	5,196636	0,99973	1,3187	108,37	464,01	1,773679	533,57	64,38072	67,31131	0,321065	133,5	59	74,5	3,905524	0,002882921	5,85702E-07	7,8754E-14	7,115E-04	4,288E-02	1,5991	0,5500	0,023	34,727

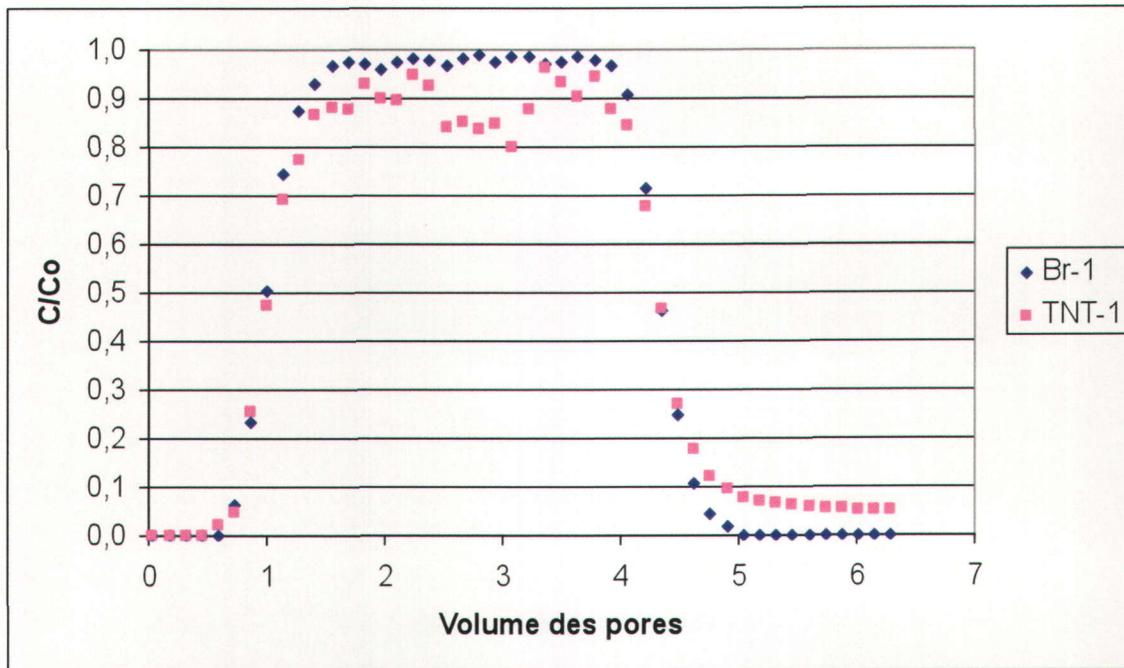


Figure F.1. Courbes de fuites du TNT et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du premier essai en colonne

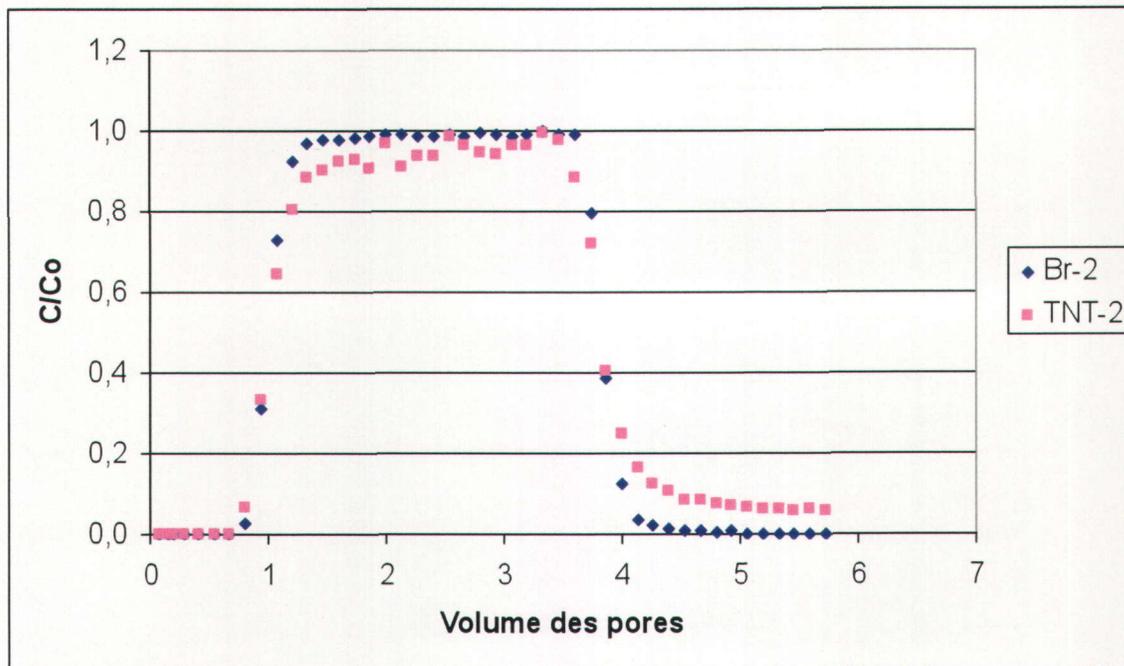


Figure F.2. Courbes de fuites du TNT et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du deuxième essai en colonne

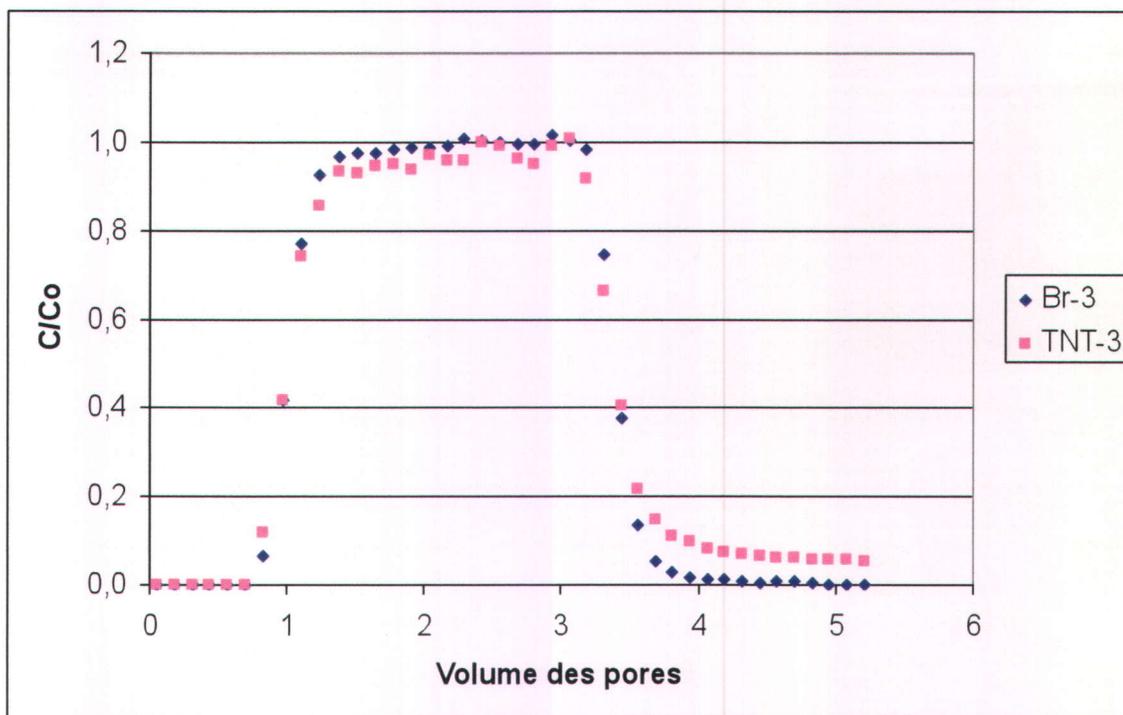


Figure F.3. Courbes de fuites du TNT et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du troisième essai en colonne

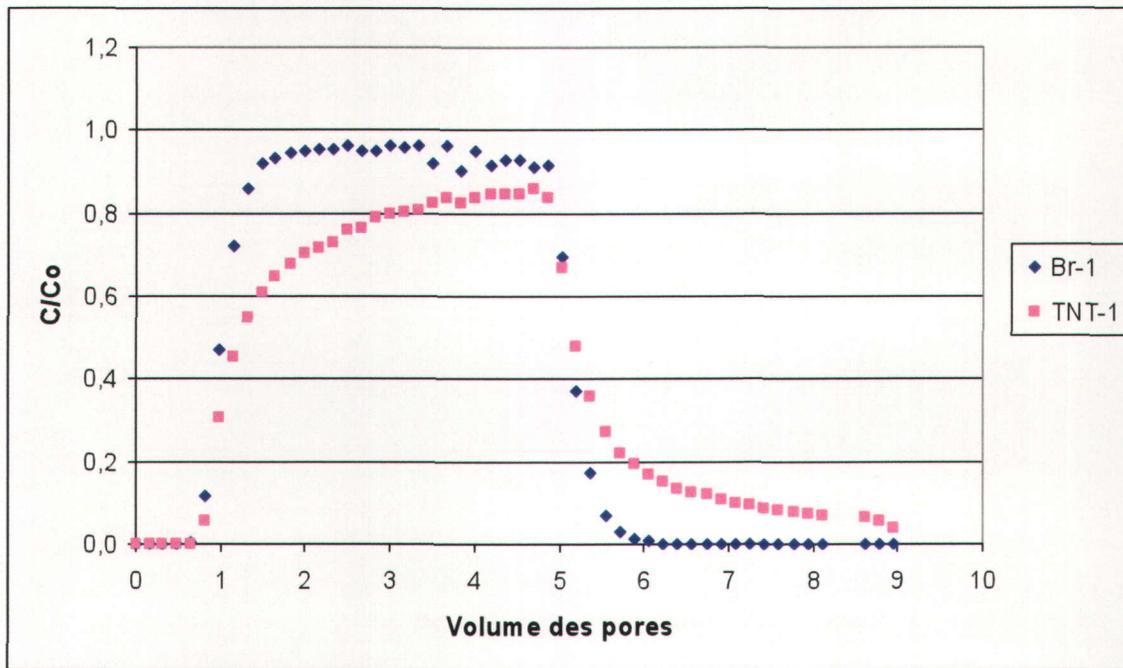


Figure F.4. Courbes de fuites du TNT compris dans la Composition B et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du premier essai en colonne

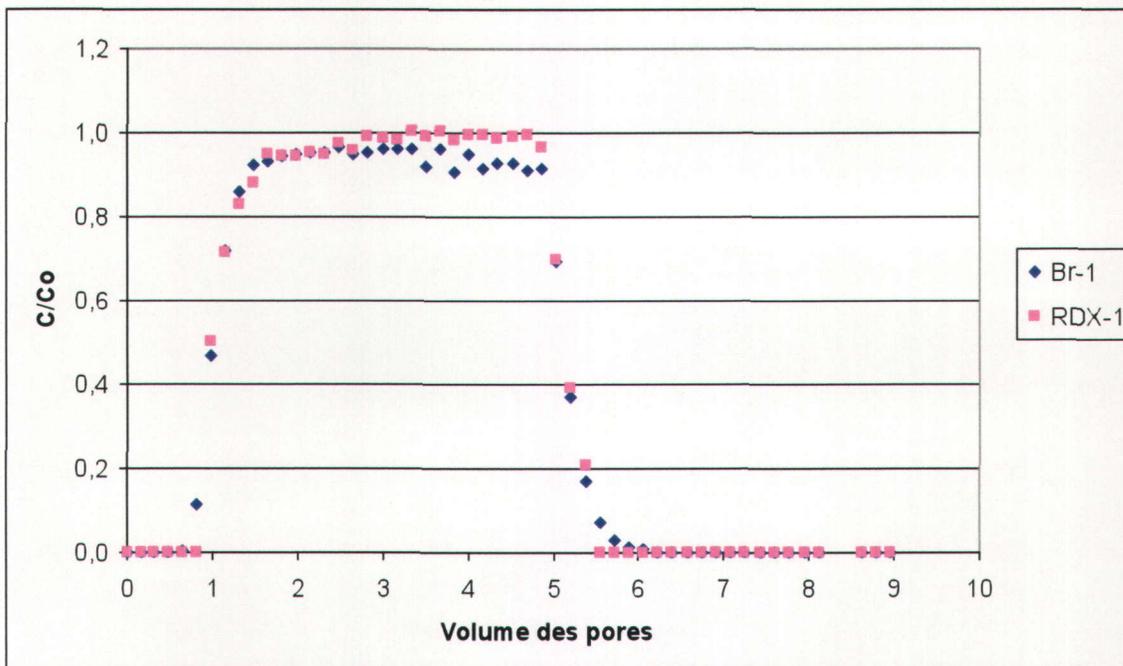


Figure F.5. Courbes de fuites du RDX compris dans la Composition B et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du premier essai en colonne

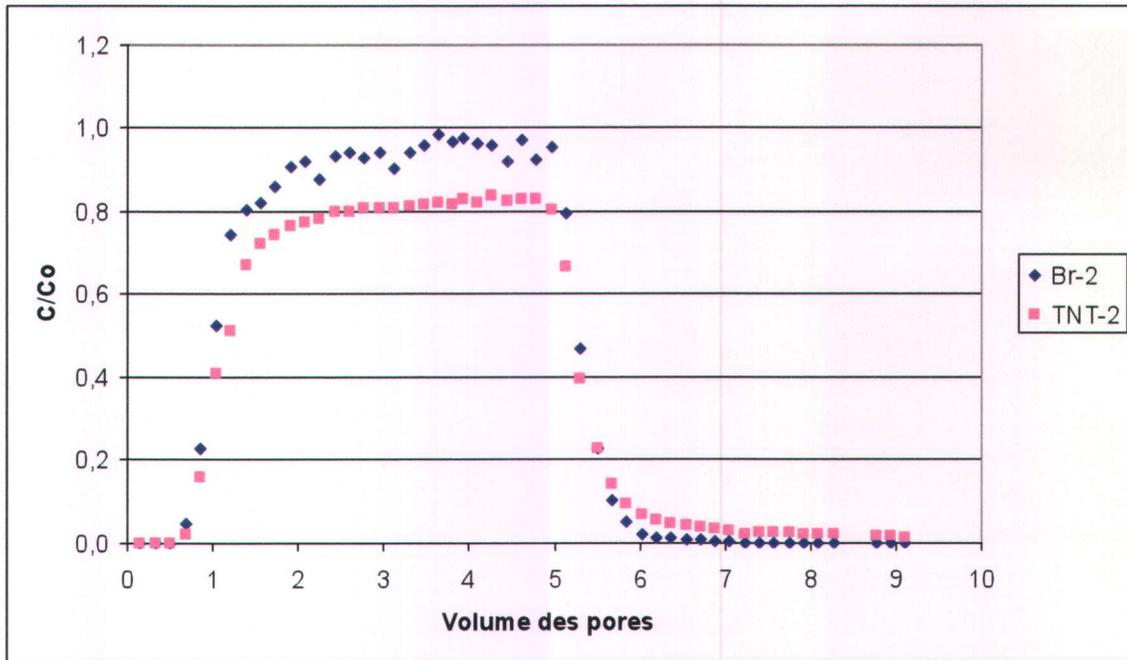


Figure F.6. Courbes de fuites du TNT compris dans la Composition B et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du deuxième essai en colonne

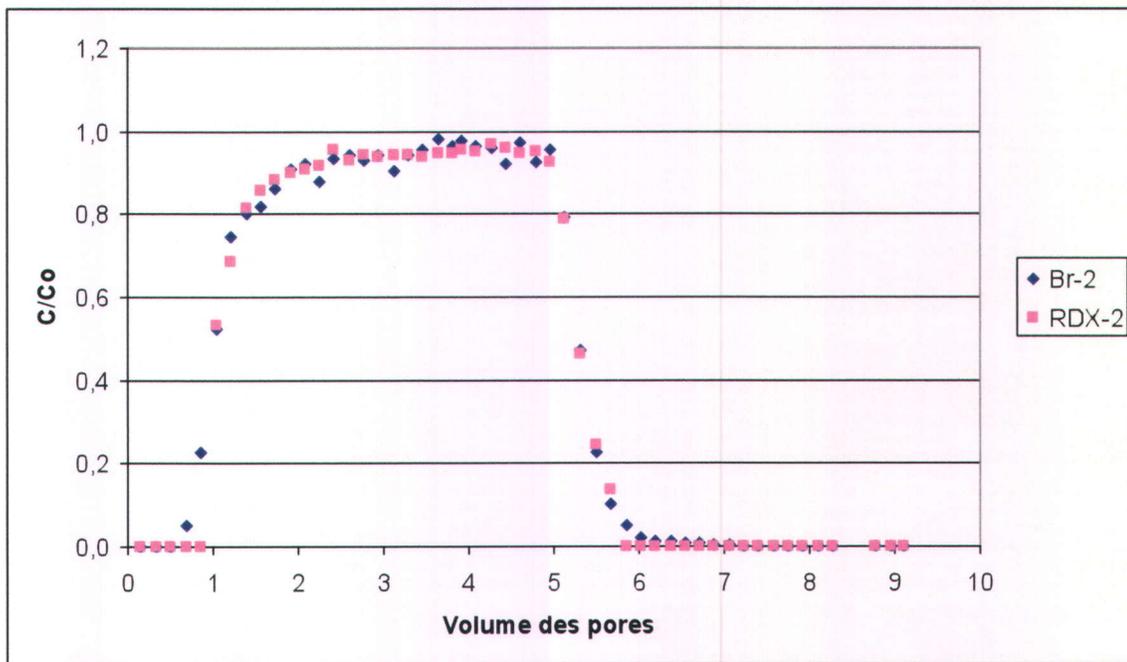


Figure F.7. Courbes de fuites du RDX compris dans la Composition B et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du deuxième essai en colonne

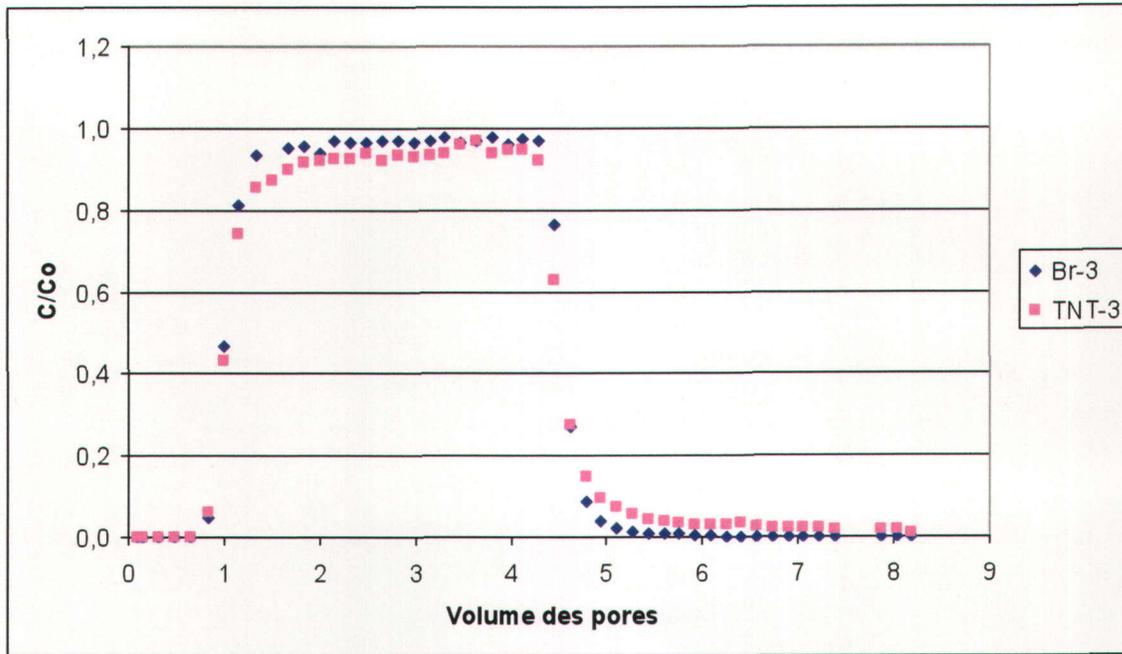


Figure F.8. Courbes de fuites du TNT compris dans la Composition B et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du troisième essai en colonne

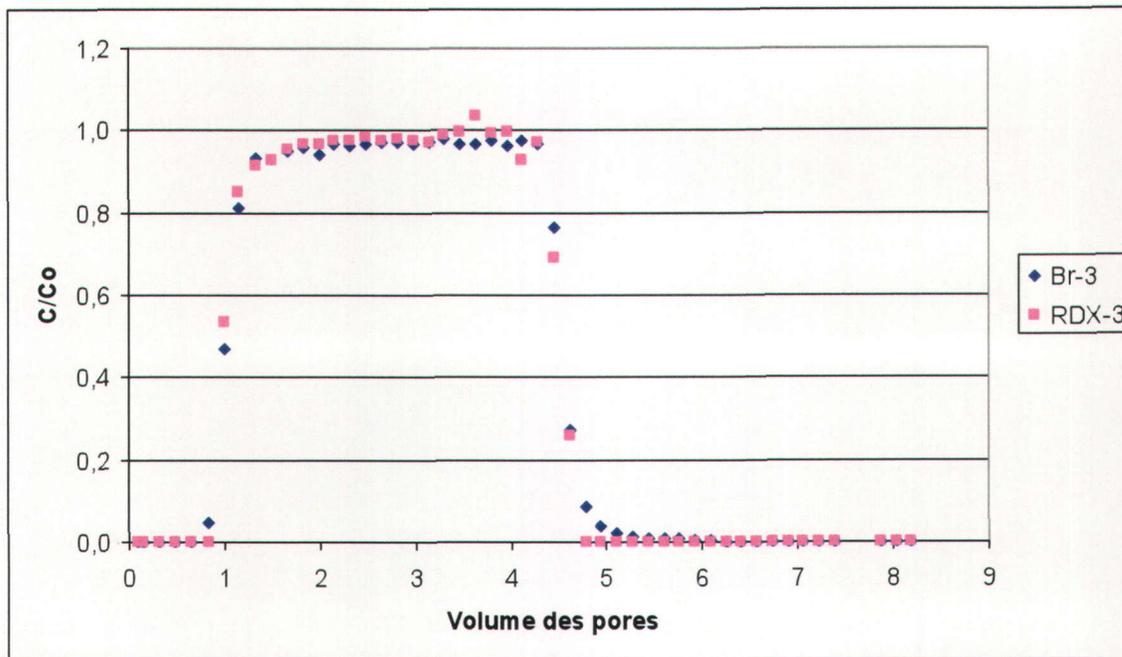


Figure F.9. Courbes de fuites du RDX compris dans la Composition B et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du troisième essai en colonne

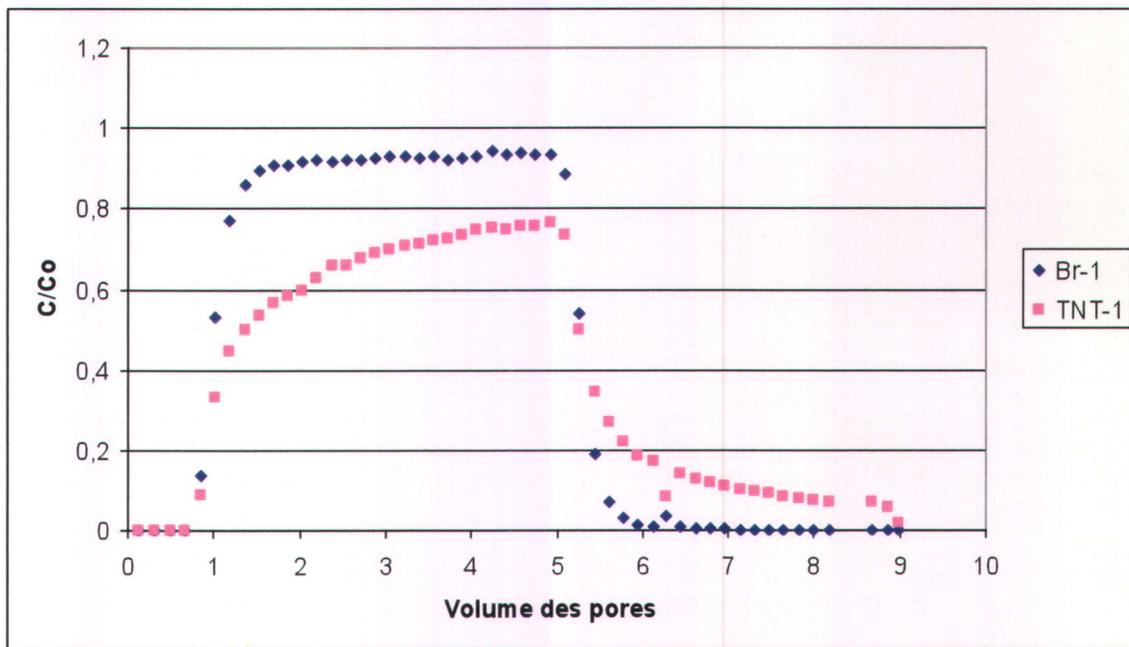


Figure F.10. Courbes de fuites du TNT compris dans le XRT et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du premier essai en colonne

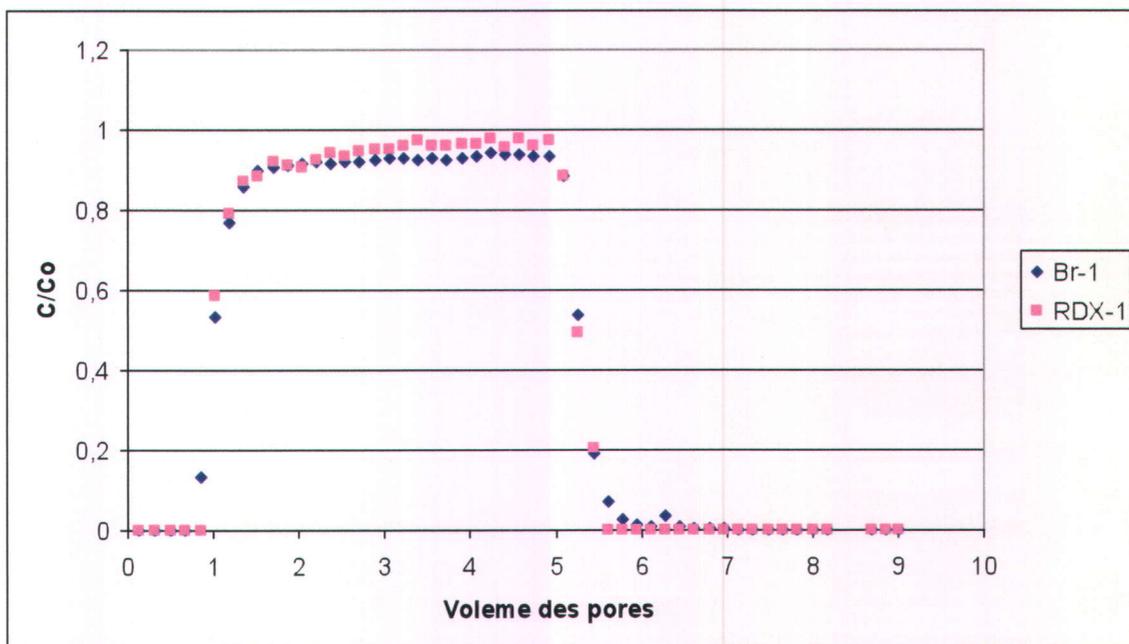


Figure F.11. Courbes de fuites du RDX compris dans le XRT et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du premier essai en colonne

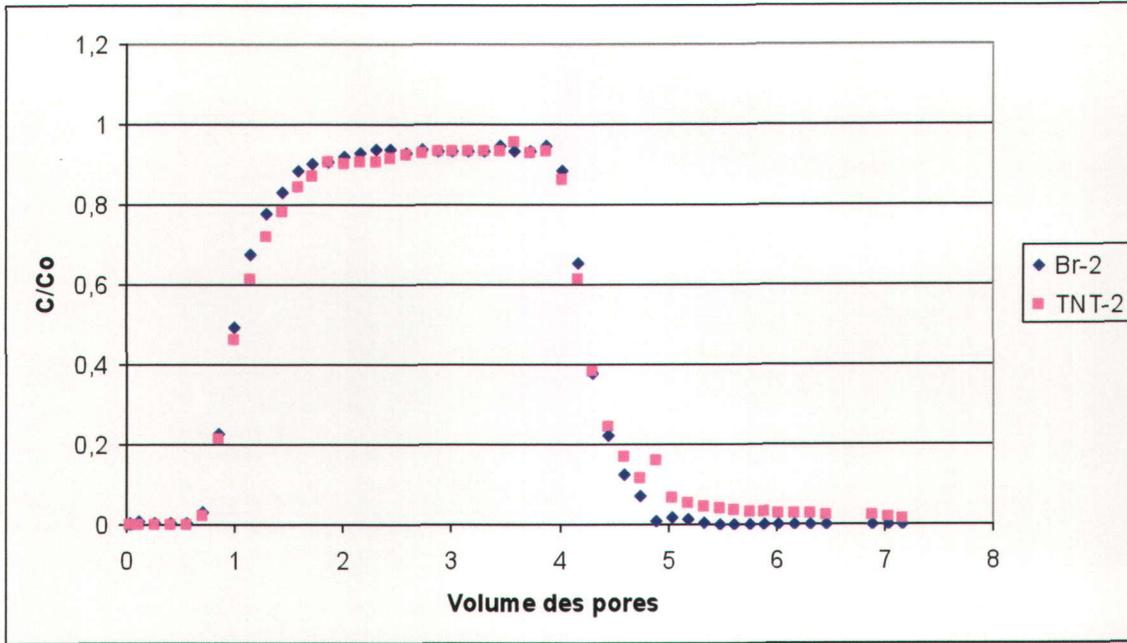


Figure F.12. Courbes de fuites du TNT compris dans le XRT et du Br^- dissout dans l'eau à 10°C lors du deuxième essai en colonne

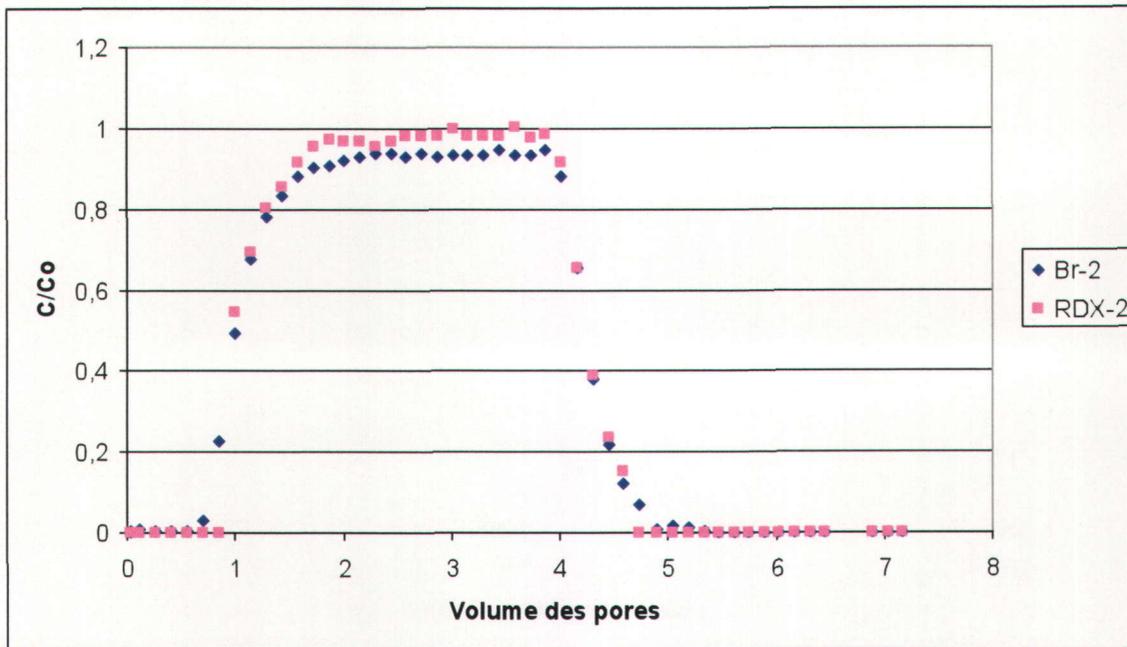


Figure F.13. Courbes de fuites du RDX compris dans le XRT et du Br^- dissout dans l'eau à 10°C lors du deuxième essai en colonne

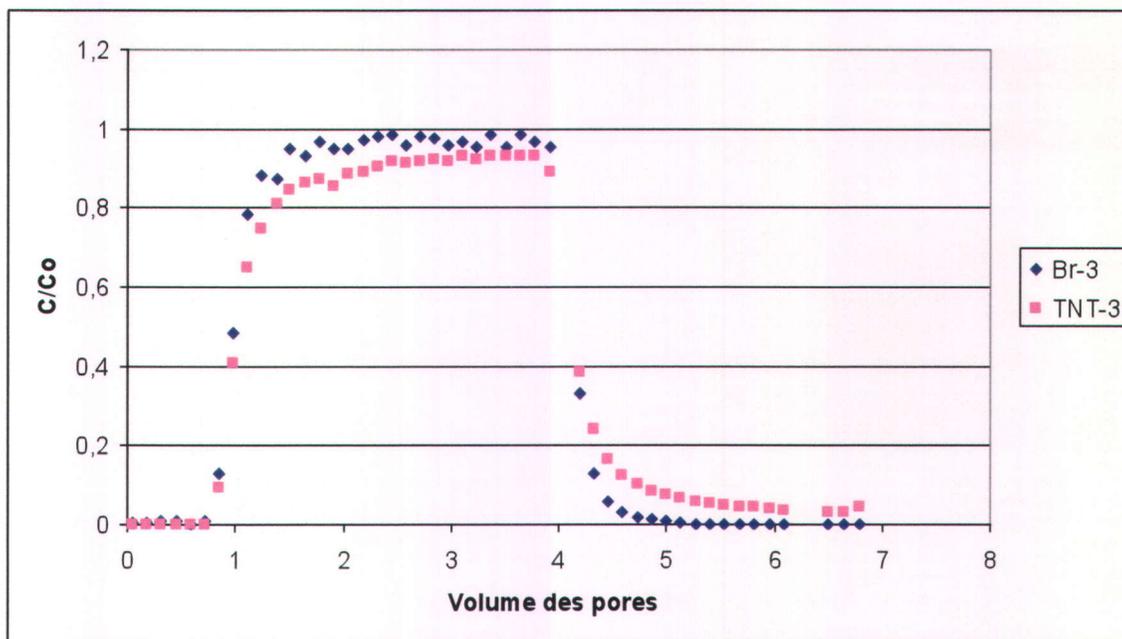


Figure F.14. Courbes de fuites du TNT compris dans le XRT et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du troisième essai en colonne

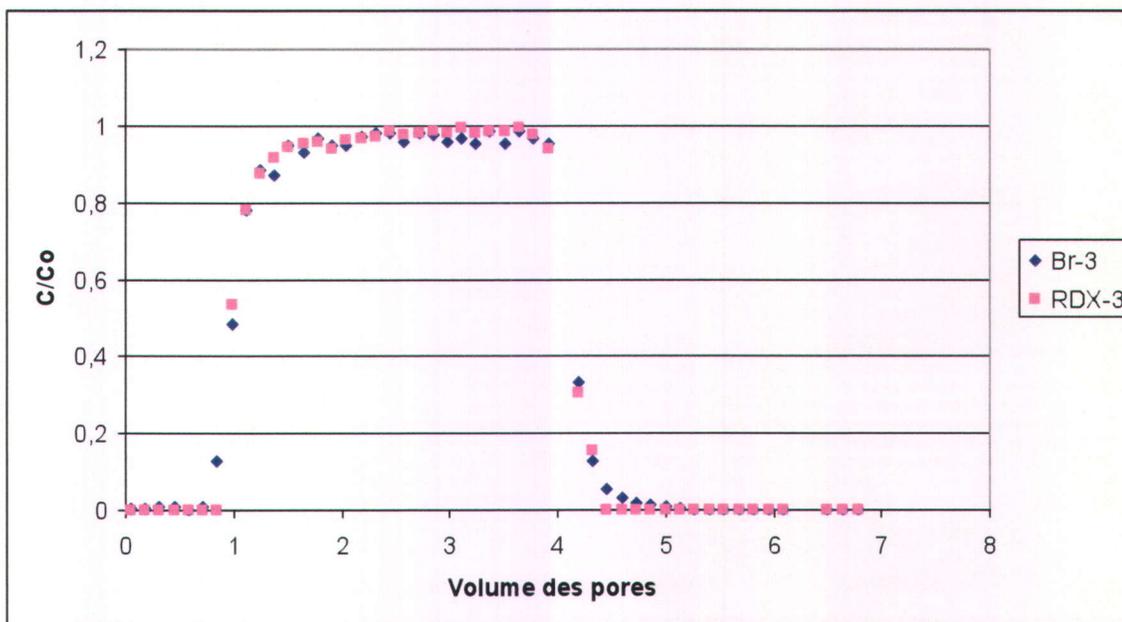


Figure F.15. Courbes de fuites du RDX compris dans le XRT et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du troisième essai en colonne

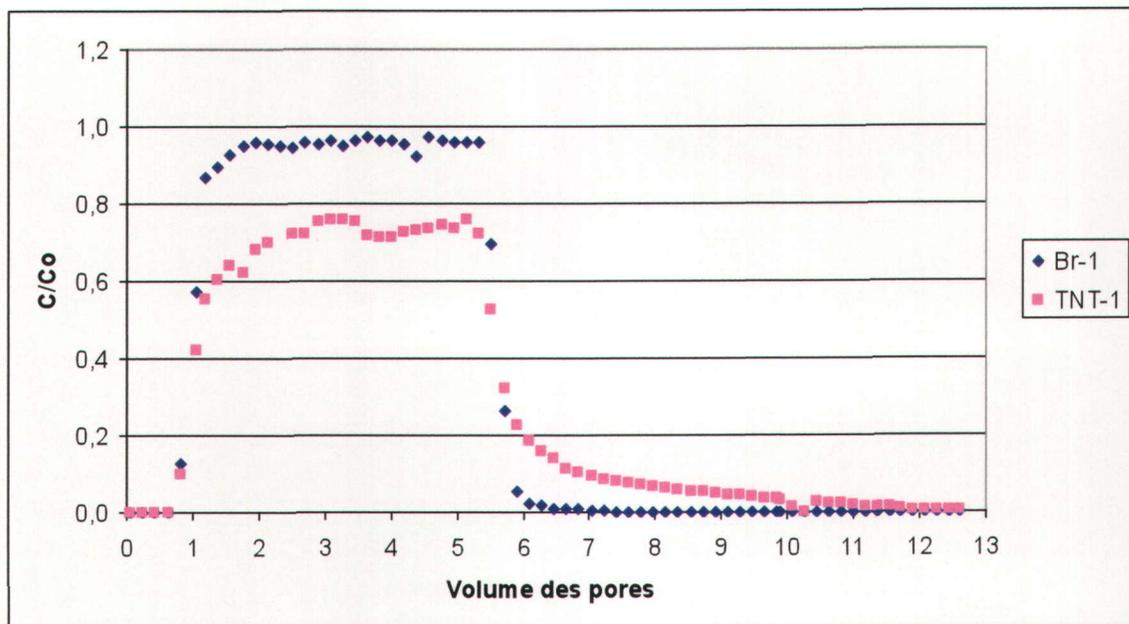


Figure F.16. Courbes de fuites du TNT compris dans l'Octol et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du premier essai en colonne

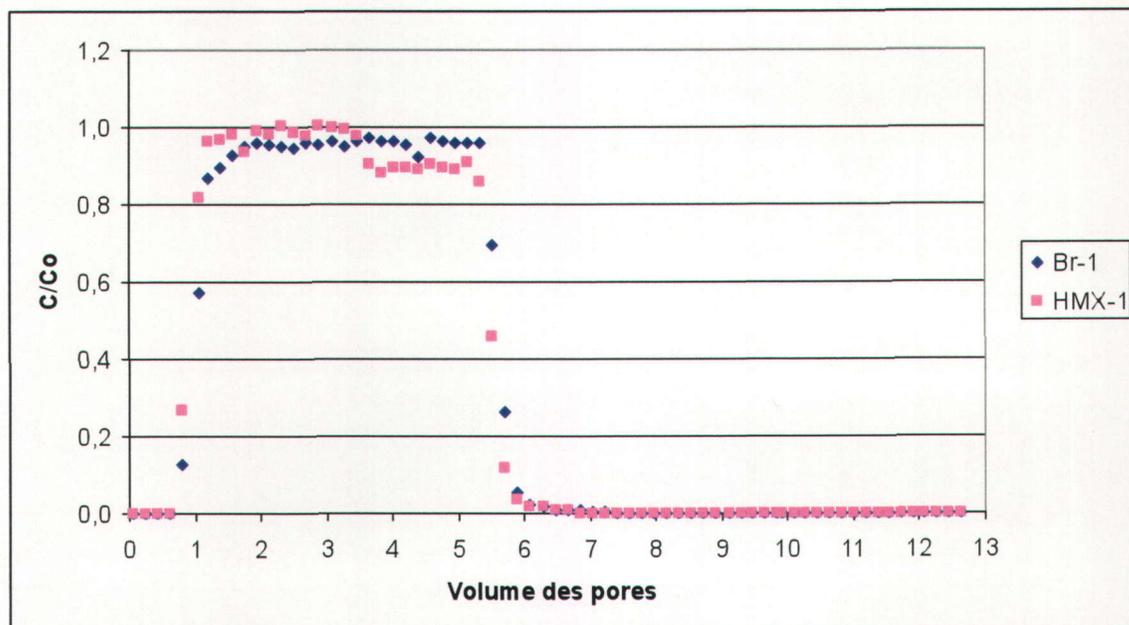


Figure F.17. Courbes de fuites du HMX compris dans l'Octol et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du premier essai en colonne

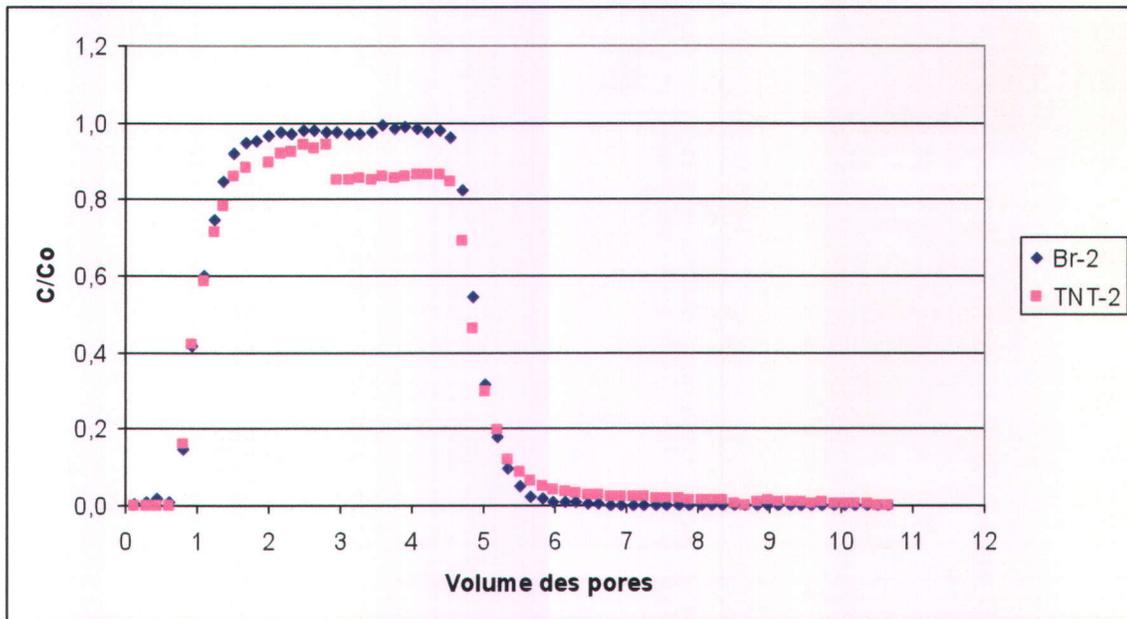


Figure F.18. Courbes de fuites du TNT compris dans l'Octol et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du deuxième essai en colonne

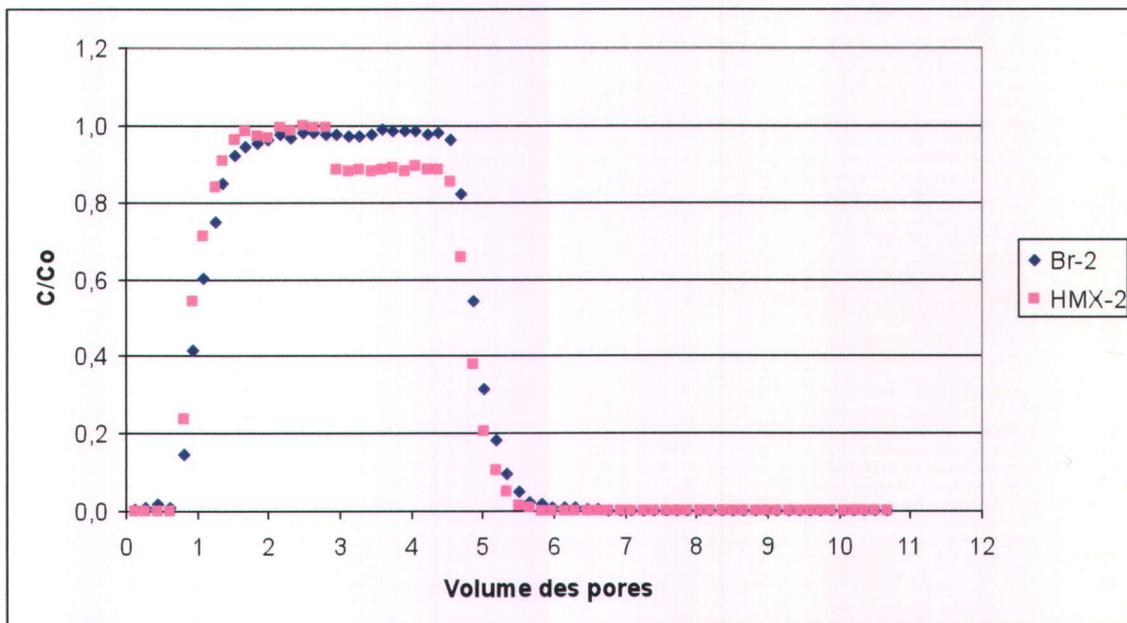


Figure F.19. Courbes de fuites du HMX compris dans l'Octol et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du deuxième essai en colonne

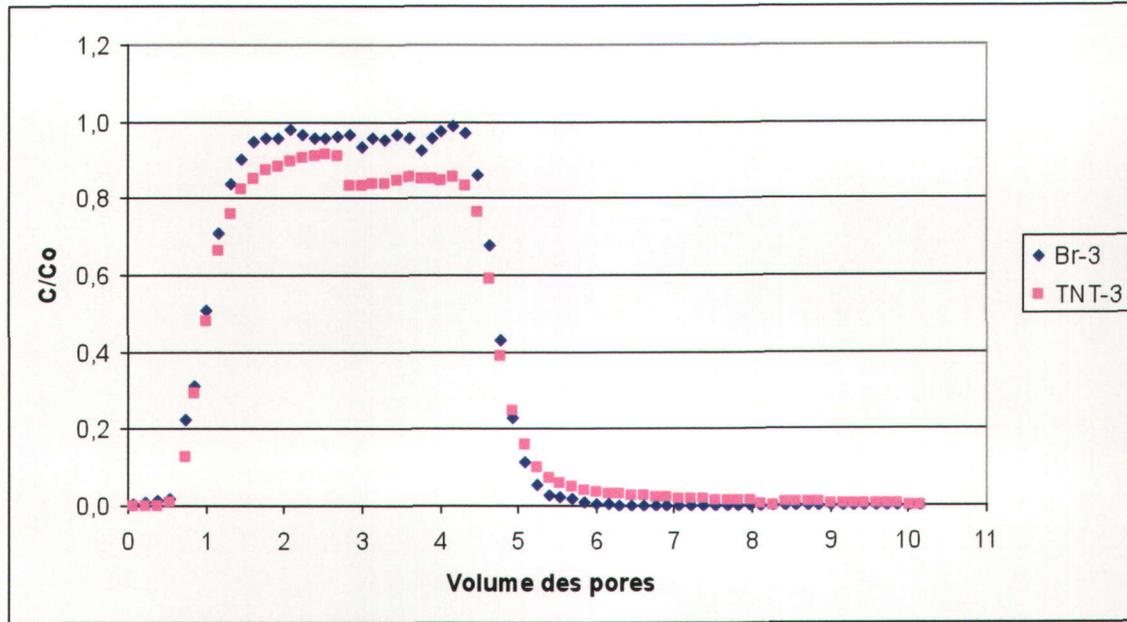


Figure F.20. Courbes de fuites du TNT compris dans l'Octol et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du troisième essai en colonne

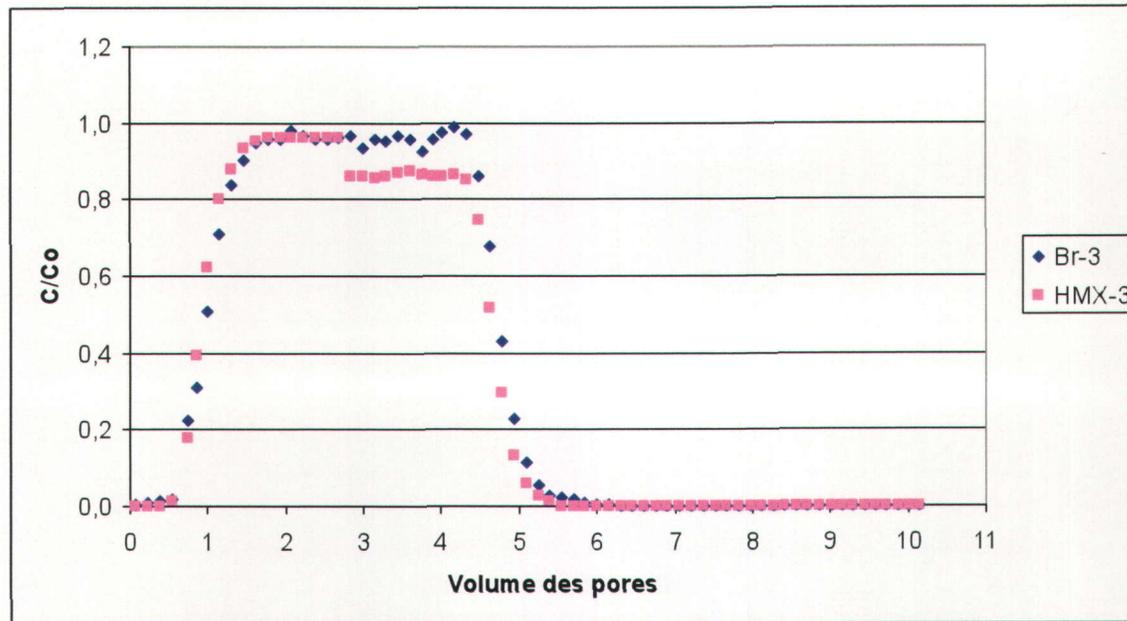


Figure F.21. Courbes de fuites du HMX compris dans l'Octol et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du troisième essai en colonne

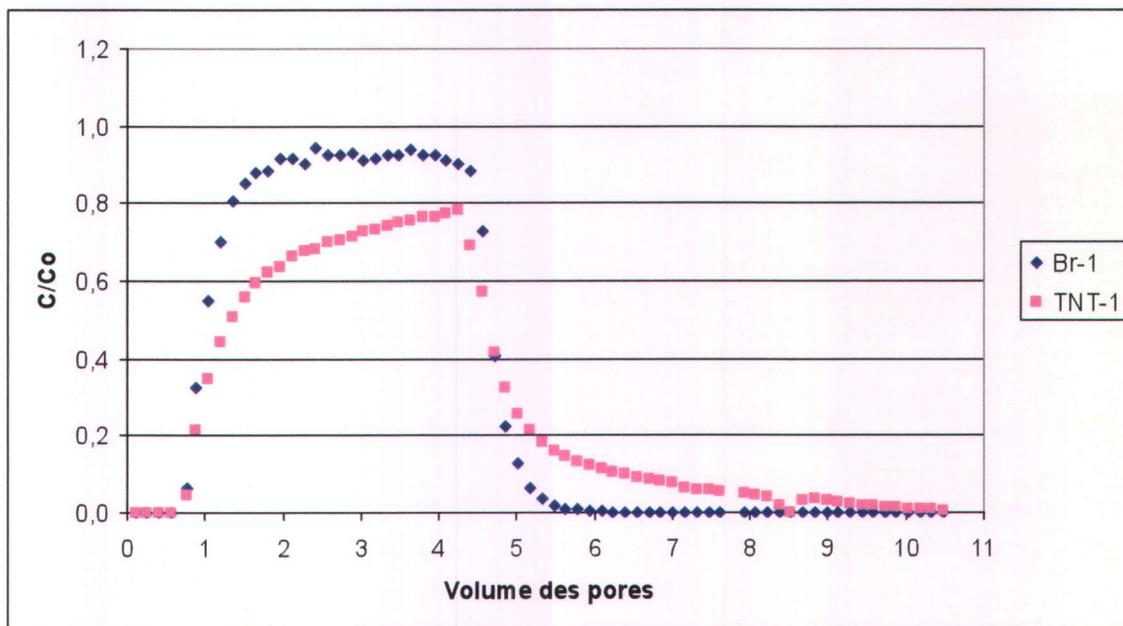


Figure F.22. Courbes de fuites du TNT compris dans le GIM et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du premier essai en colonne

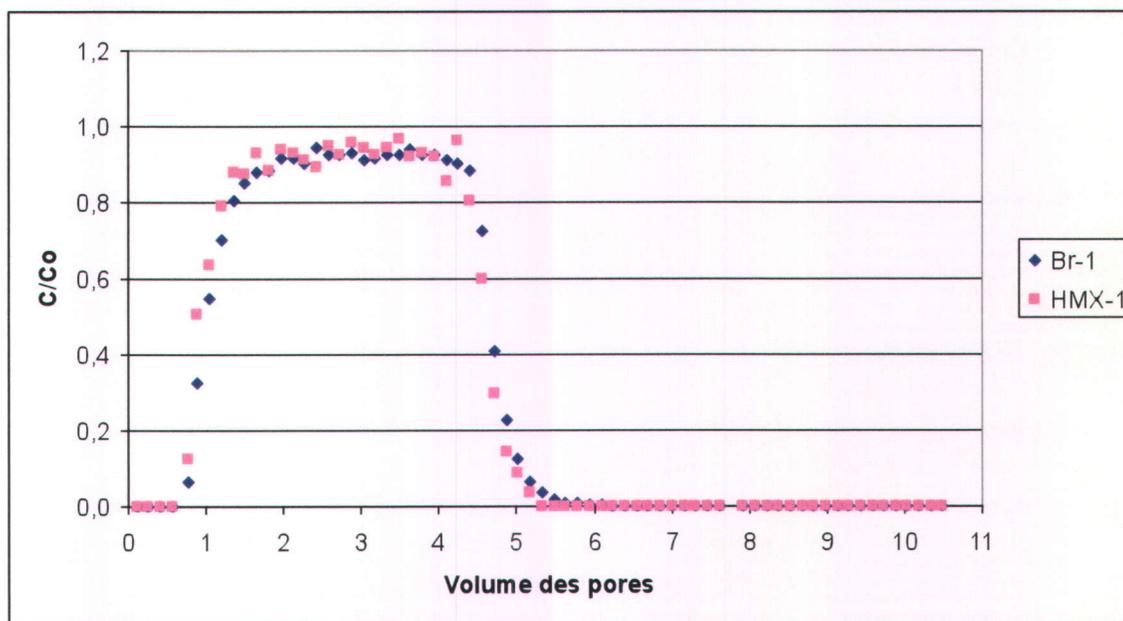


Figure F.23. Courbes de fuites du HMX compris dans le GIM et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du premier essai en colonne

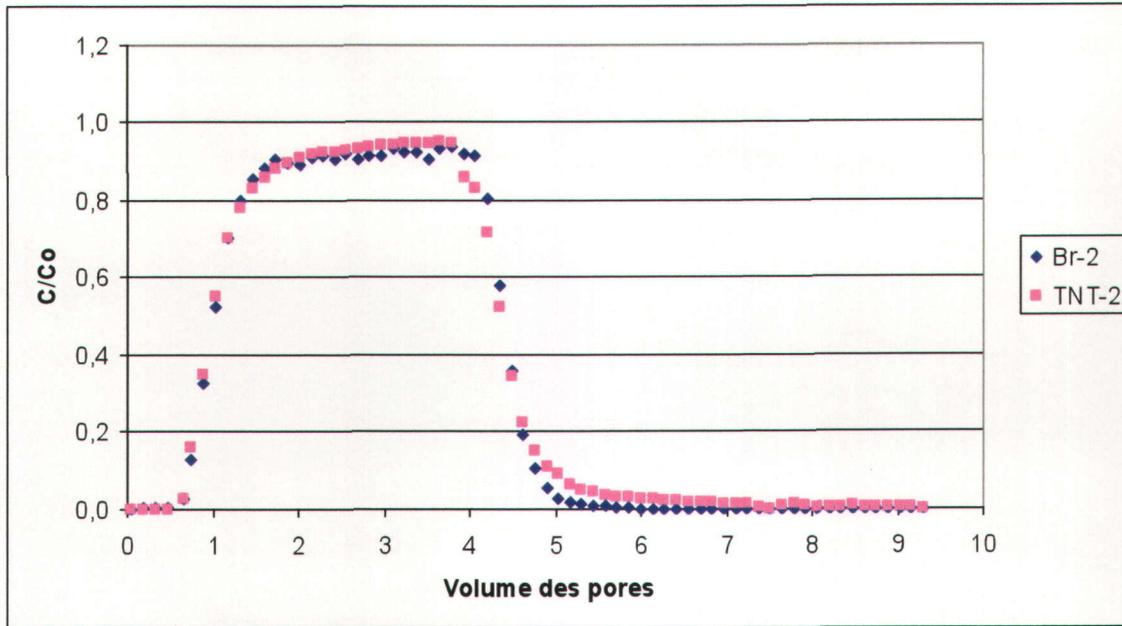


Figure F.24. Courbes de fuites du TNT compris dans le GIM et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du deuxième essai en colonne

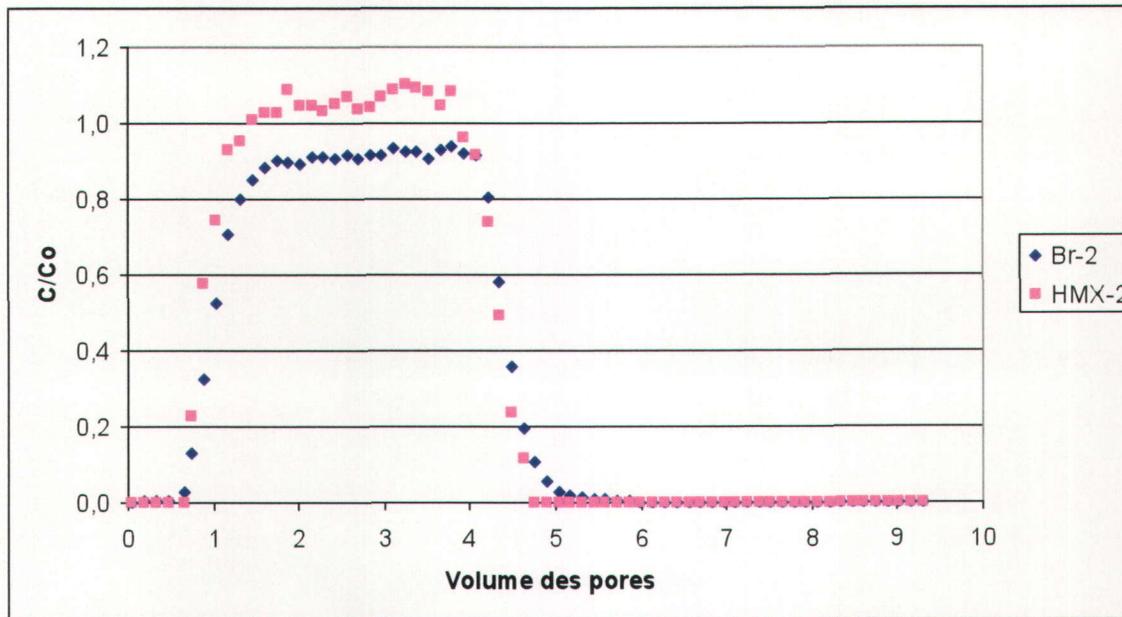


Figure F.25. Courbes de fuites du HMX compris dans le GIM et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du deuxième essai en colonne

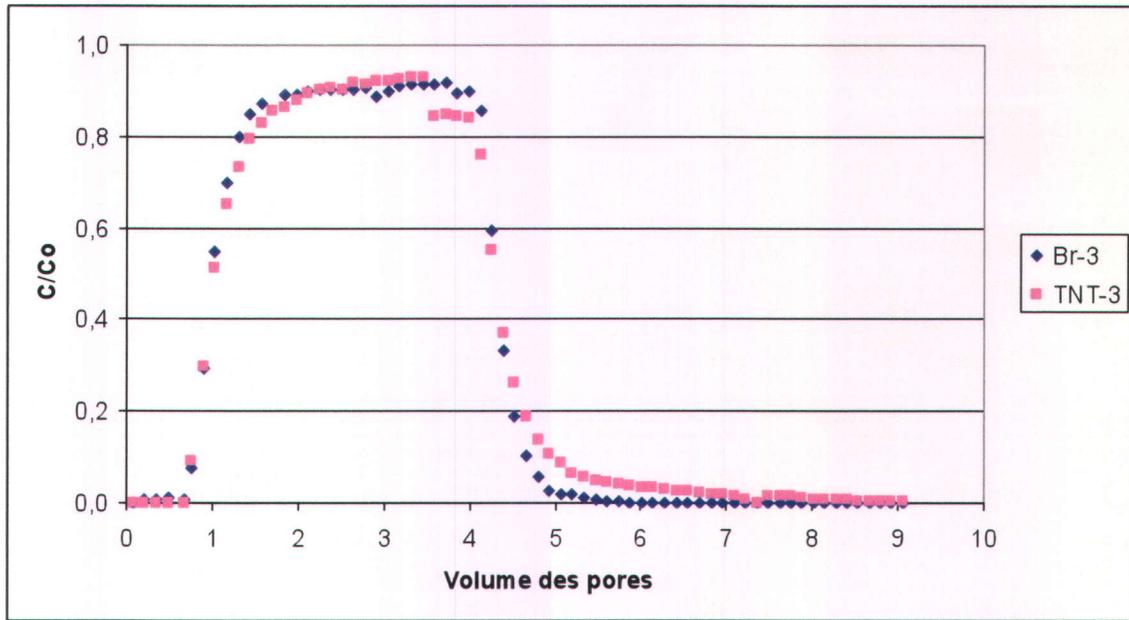


Figure F.26. Courbes de fuites du TNT compris dans le GIM et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du troisième essai en colonne

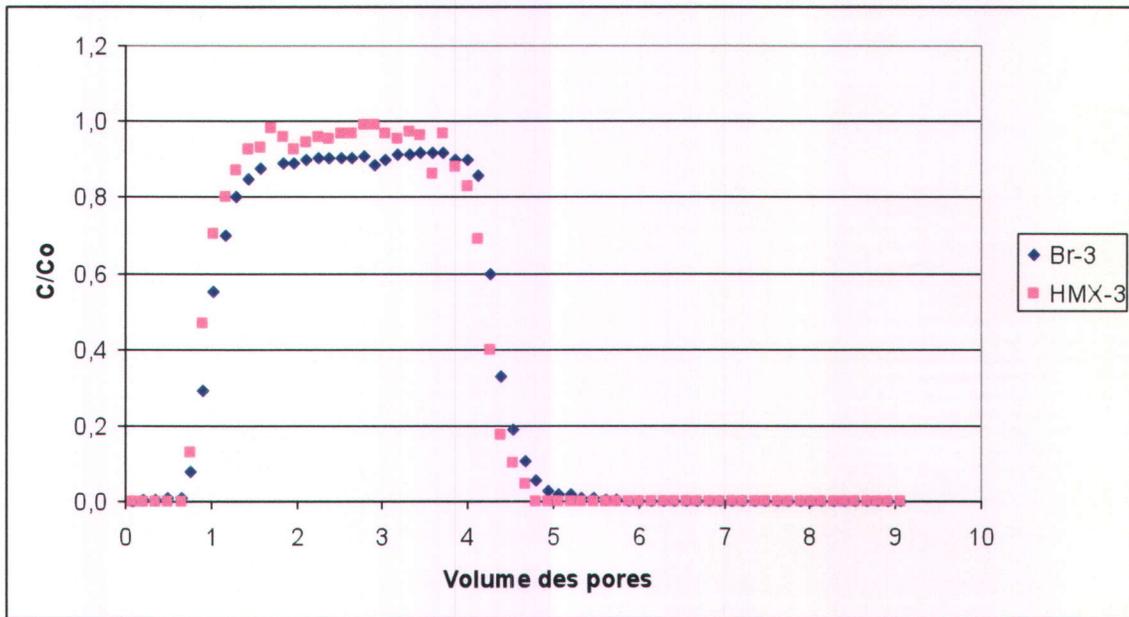


Figure F.27. Courbes de fuites du HMX compris dans le GIM et du Br⁻ dissout dans l'eau à 10°C lors du troisième essai en colonne



Annexe G

Ouvrages consultés mais non mentionnés

Allan, H.C., 1982. Thermoplastic Composite Rocket Propellant. United States Patent 4 361 526.

Ampleman, G., 1993. *Glycidyl Azide Polymers*. United States Patent 5 256 804.

Ampleman, G., Marois, A., Désilets, S., Beaupré, F., 1998. *Synthesis of Copolyurethane Thermoplastic Elastomers for use in Helova Gun Propellant Formulations*. DREV Report 9716, Defense Research Establishment Valcartier, Quebec, Canada.

Beaupré, F., Ampleman, G., Nicole, C., Melançon, J.-G., 1994. *Insensitive Propellant Formulations Containing Energetic Thermoplastic Elastomers*. United States Patent 6 508 894.

Beaupré, F., Ahad, E., Ampleman, G., 1994. *The Use of GAP-Based Binders in HELOVA Gun Propellant Formulations*. 19th TTCP WTP-4 Meeting on New Materials and Processing, DREV, Valcartier, Québec, Canada.

Beaupré, F., Ampleman, G., Ahad, E., 1994. *Application of GAP-based Binders to Low Vulnerability Gun Propellant Formulations*. 6th International Gun Propellant Symposium, Event 599, ADPA, Parsippany, New Jersey, November.

Cao, Z., Kovenklioglu, S., Yazici, R., Dissolution Rates of Oxetane Thermoplastic Elastomer for Dissolution Based Recycling of Elastomeric Formulations. Chemical Eng, Dept. And Highly filled Materials Inst. Hoboken, New Jersey, <http://web.hfmi.stevens-tech.edu/publications/134.PDF>

Checkai, R.T., Major, M.A., Nwanguma, R.O., Philips, C.T., Sadusky, M.C., 1993. *Transport and Fate of Nitroaromatic and Nitramine Explosives in soils From Open Burning/Open Detonation Operations*. ERDEC-TR-136, Edgewood Research Development and Engineering Center, Aberdeen, MD.

Jenkins, T.F., Grant, C.L., Walsh, M.E., Thorne, P.G., Thiboutot, S., Ampleman, G., Ranney, T.A., 1999. *Copin with Special Heterogeneity Effects on Sampling and Analysis at an HMX-Contaminated Antitank Firing Range*. John Wiley & Sons, Inc., Field analytical chemistry and technology 3(1):19-28.

Johnson, N.C., Gill, R.C., Leahy, J.F., Gotzmer Jr, C., Fillman, H.T., 1990. *Melt Cast Thermoplastic Elastomeric Plastic Bonded Explosive*. United States Patent 4 978 482.

Harrell, L.L., Jr., 1969. *Macromolecules*, 2, 607-612.

Hébert, A., 1998. *Étude du comportement des fluides lors d'un essai de décontamination in situ à l'aide d'une solution tensioactive à l'Assomption, Québec*. Mémoire de maîtrise, Université Laval, Québec, Canada.

Leadore, M. G., 2001. *High-Rate Mechanical Response of BAMO/GAP/RDX High Energy Gun Propellant*. ARL-TR-2597, Army Research Laboratory, Aberdeen Proving Ground, MD.

McCulloch, C.R., 1991. *Melt Cast Explosives*. United States Patent 4 985 093.

Osomon, J.L., Kausneier, R.E., 1972. *The Microbial Degradation of Explosives*. *Dev, Ind. Microbiol.*, 14: 247-252.

Selim, K., Ozkar, S., Yilmaz, L., 2000. *Journal of Applied Polymer Science*. 77, 538-546.

Wardle, R.B., 1989. Method of Producing Thermoplastic Elastomers Having Alternate Crystalline Structure for Use as Binders in High-Energy Compositions. United States Patent 4 806 613.

Woods, G., 1987. *The ICI Polyurethanes Book*. John Wiley and Sons, New York.

