

Centre Eau, Terre, Environnement

ÉVALUATION DU DEVENIR ET COMPORTEMENT ENVIRONNEMENTAL D'UNE NOUVELLE FORMULATION EXPLOSIVE INSENSIBLE PAX-48

Par

Marc-Alexandre Fillion

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

Jury d'évaluation

Présidente du jury et
examinatrice interne

Geneviève Bordeleau
INRS-ETE

Examineur externe

David Brochu
RDDC-Valcartier

Directeur de recherche

Richard Martel
INRS-ETE

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche, Richard Martel, qui m'a permis de réaliser ce projet. Depuis que je suis à Québec, il m'a soutenu sur toutes les directions que j'ai voulu entreprendre sur ce projet tout en étant toujours de bonne humeur. Il m'a permis de m'éblouir dans un domaine que je ne connaissais pas beaucoup, soit le devenir environnemental des explosifs. Il m'a fait également découvrir sa plus grande passion, soit la pêche au saumon! Sans également oublier l'hydrogéologie des contaminants haha! Merci beaucoup de m'avoir initié au milieu de la recherche et au travail de terrain (Ce que jamais je n'aurais cru faire en tant que chimiste) et de m'avoir montré comment être un bon chercheur.

Je remercie également les membres de l'équipe de Richard Martel. Un grand merci à Richard Lévesque qui s'est donné cœur et âme au laboratoire afin de développer une méthode analytique pour mon projet. Merci à Émilie Batailler de m'avoir supporté au bureau et de m'avoir donné de judicieux conseils sur mon projet. Merci à Luc Trépanier pour ses petites pauses-café et tes conseils toujours bien réfléchis. Merci à Marco Boutin pour tes belles illustrations et pour tes bonnes blagues sur le terrain. Merci à Annie Therrien pour ton enthousiasme et ton support tout au long de ton séjour avec nous. Merci à Thomas Robert pour tes judicieux conseils tout au long de ce projet. Merci à Kévin Houle pour ton expertise en microbiologie qui a été utile plus d'une fois! J'ai grandement apprécié travailler avec vous, vous m'avez beaucoup appris, autant du côté humain que scientifique.

Je tiens également à remercier le personnel du RDDC-Valcartier (Annie Gagnon, Sonia Thiboutot, Sylvie Brochu, David Brochu) pour leur aide et leur conseil tout au long de ce projet. Un grand merci à Annie Gagnon qui, au début de mon projet, nous a beaucoup aidés pour la préparation de solutions, pour le suivi de plusieurs essais ainsi pour l'accès au site du RDDC-Valcartier.

Finalement, je remercie tous mes amis qui m'ont soutenu tout au long de ce projet et qui m'ont fait découvrir la vie étudiante à l'INRS. Ce fut un plaisir de contribuer à plusieurs événements étudiants ou scientifiques à vos côtés. Merci à ma famille d'avoir cru en moi, particulièrement à mes parents qui ont toujours été là pour moi. Même en étant dans une autre ville, je sais que je peux toujours compter sur vous. Merci pour votre encouragement. Ce mémoire vous est dédié.

RÉSUMÉ

L'entraînement des militaires se caractérise par des tirs réels pouvant déposer des résidus de munitions, composés de métaux et de matériaux énergétiques (explosifs et propulsifs) dans les champs de tir. Ces résidus se retrouvent aux positions de tir (propulsifs) et dans les zones d'impact. En grande majorité, si les munitions fonctionnent tel que prévu, elles génèrent très peu de résidus dans les zones d'impact. Cependant, la détonation incomplète ou nulle de la charge explosive des projectiles est aussi possible. Lorsqu'elle se produit, de plus hauts niveaux de déposition de résidus d'explosifs se retrouvent dans l'environnement. Les matériaux énergétiques (MÉ) déposés peuvent se dégrader et former des sous-produits toxiques tels que le nitrate (NO_3^-), qui peut se transformer en nitrite (NO_2^-); Ces deux composés sont toxiques pour l'homme et possèdent des concentrations maximales autorisées dans l'eau potable.

L'armée canadienne prévoit l'utilisation d'une formulation énergétique (PAX-48), composée de DNAN (2,4-dinitroanisole), HMX (Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) et NTO (3-Nitro-1,2,4-triazole-5-one), dans les munitions et souhaite connaître son comportement environnemental avant de la déployer afin d'assurer la pérennité des secteurs d'entraînement. Notre mandat est d'évaluer le devenir environnemental de cette nouvelle formulation, et ce mémoire décrit les diverses expériences en laboratoire, représentatif des conditions de terrains, qui ont été effectuées. Les différents processus pouvant dégrader les composés du PAX-48 et leur importance dans l'environnement sont discutés. Le programme expérimental se compose d'essais de dégradation en milieu alcalin, de photodégradation, de dissolution par gouttes, de solubilité, de biodégradation aérobie ainsi que de coefficients d'adsorption (K_D) et de partition octanol-eau (K_{ow}). Les résultats montrent que l'hydrolyse alcaline peut contribuer à la dégradation du DNAN; que les solubilités aqueuses sont semblables à celles théoriques; que la dissolution par gouttes suit les solubilités des constituants; que la photodégradation est un moyen efficace d'atténuer les MÉ dans les eaux de surface; que la biodégradation aérobie n'est pas significative pour le NTO et le DNAN, mais pourrait contribuer à la dégradation du HMX dans les sols sableux; que l'adsorption des constituantes du PAX-48 est faible; et que le K_{ow} est affecté par le pH et par un effet multicomposant.

Mots-clés : Matériaux énergétiques, Photodégradation, Solubilité, Devenir environnemental, Hydrolyse alcaline, Adsorption, PAX-48, Biodégradation.

ABSTRACT

Military live fire trainings can deposit ammunition residues made of metals and energetic materials (explosive and propellant) at the soil surface, both at the firing positions and detonation points. The vast majority of rounds are operating as intended, and generate very little post-detonation residues. On the other hand, unexploded ordnance (UXO) or partial detonation of the projectile's explosive charge may occur. When this happens, higher levels of explosive residues may be dispersed in the environment. The energetic materials (EM) deposited can degrade and forms various by-products, such as nitrate (NO_3^-), which can be converted into nitrite (NO_2^-); both of these compounds are toxic to humans and have maximum allowed concentrations in drinking water.

The Canadian military plans to use a new formulation of PAX-48, composed of DNAN (2,4-dinitroanisole), HMX (Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) and NTO (3-Nitro-1,2,4-triazole-5-one), in ammunition and wants to know its environmental behaviour before deploying it, to ensure the sustainability of the training areas. Our mandate is to evaluate the environmental fate and behaviour of this formulation under Canada's weather conditions. The different processes that can degrade PAX-48 compounds were studied and their relative contribution in the environment discussed. The experimental program consisted in evaluating: alkaline degradation, drip dissolution, aqueous solubility, aerobic biodegradation, adsorption on soils (K_D) and octanol water (K_{ow}) partition coefficients. The results show that alkaline hydrolysis can contribute to the degradation of DNAN; that the aqueous solubilities are similar to the theoretical ones; that the drip dissolution follows the solubilities of the constituents; that photodegradation is an effective way to degrade EM in surface water; that aerobic biodegradation is not significant for NTO and DNAN, but could contribute to the degradation of HMX in sandy soils; that the adsorption of the PAX-48 constituents is low; and that the K_{ow} is affected by the pH and by a multi-component effect.

Keywords : Energetic materials, Photodegradation, Solubility, Environmental fate, Alkaline hydrolysis, Adsorption, PAX-48, Biodegradation.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	III
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT.....	VII
TABLE DES MATIÈRES	VIII
LISTE DES FIGURES.....	XI
LISTE DES TABLEAUX	XV
LISTE DES ÉQUATIONS	XVII
LISTE DES ABRÉVIATIONS	XIX
1 INTRODUCTION	1
1.1 CONTEXTE DE L'ÉTUDE	1
1.2 PROBLÉMATIQUE	3
1.3 PROGRAMME EXPÉRIMENTAL	4
1.4 OBJECTIF	5
2 REVUE DE LITTÉRATURE	7
2.1 PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES	7
2.1.1 Composés NTO, DNAN et HMX	7
2.1.2 Solubilité.....	8
2.1.3 Coefficient de partition Octanol-Eau	9
2.1.4 Processus d'atténuation naturelle.....	10
2.1.5 Hydrolyse alcaline	12
2.1.6 Dissolution.....	14
2.1.7 Biodégradation	15
2.1.8 Adsorption	17
2.1.9 Photodégradation.....	19
3 MÉTHODOLOGIE	23
3.1 ANALYSES CHIMIQUES	23
3.1.1 Analyse des matériaux énergétiques dans l'eau	23
3.1.2 Analyse du nitrate et nitrite dans l'eau	25
3.2 SOLUBILITÉ AQUEUSE	26
3.3 COEFFICIENT DE PARTITION OCTANOL-EAU.....	28
3.4 HYDROLYSE ALCALINE	30

3.4.1	<i>Préparation des expériences</i>	30
3.4.2	<i>Déroulement des expériences</i>	31
3.5	DISSOLUTION DU PAX-48 AUX GOUTTES À GOUTTES	31
3.5.1	<i>Préparation des expériences</i>	31
3.5.2	<i>Déroulement des expériences</i>	32
3.6	BIODÉGRADATION.....	33
3.6.1	<i>Préparation du milieu de culture</i>	33
3.6.2	<i>Déroulement des essais</i>	33
3.6.3	<i>Décompte microbien</i>	35
3.7	ADSORPTION – COEFFICIENT DE PARTITION SOL-EAU.....	35
3.7.1	<i>Détermination du ratio Sol : Soluté</i>	35
3.7.2	<i>Détermination du temps d'équilibre</i>	36
3.7.3	<i>Construction de l'isotherme d'adsorption</i>	36
3.7.4	<i>Essai en colonnes saturées</i>	37
3.8	PHOTODÉGRADATION	39
3.8.1	<i>Photodégradation en solution aqueuse</i>	39
3.8.2	<i>Données additionnelles</i>	42
4	PRINCIPAUX RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	45
4.1	SOLUBILITÉ AQUEUSE	45
4.2	COEFFICIENT DE PARTITION OCTANOL-EAU.....	49
4.3	HYDROLYSE ALCALINE	52
4.3.1	<i>Hydrolyse alcaline des constituants du PAX-48</i>	52
4.3.2	<i>Production de nitrites/nitrates</i>	62
4.4	DISSOLUTION DU PAX-48 AU GOUTTE-À-GOUTTE	64
4.4.1	<i>Dissolution des matériaux énergétiques</i>	65
4.4.2	<i>Limitation de l'expérience</i>	68
4.5	BIODÉGRADATION.....	69
4.5.1	<i>Suivi des décomptes microbiens</i>	69
4.5.2	<i>Biodégradation aérobie du PAX-48 à 8°C</i>	71
4.5.3	<i>Biodégradation du PAX-48 à 25°C</i>	73
4.5.4	<i>Séquençage ARN16s</i>	75
4.6	ADSORPTION – COEFFICIENT DE PARTITION EAU-SOL.....	77
4.7	PHOTODÉGRADATION	81
4.7.1	<i>Photodégradation des poudres de MÉ en solution</i>	81
4.7.2	<i>Évolution de la couleur des solutions de matériaux énergétiques</i>	93
4.7.3	<i>Production de nitrite-nitrate</i>	94
4.8	RÉSUMÉ DES PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES ET DES PROCESSUS DE DÉGRADATION ÉTUDIÉS	96

5 CONCLUSION.....	102
5.1 CONCLUSIONS GÉNÉRALES	102
5.2 PERSPECTIVES.....	102
6 BIBLIOGRAPHIE	105
ANNEXES.....	116
ANNEXE A : RÉSULTATS BRUTS	120
ANNEXE B : SUIVI DU PH DES ESSAIS	155
ANNEXE C : PROPRIÉTÉS DES SOLS A ET B.....	158
ANNEXE D : PHOTODÉGRADATION DANS LES SOLUTIONS DE MÉ EXPRIMÉE EN FONCTION DES RADIATIONS CUMULÉES (MJ/M²)	161
ANNEXE E : DÉTAILS SUR LES SOUCHES MICROBIENNES DES ESSAIS DE BIODÉGRADATION SUR LE PAX-48	163

LISTE DES FIGURES

FIGURE 2-1 : STRUCTURE CHIMIQUE DU 3-NITRO-1,2,4-TRIAZOLE-5-ONE (A), DU 2,4-DINITROANISOLE (B) ET DE L'OCTAHYDRO- 1,3,5,7-TETRANITRO-1,3,5,7-TETRAZOCINE (C)	7
FIGURE 2-2: MODÈLE CONCEPTUEL ILLUSTRANT LE POSSIBLE DEVENIR ENVIRONNEMENTAL DU PAX-48 (LAPOINTE ET AL., 2017; PICHTEL, 2012).....	12
FIGURE 3-1: SCHÉMA DU MONTAGE DES ESSAIS DE SOLUBILITÉ	26
FIGURE 3-2: BAIN ULTRA-SON INSTALLÉ DANS UNE CHAMBRE THERMOSTATÉ À 5°C.	27
FIGURE 3-3: BAIN ULTRA-SON RELIÉ À UN BAIN THERMOSTATÉ POUR LES ESSAIS À 20 ET 40°C (DE L'HUILE MINÉRALE A ÉTÉ UTILISÉE EN REMPLACEMENT À L'EAU À 40°C AFIN D'ÉVITER L'ASSÈCHEMENT DU BAIN THERMOSTATÉ).....	27
FIGURE 3-4: CONCEPTION DES BOUTEILLES DE SUPPORT POUR L'AGITATEUR MÉCANIQUE (A) BOUTEILLE AVEC DEUX COUCHES DE STYROMOUSSE À L'INTÉRIEUR; (B) STYROMOUSSE PERFORÉE POUR SUPPORTER QUATRE TUBES À CENTRIFUGE; (C) BOUTEILLE MUNIE DU SUPPORT À TUBES À CENTRIFUGE; (D) BOUTEILLE COUVERTE PAR DEUX COUCHES DE STYROMOUSSE AFIN D'ÉVITER LE BRIS DES TUBES.	28
FIGURE 3-5: AGITATEUR MÉCANIQUE UTILISÉ POUR LES ESSAIS DE PARTITION (CERTIFIÉ ASTM).....	29
FIGURE 3-6: SYSTÈME DE CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE À 15°C DANS UNE GLACIÈRE RELIÉE AU BAIN REFROIDISSANT.....	30
FIGURE 3-7: MONTAGE DES ESSAIS DE DISSOLUTION PAR GOUTTES ADAPTÉ SUR UNE TABLE.....	31
FIGURE 3-8: SCHÉMA DU MONTAGE DE DISSOLUTION AUX GOUTTES À GOUTTES	32
FIGURE 3-9: PRÉLÈVEMENT DES SOLS DES COLONNES EXTÉRIEURES POUR LES ESSAIS DE BIODÉGRADATION (16 MAI 2018).	34
FIGURE 3-10: PIÈCES POUR LA CONCEPTION D'UNE COLONNE EN TÉFLON.....	37
FIGURE 3-11: MONTAGE DE COLONNES EN TÉFLON SATURÉES	38
FIGURE 3-12: TABLE EN BOIS POUR LES ESSAIS DE PHOTODÉGRADATION EN 2017 (A) CONFIGURATION EXPÉRIMENTALE COMPLÈTE ET (B) PÉTRIS ET SOLUTIONS EXPOSÉS.....	40
FIGURE 3-13: PANNEAU EN BOIS MUNIS D'ENCRAGES ET BLOCS DE BÉTON POUR LES ESSAIS DE PHOTODÉGRADATION EN 2018	41
FIGURE 3-14: GLACIÈRE COMPRENANT LES SOLUTIONS CONTRÔLE LORS DES ESSAIS DE PHOTODÉGRADATION EN 2018	41
FIGURE 3-15: ÉVOLUTION DES RADIATIONS QUOTIDIENNES EN 2017	43
FIGURE 3-16: ÉVOLUTION DES RADIATIONS QUOTIDIENNES EN 2018	43

FIGURE 4-1: GRAPHIQUE DE $\ln[S]$ EN FONCTION DE L'INVERSE DE LA TEMPÉRATURE ($1/T$) DES COMPOSANTES DU PAX-48 : CETTE ÉTUDE -●-; VISWANATH ET AL., (2018) -▲-; BODDU ET AL., (2008) -■-; LYNCH ET AL., (2001) -◆-	47
FIGURE 4-2: GRAPHIQUES DU LOGARITHME NATUREL DE LA CONCENTRATION RELATIVE EN MÉ EN FONCTION DU TEMPS EXEMPLES DE TENDANCES NON SIGNIFICATIVES OU EXPONENTIELLES : (A) HYDROLYSE ALCALINE DU NTO À PH 10 ET 15°C (DÉGRADATION NON SIGNIFICATIVE) (B) HYDROLYSE ALCALINE DU HMX À PH 10 ET 5°C (DÉGRADATION EXPONENTIELLE)	54
FIGURE 4-3: HYDROLYSE ALCALINE DU PAX-48 À PH 10 ET 15°C	55
FIGURE 4-4: HYDROLYSE ALCALINE DU PAX-48 À PH 10 ET 25°C	55
FIGURE 4-5: HYDROLYSE ALCALINE DU PAX-48 À PH 10 AVEC AJOUT DE NAOH	56
FIGURE 4-6: HYDROLYSE ALCALINE DU DNAN DANS LE PAX-48 À PH 10 ET 15°C	57
FIGURE 4-7: HYDROLYSE ALCALINE DU DNAN DANS LE PAX-48 À PH 10 ET 25°C	58
FIGURE 4-8: HYDROLYSE ALCALINE DU DNAN DANS LE PAX-48 À PH 10 AVEC AJOUT DE NAOH	59
FIGURE 4-9: HYDROLYSE ALCALINE DU HMX DANS LE PAX-48 À PH NEUTRE	62
FIGURE 4-10: PRODUCTION DE NITRATE PAR L'HYDROLYSE ALCALINE DU PAX-48 À PH 10 ET 15°C	63
FIGURE 4-11: PRODUCTION DE NITRATE PAR L'HYDROLYSE ALCALINE DU PAX-48 À PH 10 ET 25°C	63
FIGURE 4-12: PRODUCTION DE NITRATE PAR L'HYDROLYSE ALCALINE DU PAX-48 À PH 10 AVEC AJOUT DE NAOH	64
FIGURE 4-13: COURBES DE DISSOLUTION DU DNAN AU GOUTTE-À-GOUTTE À PARTIR DE CYLINDRES DE PAX-48	65
FIGURE 4-14: COURBES DE DISSOLUTION DU HMX AU GOUTTE-À-GOUTTE À PARTIR DE CYLINDRES DE PAX-48	66
FIGURE 4-15: COURBES DE DISSOLUTION DU NTO AU GOUTTE-À-GOUTTE À PARTIR DE CYLINDRES DE PAX-48	67
FIGURE 4-16: CROISSANCE MICROBIENNE DANS LES SOLUTIONS INOCULÉES À 8°C	70
FIGURE 4-17: CROISSANCE MICROBIENNE DANS LES SOLUTIONS INOCULÉES À 25°C	70
FIGURE 4-18: BIODÉGRADATION AÉROBIE DES CONSTITUANTS DU PAX-48 PAR LES BACTÉRIES INDIGÈNES DU SOL A À 8°C (DÉC. MICRO. DÉSIGNE LE DÉCOMPTE MICROBIEN)	72
FIGURE 4-19: BIODÉGRADATION AÉROBIE DES CONSTITUANTS DU PAX-48 PAR LES BACTÉRIES INDIGÈNES DU SOL B À 8°C (DÉC. MICRO. DÉSIGNE LE DÉCOMPTE MICROBIEN)	72
FIGURE 4-20: BIODÉGRADATION AÉROBIE DES CONSTITUANTS DU PAX-48 PAR LES BACTÉRIES INDIGÈNES DU SOL A À 25°C (MICRO DÉSIGNE LE DÉCOMPTE MICROBIEN)	74

FIGURE 4-21: BIODÉGRADATION AÉROBIE DES CONSTITUANTS DU PAX-48 PAR LES BACTÉRIES INDIGÈNES DU SOL B À 25°C (MICRO DÉSIGNE LE DÉCOMPTE MICROBIEN)	74
FIGURE 4-22: COURBES D'ARRIVÉE POUR LES DIFFÉRENTS COMPOSÉS DE LA FORMULATION PAX-48 ET DU TRACEUR (Br ⁻) EN FONCTION DU NOMBRE DE VOLUME DES PORES INJECTÉ DANS LE SOL A	78
FIGURE 4-23: COURBES D'ARRIVÉE POUR LES DIFFÉRENTS COMPOSÉS DE LA FORMULATION PAX-48 ET DU TRACEUR (Br ⁻) EN FONCTION DU NOMBRE DE VOLUMES DE PORES INJECTÉ DANS LE SOL B	78
FIGURE 4-24: ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN NTO DANS LA FORMULATION DE PAX-48 (LIGNES VERTES, JAUNES, VIOLETTES, NOIRES ET BLEUES) ET LES SOLUTIONS DE NTO PUR (LIGNES ROUGES) EXPOSÉES À LA LUMIÈRE NATURELLE DU SOLEIL. LES LIGNES POINTILLÉES REPRÉSENTENT LES SOLUTIONS CONTRÔLES.	82
FIGURE 4-25: ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN DNAN DANS LA FORMULATION DE PAX-48 (LIGNES VERTES, JAUNES, VIOLETTES, NOIRES ET BLEUES) ET LES SOLUTIONS DE DNAN PUR (LIGNES ROUGES) EXPOSÉES À LA LUMIÈRE NATURELLE DU SOLEIL. LES LIGNES POINTILLÉES REPRÉSENTENT LES SOLUTIONS CONTRÔLES.	83
FIGURE 4-26: ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN HMX DANS LA FORMULATION DE PAX-48 (LIGNES VERTES, JAUNES, VIOLETTES, NOIRES ET BLEUES) ET LES SOLUTIONS DE HMX PUR (LIGNES ROUGES) EXPOSÉES À LA LUMIÈRE NATURELLE DU SOLEIL. LES LIGNES POINTILLÉES REPRÉSENTENT LES SOLUTIONS CONTRÔLES.	83
FIGURE 4-27: PHOTODÉGRADATION DU NTO EN SOLUTION SOUS LA LUMIÈRE NATURELLE DU SOLEIL - ANALYSE DE RÉGRESSION LINÉAIRE	84
FIGURE 4-28: PHOTODÉGRADATION DU DNAN EN SOLUTION SOUS LA LUMIÈRE NATURELLE DU SOLEIL - ANALYSE DE RÉGRESSION LINÉAIRE	85
FIGURE 4-29: PHOTODÉGRADATION DU HMX EN SOLUTION SOUS LA LUMIÈRE NATURELLE DU SOLEIL - ANALYSE DE RÉGRESSION LINÉAIRE	85
FIGURE 4-30: BILAN ÉNERGÉTIQUE TOTAL DES MATÉRIAUX ÉNERGÉTIQUES DANS LA FORMULATION PAX-48 (LIGNES VERTE, JAUNE, VIOLETTE, NOIRE ET BLEUE) ET LES SOLUTIONS DE POUDRE PURE (LIGNES ROUGE, ROSE ET GRISE) EXPOSÉES À LA LUMIÈRE NATURELLE DU SOLEIL	92
FIGURE 4-31: PHOTODÉGRADATION DES MATÉRIAUX ÉNERGÉTIQUES EN SOLUTION SOUS LA LUMIÈRE NATURELLE DU SOLEIL - ANALYSE DE RÉGRESSION LINÉAIRE.	92
FIGURE 4-32: ÉVOLUTION DE LA COLORATION DES SOLUTIONS DE MATÉRIAUX ÉNERGÉTIQUES EXPOSÉES AU SOLEIL	93
FIGURE 4-33: PRODUCTION DE NITRITE-NITRATE EN FONCTION DU RAYONNEMENT CUMULÉ. LES LIGNES POINTILLÉES REPRÉSENTENT LA MASSE DE N-(NO ₂ +NO ₃) DANS LA SOLUTION TANDIS QUE LES LIGNES PLEINES MONTRENT LA DIMINUTION DE LA MASSE DE MÉ TOTAL DANS LES SOLUTIONS PAR PHOTODÉGRADATION.	95
FIGURE 4-35: CORRÉLATION ENTRE LA DÉGRADATION DES MATÉRIAUX ÉNERGÉTIQUES ET LA PRODUCTION DE N-(NO ₂ +NO ₃) DANS DES SOLUTIONS DE FORMULATION DE PAX-48 1L (LIGNES VERTE, BLEUE ET VIOLETTE) ET DANS	

DES SOLUTIONS DE FORMULATION PAX-48 200 ML (LIGNES ROUGE ET JAUNE). LES TIRETS UNIQUES
REPRÉSENTENT LES SOLUTIONS CONTRÔLES NON EXPOSÉES AU SOLEIL..... 95

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 3-1: MÉTHODES ANALYTIQUES UTILISÉES POUR L'ANALYSE DU PAX-48	23
TABLEAU 3-2: LIMITES DE DÉTECTION (LD) ET QUANTIFICATION (LQ) DE CHAQUE ANALYTE EN FONCTION DE LA MÉTHODE ANALYTIQUE UTILISÉE	24
TABLEAU 3-3: CRITÈRES QA/QC UTILISÉS À L'INRS DURANT LE DÉVELOPPEMENT DES MÉTHODES ANALYTIQUES POUR LE NTO, DNAN ET HMX.....	25
TABLEAU 3-4: PRÉPARATION DES ESSAIS DE K_{ow}	29
TABLEAU 3-5: MILIEU DE CULTURE DU PAX-48 À 20 MG/L	33
TABLEAU 3-6: DÉTAILS DES DIFFÉRENTES CONDITIONS D'ESSAIS À 8 OU 25°C	34
TABLEAU 3-7: MILIEU NUTRIENT AGAR (DÉCOMPTE MICROBIEN).....	35
TABLEAU 4-1: SOLUBILITÉ AQUEUSE MOYENNE DES COMPOSANTES DU PAX-48 À 3,3, 19,2 ET 39,7°C	45
TABLEAU 4-2: PARAMÈTRES DES ÉQUATIONS DE SOLUBILITÉ DES COMPOSANTES DU PAX-48	48
TABLEAU 4-3: COEFFICIENT OCTANOL-EAU ($\log K_{ow}$) DU NTO, DNAN ET HMX EN UTILISANT DU NTO, DNAN ET HMX PURS ET DU PAX-48.....	49
TABLEAU 4-4: COEFFICIENTS D'ADSORPTION (K_D) CALCULÉS SELON L'ÉQUATION THÉORIQUE DE BRIGGS (1981).....	51
TABLEAU 4-5: COEFFICIENTS D'ADSORPTION (K_D) CALCULÉS SELON L'ÉQUATION THÉORIQUE DE GAWLIK <i>ET AL.</i> , (1997).....	51
TABLEAU 4-6: DÉGRADATION DES CONSTITUANTS DU PAX-48 SOUS DIFFÉRENTES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES	52
TABLEAU 4-7: DÉGRADATION SIGNIFICATIVE DES CONSTITUANTS DU PAX-48 SELON LES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES	60
TABLEAU 4-8: TAUX DE DISSOLUTION DES COMPOSANTES DU PAX-48 DÉTERMINÉS LORS D'ESSAIS DE DISSOLUTION PAR GOUTTES SUR DES CYLINDRES DE PAX-48	68
TABLEAU 4-9: SOUCHES MICROBIENNES RETROUVÉES DANS LES INOCULAS DU SOL A AU DÉBUT ET À LA FIN DE L'ESSAI.....	75
TABLEAU 4-10: SOUCHES MICROBIENNES RETROUVÉES DANS LES INOCULAS DU SOL B AU DÉBUT ET À LA FIN DE L'ESSAI.....	75
TABLEAU 4-11: DIVERSITÉ ALPHA AU DÉBUT ET À LA FIN DE L'EXPÉRIENCE	76
TABLEAU 4-12: FACTEURS DE RETARD CALCULÉS SELON LES ESSAIS EN COLONNES SATURÉES.....	79
TABLEAU 4-13: COEFFICIENTS D'ADSORPTION (K_D) DES COMPOSANTES DU PAX-48 DANS LES SOLS A ET B.....	79

TABLEAU 4-14: TAUX DE PHOTODÉGRADATION ET TEMPS DE DEMI-VIE POUR NTO, DNAN ET HMX DANS LES SOLUTIONS EXPOSÉES AU SOLEIL	87
TABLEAU 4-15: RATIO DE N-(NO ₂ +NO ₃) PRODUIT PAR N-(NO ₂ +NO ₃) POTENTIELLEMENT PRODUIT PAR GROUPE FONCTIONNEL NITRO (-NO ₂) D'UN COMPOSÉ MÉ (% SELON LEURS CONCENTRATIONS INITIALES	96
TABLEAU 4-16: TABLEAU RÉCAPITULATIF DES RÉSULTATS OBTENUS POUR CHACUNE DES EXPÉRIENCES RÉALISÉES LORS DE CETTE ÉTUDE.....	97

LISTE DES ÉQUATIONS

ÉQUATION 1 : SOLUBILITÉ D'UNE SOLUTION IDÉALE	8
ÉQUATION 2 : ÉQUATION GÉNÉRALE DE LA SOLUBILITÉ	9
ÉQUATION 3 : SOLUBILITÉ I DANS UN MÉLANGE	9
ÉQUATION 4 : COEFFICIENT DE PARTITION OCTANOL-EAU	10
ÉQUATION 5 : CONSTANTE DE DÉGRADATION DE PREMIER ORDRE	13
ÉQUATION 6 : DEMI-VIE DE LA DÉGRADATION DE PREMIER ORDRE	13
ÉQUATION 7 : ÉQUATION D'ARRHENIUS	13
ÉQUATION 8 : TAUX DE DISSOLUTION D'UN COMPOSÉ SOUS FORME CYLINDRE SELON LA HAUTEUR DE PLUIE	14
ÉQUATION 9 : PRÉCIPITATION TOTALE EN CONTACT AVEC LE CYLINDRE	15
ÉQUATION 10 : COEFFICIENT DE PARTITION SOL-EAU AVEC CARBONE ORGANIQUE	17
ÉQUATION 11 : COEFFICIENT DE PARTITION SOL-EAU AVEC PARTITION	18
ÉQUATION 12 : ISOTHERME DE FREUNDLICH.....	18
ÉQUATION 13 : ISOTHERME DE LANGMUIR	18
ÉQUATION 14 : FACTEUR DE RETARD D'UN COMPOSÉ DANS UN SOL	18
ÉQUATION 15 : FACTEUR DE RETARD SELON LA VITESSE D'UN TRACEUR ET LA VITESSE D'UN CONTAMINANT D'UN COMPOSÉ DANS UN SOL SELON LA VITESSE DU CONTAMINANT.....	18
ÉQUATION 16 : CONSTANTE DE PHOTODÉGRADATION DE PREMIER ORDRE ET TEMPS DE DEMI-VIE ...	20
ÉQUATION 17 : CONSTANTE DE PHOTODÉGRADATION DE PREMIER ORDRE ET TEMPS DE DEMI-VIE EXPRIMÉ EN RADIATION	20
ÉQUATION 18 : RENDEMENT POTENTIEL EN N-(NO ₂ -NO ₃) DU GROUPE FONCTIONNEL NITRO (-NO ₂)	22
ÉQUATION 19 : RATIO N-(NO ₂ -NO ₃) PRODUIT PAR N-(NO ₂ -NO ₃) POTENTIELLEMENT PRODUIT	22
ÉQUATION 20 : DÉTERMINATION DU VOLUME DES PORES DANS UNE COLONNE SATURÉE	38

LISTE DES ABRÉVIATIONS

DNAN : 2,4-dinitroanisole

HMX : Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, High Melting Explosive

HPLC : "High-Performance Liquid Chromatography" ou Chromatographie Liquide à Haute Performance

IMX : Insensitive Munitions Explosive

K_D : Coefficient de partition Sol-Eau

K_{ow} : Coefficient de partition Octanol-Eau

LC-MS : Spectromètre de Masse couplé à un appareil de Chromatographie Liquide

MÉ : Matériaux énergétiques

MO : Matière organique

n.a. : Non analysé

n.d. : Non détecté

NO₂⁻ : Nitrite

NO₃⁻ : Nitrate

NTO : 3-Nitro-1,2,4-triazole-5-one

PAX : Picatinny Arsenal eXplosive

pH : Potentiel hydrogène

R² : Coefficient de détermination

RDDC : Recherche et Développement pour la Défense Canada

RDX : 1,3,5-Trinitroperhydro-1,3,5-triazine, 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine, Research Development eXplosive ou Royal Demolition eXplosive

t_{1/2} : Temps de demi-vie

TNT : Trinitrotoluène

US EPA : United States Environmental Protection Agency

1 INTRODUCTION

1.1 Contexte de l'étude

Tous les jours, des activités d'entraînement militaires se déroulent partout dans le monde. Celles-ci ont des effets sur la qualité des eaux souterraines et de surface, ainsi que sur la qualité des sols (Bordeleau *et al.*, 2012a; Lapointe *et al.*, 2017; Martel *et al.*, 2009; Monteil-Rivera *et al.*, 2009; Pichtel, 2012). Ces entraînements dans les champs de tir sont effectués avec des munitions réelles et se caractérisent par des dépôts de métaux et de matériaux énergétiques, tels que des explosifs et des propulsifs (Jenkins *et al.*, 2006). La contamination résultante de ces essais est fonction du type de munition et de l'intensité des tirs (Jenkins *et al.*, 2006; Walsh *et al.*, 2012). Plusieurs études ont été réalisées pour évaluer l'impact environnemental de la contamination en composés organiques et en métaux sur les sols et dans les eaux des bases militaires selon le type d'activité effectué. Des études démontrent que les sols provenant des champs de tir antichar sont parmi les plus contaminés sur les bases militaires (Jenkins *et al.*, 2006; Martel *et al.*, 2009).

Cette contamination provient de la détonation incomplète de la charge explosive du projectile (Thiboutot *et al.*, 2012). Généralement, les munitions subissent une détonation complète ce qui dépose des quantités infimes de résidus sur les sols (Thiboutot *et al.*, 2012). Cependant, il est possible que certaines munitions subissent une détonation partielle voir nulle. Dans ce type de détonation, l'obus peut se fissurer, et corroder avec le temps et ainsi libérer une quantité de résidus solides sous forme de particules de tailles variables sur et dans les sols (Thiboutot *et al.*, 2012). L'armée canadienne utilise des charges explosives à partir de blocs de C4 pour détoner les projectiles visibles sur les champs de tir, réduisant ainsi les risques d'accident. Toutefois, cette pratique génère des dépositions de résidus d'explosifs possiblement toxiques (Lapointe *et al.*, 2017; Thiboutot *et al.*, 2012).

Les composés fréquemment retrouvés dans les zones d'impact sont les explosifs constituant la charge principale du projectile, soit le RDX (1,3,5-Trinitroperhydro-1,3,5-triazine), le HMX (Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) et le TNT (Trinitrotoluène). Les critères en vigueur pour la qualité de l'eau afin de protéger la vie aquatique sont de 400 µg/L pour le RDX, 2300 µg/L pour le HMX et 120 µg/L pour le TNT selon le Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques (MELCC, 2020). De plus, les critères fédéraux pour la qualité de l'eau potable sont de 100 µg/L pour le RDX, 470 µg/L pour le HMX et 20 µg/L pour le TNT selon Santé Canada et l'US EPA (Canada, 2019; USEPA, 2018). Ces explosifs peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine, pouvant causer des problèmes nerveux, des

cataractes et des cancers (Thiboutot *et al.*, 2012). Leurs concentrations dans l'eau des secteurs d'entraînement militaires sont dépendantes du type de projectile, de la détonation partielle ou nulle et de l'emplacement des cibles (Lapointe *et al.*, 2017; Thiboutot *et al.*, 2012). La grande majorité de ces résidus se retrouve près de la surface du sol et possède une faible solubilité dans l'eau (Kalderis *et al.*, 2011; Thiboutot *et al.*, 2012). Les explosifs sont peu volatils, mais peuvent être transportés sous forme de fines particules par le vent après une détonation (Lapointe *et al.*, 2017).

Leurs concentrations dans les sols et les eaux peuvent diminuer de manière naturelle (Mulligan & Yong, 2004). Cette atténuation se caractérise par des transformations naturelles non destructives, ne causant aucune réduction de la masse totale de ces composés (sorption, dilution, dispersion) et par des transformations destructives, causant la réduction de la masse totale de ces composés (hydrolyse alcaline, photodégradation, biodégradation, phytotransformation) (USEPA, 1999). L'hydrolyse alcaline est un processus de dégradation abiotique intéressant pour certains sols canadiens (Balakrishnan *et al.*, 2003; Heilmann *et al.*, 1996). Elle dépend du pH du sol ainsi que la température. La biodégradation des composés énergétiques dans les sols et les eaux souterraines est un processus de décontamination fortement étudié depuis plusieurs années (Bordeleau *et al.*, 2014; Chatterjee *et al.*, 2017; Gorontzy *et al.*, 1994; Indest *et al.*, 2017; Krzmarzick *et al.*, 2015; Olivares *et al.*, 2016). Elle dépend des souches microbiennes indigènes, des accepteurs d'électrons (EA) présents dans les sols et des constituants du sol (National Research Council, 1993). La photodégradation est un processus de dégradation naturel intéressant pour réduire considérablement la masse de contaminants (Dontsova *et al.*, 2014; Glover & Hoffsommer, 1979). Elle dépend de l'intensité de la lumière, de la longueur d'onde ainsi que des caractéristiques d'absorption de photons des contaminants exposés (Mahbub & Nesterenko, 2016).

D'autres constituants aux propriétés énergétiques sont nouvellement déployés au Canada dans les champs de tirs, il s'agit du NTO (3-Nitro-1,2,4-triazole-5-one) et du DNAN (2,4-dinitroanisole). Ce sont des composés dits insensibles, car ils sont hautement stables thermiquement et mécaniquement (Davies & Provatat, 2006; Lee *et al.*, 1987). Subséquemment, ceux-ci représentent un danger moindre lors de leur manipulation par le personnel militaire. Actuellement, aucun critère sur la qualité des eaux n'est disponible pour ces composés. Toutefois, des valeurs de concentration minimale avec effets observés (CMEO) et de concentration sans effets observés (CSEO) sur plusieurs espèces aquatiques et terrestres ont été déterminées dans la littérature pour ces explosifs (Gong *et al.*, 2018; Hawari, 2014; Kennedy *et al.*, 2013; Stanley *et al.*, 2015).

Ces concentrations sont très variables dépendamment de l'espèce testée ainsi que du paramètre étudié.

Les explosifs, étant des composés nitrés, forment des ions nitrite (NO_2^-) ou nitrate (NO_3^-) lorsque dégradés. En milieu oxydant, le NO_2^- subit une nitration avec l'eau, formant ainsi du NO_3^- . Le nitrate, très mobile et persistant, pose un risque considérable pour l'eau souterraine (Clark & Fritz, 1997). Le NO_3^- résultant de la dégradation des MÉ peut s'ajouter aux sources potentielles déjà présentes provenant des fertilisants, des rejets septiques et industriels, voire même des dépôts de NO_x atmosphérique (Clark & Fritz, 1997; Spalding & Exner, 1993). La norme pour le nitrate dans l'eau de consommation est 10 mg N/L selon US EPA et Santé Canada (Canada, 2019; USEPA, 2018). Suite à son ingestion via la nourriture et/ou l'eau, le nitrate peut être réduit microbiologiquement en nitrite. Celui-ci peut oxyder le fer contenu dans l'hémoglobine (Hb), formant de la méthémoglobine (MetHb). Cette dernière ne peut se lier à l'oxygène, ce qui empêche le transport de l'oxygène (Kim-Shapiro *et al.*, 2005). Ce phénomène, appelé méthémoglobinémie, survient lorsque 10% et plus des hémoglobines sont affectés (Fewtrell, 2004). Cette condition est d'autant plus létale chez les enfants en bas âge (Fewtrell, 2004). Le nitrate est également susceptible de causer des cancers via la production de composés nitrés par les bactéries présentes dans le corps humain (Lundberg *et al.*, 2004). De plus, la présence excédante de nitrate dans les eaux favorise l'eutrophisation des cours d'eau, résultant à des effets néfastes pour les organismes aquatiques (Heisler *et al.*, 2008). Le suivi de la production de nitrates suite à la dégradation de MÉ ainsi que l'identification de l'origine de ceux-ci peut se faire par une approche utilisant les isotopes stables de l'azote et l'oxygène (Bordeleau *et al.*, 2013b). En somme, le devenir environnemental des explosifs doit être étudié pour permettre une meilleure gestion des secteurs d'entraînement. Il se doit d'identifier et de quantifier les produits et les sous-produits de dégradation, de déterminer les mécanismes de dégradation possibles ainsi que d'évaluer le potentiel de leur atténuation naturelle.

1.2 Problématique

Plusieurs études ont été réalisées sur le devenir environnemental des matériaux énergétiques, mais peu d'entre elles ont été effectuées sur des formulations de matériaux énergétiques. Des essais de dissolution par gouttes, d'hydrolyse alcaline, de photodégradation et de biodégradation ont été entrepris sur des formulations usuelles de composés énergétiques, tels que la composition B (59,5% RDX, 39,5% TNT, 1% cire et HMX en impureté) et l'Octol (70% HMX et 30% TNT), mais il n'existe pas d'étude présentant des résultats pour ces types d'essais avec la

formulation PAX-48 qui se compose de NTO, DNAN, HMX et de trace de RDX. Contrairement à la plupart des MÉ, le NTO est très soluble dans l'eau. De ce fait, il possède un taux de dissolution plus élevé que les deux autres constituants principaux du PAX-48 et produit également une eau acide.

Cette formulation est utilisée dans des munitions de chars d'assaut afin de remplacer la composition B actuellement déployée. Il est ainsi important de mieux comprendre le comportement, le devenir environnemental et d'évaluer l'atténuation naturelle des composés du PAX-48 dans le contexte d'une utilisation militaire. La compréhension de ces concepts permettra l'évaluation des risques environnementaux engendrés à la suite de son utilisation sur les bases militaires canadiennes. Une évaluation des processus permettant l'atténuation naturelle (tel que la biodégradation, la photodégradation, l'hydrolyse alcaline, l'adsorption...) est impérative et est possible par la réalisation d'essais en laboratoire intérieur et extérieur.

1.3 Programme expérimental

Le programme expérimental comprend des essais de dégradation en milieu alcalin, permettant d'établir les constantes d'Arrhenius de l'hydrolyse alcaline. Les essais seront réalisés en utilisant trois pH (8, 9, 10) et trois températures (5, 15, 25°C), représentant les conditions des sols canadiens. Des essais de dissolution en lot évaluent sa solubilité aqueuse à différentes températures (5, 20, 40°C). De plus, des essais de dissolution par gouttes sur des particules de PAX-48 permettront d'évaluer sa dissolution lorsque soumis à la pluie. Des essais de biodégradation en conditions aérobies dans les sols de la base militaire Valcartier exposés au PAX-48 mesureront la capacité des bactéries indigènes préexposées à dégrader les différentes composantes du PAX-48. Pour ce faire, les sols contenant les bactéries seront utilisés dans des essais en lot et la croissance bactérienne ainsi que la concentration en PAX-48 seront suivies. Des mesures du coefficient de partition octanol-eau seront effectuées pour déterminer l'affinité des composantes du PAX-48 pour l'eau et pour la matière organique (octanol). Également, des essais d'adsorption seront réalisés sur des sols provenant de la base militaire Valcartier et permettront d'évaluer le facteur de retard sur la migration des composantes du PAX-48 dans l'eau souterraine. Des essais de photodégradation extérieurs seront conduits en milieu aqueux, permettant d'établir le temps de demi-vie du PAX-48 et de ces composantes, lorsqu'exposé à la lumière. Pour tous ces essais, les composantes du PAX-48 seront analysées par une méthode analytique développée en laboratoire utilisant un appareil de chromatographie liquide à haute performance équipé d'un détecteur UV-Vis (HPLC-UV/Vis). Les nitrates/nitrites produits par les

processus de dégradation des composés du PAX-48 seront analysés par chromatographie ionique.

1.4 Objectif

L'objectif de ce mémoire est d'évaluer plusieurs propriétés physicochimiques (solubilité, dissolution, coefficient de partition Octanol-Eau, coefficient d'adsorption) et plusieurs processus de dégradation naturelle (hydrolyse alcaline, biodégradation, photodégradation) afin d'obtenir une vue d'ensemble sur le devenir et comportement environnemental du PAX-48. Les propriétés physico-chimiques et constantes de dégradation déterminées dans cette étude seront comparées avec celles de la littérature pour la Composition B afin d'évaluer si le PAX-48 est plus ou moins néfaste pour l'environnement que la Composition B. Enfin, toutes ces expériences permettront de faciliter l'interprétation d'essais en colonnes de sol extérieurs effectués en parallèle à ce projet. Ces essais simulent la mobilisation et l'atténuation naturelle du PAX-48 dans les sols de Valcartier. Ce mémoire, jumelé aux résultats obtenus en colonnes extérieures, donnera au ministère de la Défense National (MDN) l'information nécessaire afin de prendre une décision sur l'utilisation du PAX-48 dans leurs champs de tir.

2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Propriétés physicochimiques

2.1.1 Composés NTO, DNAN et HMX

Le NTO ($C_2N_4O_3$), principal constituant du PAX-48, est un nitrotriazolone composé d'un groupement nitro (NO_2) lié à un triazolone (Figure 2-1A). Il s'agit d'une poudre blanche à température ambiante, avec un point de fusion à 266-275°C, une solubilité entre 16642-17200 mg/L à 25°C et une constante d'Henry (Log K_H) de -11,38 (Fung *et al.*, 2010; Singh *et al.*, 2001; Sokkalingam *et al.*, 2010; Spear *et al.*, 1989; Viswanath *et al.*, 2018; Walsh, 2016). Son caractère d'acide faible (pKa 3,7-3,76) provient de ses liaisons labiles N-H. (Chipen *et al.*, 1966; Fung *et al.*, 2010; Le Campion *et al.*, 1997). Le NTO est utilisé dans la confection de formulation d'énergétiques, telles que OSX-12, PAX-48, IMX-101, IMX-102 et IMX-104 (Arthur *et al.*, 2017; Fung *et al.*, 2010; Taylor *et al.*, 2015b). Cet explosif est reconnu comme étant stable thermiquement et mécaniquement (Lee *et al.*, 1987; Viswanath *et al.*, 2018). Il est préparé à partir de chlorhydrate de semicarbazide et d'acide formique suivi par une nitration avec de l'acide nitrique 70% (Singh *et al.*, 2001; Smith & Cliff, 1999). Le NTO est également considéré comme un substitut aux oxydants traditionnels utilisés dans les propulseurs composites (Singh *et al.*, 2001). La toxicité moindre du NTO comparativement aux explosifs traditionnels comme le TNT peut provenir de leurs faibles propriétés d'accepteurs d'électrons (Sarlauskas *et al.*, 2004). Également, le NTO peut former des produits de transformations toxiques lors de sa dégradation, tels que 3-amino-1,2,4-triazol-5-one (ATO) et 3-hydroxyamino-1,2,4-triazol-5-one (HTO) (Krzmarzick *et al.*, 2015; Le Campion *et al.*, 1999b).

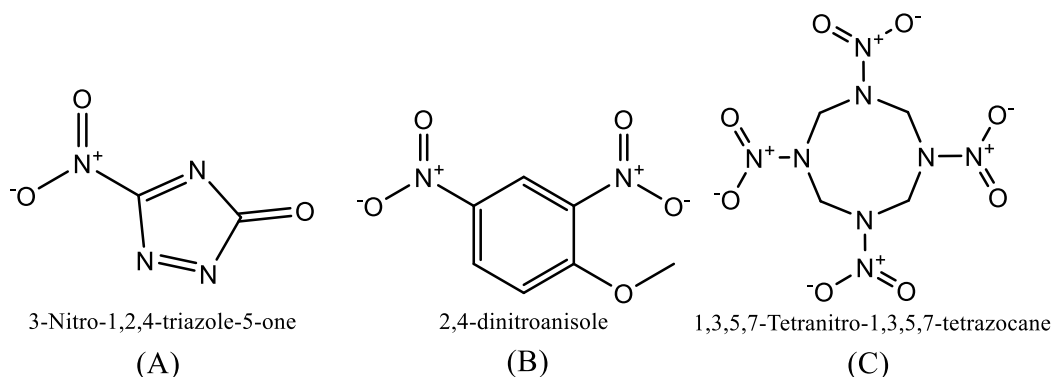


Figure 2-1 : Structure chimique du 3-Nitro-1,2,4-triazole-5-one (A), du 2,4-dinitroanisole (B) et de l'Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (C)

Le DNAN (C₇H₆N₂O₅) est un nitroanisole composé de deux groupements nitro (NO₂) liés à un anisole (Figure 2-1B). Il se retrouve sous forme de poudre beige à température ambiante et possède un point de fusion à 87-96 °C, une solubilité de 210-280 mg/L et une constante d'Henry (Log K_H) comprise entre -3,3 et -4,4 à 25 °C, caractéristique d'un composé très peu volatil (Boddu *et al.*, 2008; Davies & Provatas, 2006; Hawari *et al.*, 2015; Haynes, 2016; Sokkalingam *et al.*, 2010; Viswanath *et al.*, 2018). Le DNAN est stable thermiquement et mécaniquement (Davies & Provatas, 2006). Il est utilisé dans la confection de formulation d'énergétiques, telles que OSX-12, PAX-48, IMX-101, IMX-102 et IMX-104 où il est souvent utilisé en tant qu'agent liant (Arthur *et al.*, 2017; Fung *et al.*, 2010; Taylor *et al.*, 2015b). Le DNAN est également utilisé comme colorant et insecticide (Chudgar & Oakes, 2003; Draize *et al.*, 1948; Xing *et al.*, 2012). Il est synthétisé à partir de plusieurs méthodes, dont la méthylation du 1-chloro-2,4-dinitrobenzène (DNCB) (Davies & Provatas, 2006; Viswanath *et al.*, 2018). Plusieurs sous-produits de dégradation du DNAN ont été identifiés dans la littérature, tels que 2-amino-4-nitroanisole (2-ANAN), 4-amino-2-nitroanisole (4-ANAN) et 2,4-diaminoanisole (DAAN) (Hawari *et al.*, 2015).

Le HMX (C₄H₈N₈O₈) est un nitramine composé de quatre groupements nitro (NO₂) liés à un atome d'azote dans un tétrazocane (Figure 2-1C). Il peut se retrouver sous forme d'impureté lors de la synthèse du RDX (Bachmann & Sheehan, 1949). Il s'agit d'une poudre blanche à température ambiante possédant un point de fusion de 256-281°C, une solubilité de 4,5-5 mg/L à 25°C et une constante d'Henry (Log K_H) de -14,6 (Monteil-Rivera *et al.*, 2009; Monteil-Rivera *et al.*, 2004; Walsh *et al.*, 1995). Le HMX est utilisé dans la confection du PAX-48, de GIM (Green Insensitive Material) et de l'Octol (Monteil-Rivera *et al.*, 2010). Il est moins stable thermiquement et mécaniquement que le NTO (Smith & Cliff, 1999). Il est synthétisé à partir d'hexamine, d'acide nitrique ainsi que d'anhydride acétique (Bachmann *et al.*, 1951). En se dégradant, le HMX peut former du N-hydroxyformamide (CH₃NO₂), du 4-nitro-2,4-diazabutanal (4-NDAB) et du méthylènedinitramine (MDNA) (Balakrishnan *et al.*, 2003; Crocker *et al.*, 2006).

2.1.2 Solubilité

La solubilité est définie comme étant la capacité d'un soluté (composé) à se dissoudre dans un liquide (solvant), ce qui résulte à une solution. Elle est souvent représentée en g/L ou en mol/L. La solubilité d'une solution idéale contenant un composé A saturé peut être estimée par :

$$\ln x_A = -\left(\frac{\Delta H_{fus}}{R}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right) \quad \text{Équation 1}$$

Où x_A représente la fraction molaire du soluté A, ΔH_{fus} l'enthalpie de fusion du soluté A (J), R la constante des gaz parfaits ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$), T la température à laquelle l'équilibre est considéré (K) et T^* la température de fusion du soluté A (K) (Atkins *et al.*, 2018).

Cependant, peu de solutions sont considérées idéales dû à la nature chimique différente des réactifs. La solubilité réelle est ainsi représentée comme :

$$\ln S = Y - \frac{Z}{T} \quad \text{Équation 2}$$

Où S représente la solubilité du soluté (mg/L), Y et Z des constantes arbitraires et T la température ($^{\circ}\text{C}$).

En réalisant un graphique de la solubilité en fonction de l'inverse de la température, il est possible de déterminer les constantes Y et Z, où Y représente l'ordonnée à l'origine et Z la pente. À partir des constantes calculées, il est possible de déterminer la solubilité d'un composé pour une vaste étendue de températures.

Dans le cas de formulations d'énergétiques, peu d'études sont disponibles sur la solubilité de leurs constituants lorsqu'ils sont dans un mélange (Lynch *et al.*, 2002b; Phelan *et al.*, 2002). Les solubilités obtenues pour chaque constituant seront comparées avec les valeurs de la littérature pour déterminer la présence d'un possible effet de compétition entre constituants.

2.1.3 Coefficient de partition Octanol-Eau

Le coefficient de partition Octanol-Eau (K_{ow}) est une propriété physico-chimique très utile lors de l'évaluation du devenir environnemental d'un composé. Il représente le ratio des concentrations d'un soluté (composé) dans un mélange de deux phases immiscibles à l'équilibre, soit l'eau et l'octanol. Il permet de donner un aperçu de l'hydrophobicité d'un composé et de son potentiel de bioaccumulation dans les organismes (Arnot & Gobas, 2006; Mackay, 1982). Un coefficient de partition Octanol-Eau élevé est caractéristique de composés peu solubles dans l'eau et préférant des solvants/composés organiques. Ainsi, un composé avec un coefficient de partition Octanol-Eau faible possède une plus grande mobilité dans l'eau et est moins sujet à la bioaccumulation (Dorman *et al.*, 2014). Pour le calculer, il est nécessaire de déterminer les concentrations du composé cible dans la phase organique et dans la phase aqueuse pour ensuite déterminer un ratio comme suit :

$$\log K_{ow} = \log \left(\frac{[\text{Soluté}]_{\text{octanol}}}{[\text{Soluté}]_{\text{eau}}} \right) \quad \text{Équation 3}$$

Où $[Soluté]_{octanol}$ représente la concentration du soluté dans l'octanol et, $[Soluté]_{eau}$ est la concentration du soluté dans l'eau.

Dans le cas de difficultés analytiques dans l'octanol, la concentration d'un soluté dans l'octanol est calculée à partir du volume de solution initial dans le mélange et la concentration analysée dans l'eau :

$$[Soluté]_{octanol} = \frac{(V_{solution} \times [Soluté]_{solution}) - (V_{eau} \times [Soluté]_{eau})}{V_{octanol}} \quad \text{Équation 4}$$

Où $[Soluté]_{solution}$ représente la concentration du soluté dans la solution initiale utilisée, $V_{solution}$ est le volume de solution, V_{eau} est le volume d'eau total, et $V_{octanol}$ est le volume d'octanol total.

Une valeur négative du $\log K_{ow}$ signifie que le composé se partitionne préférentiellement dans l'eau alors qu'une valeur positive signifie que le composé se partitionne préférentiellement dans l'octanol. Le K_{ow} permet l'approximation du coefficient d'adsorption (K_D) par différentes équations de corrélation (Briggs, 1981; Gawlik *et al.*, 1997). Une valeur négative signifie que le composé est à peine adsorbé sur les sols tandis qu'une valeur hautement positive signifie une forte adsorption sur les sols.

Dans le cas d'une formulation d'énergétiques, aucune étude n'a été réalisée sur leur coefficient de partition Octanol-Eau. Cependant, plusieurs études ont été réalisées sur les composés purs (Boddu *et al.*, 2008; Hawari *et al.*, 2015; Monteil-Rivera *et al.*, 2004). Le DNAN et le NTO possèdent un $\log K_{ow}$ entre 1,55 et 1,70 et entre -2,17 et 0,82 à température ambiante (Boddu *et al.*, 2008; Hawari *et al.*, 2015; Shukla *et al.*, 2017; Sokkalingam *et al.*, 2010; Viswanath *et al.*, 2018). Quant au HMX, il possède un $\log K_{ow}$ de 0,165 (Monteil-Rivera *et al.*, 2004). Les composés purs du PAX-48 sont ainsi considérés comme des molécules ayant un K_{ow} faible, donc souvent associés à l'eau.

2.1.4 Processus d'atténuation naturelle

L'atténuation naturelle réfère aux processus naturels permettant la réduction de la masse, de la toxicité, du volume, de la mobilité ou de la concentration des contaminants retrouvés dans les sols et les eaux. Ces processus se divisent en trois catégories : processus physiques, chimiques et biologiques. Ils comprennent la biodégradation, la dispersion, la dilution, la sorption, la volatilisation, la stabilisation chimique et biologique et les transformations chimiques (Pope & Jones, 1999). Les processus de dégradation des contaminants sont les plus pertinents à long terme, car ceux-ci permettent une réduction de la masse totale du contaminant (USEPA, 1999). Plus spécifiquement, les explosifs sont sujets aux transformations, à l'immobilisation et à la

biodégradation (Pennington *et al.*, 2001). Puisque les contaminants se retrouvent près de la surface du sol (Kalderis *et al.*, 2011; Thiboutot *et al.*, 2012), les conditions environnementales ne sont pas favorables pour les processus de biodégradation anaérobie et de réduction, alors ceux-ci ne sont pas à l'étude. Les processus d'atténuation naturelle ciblés dans cette étude sont les suivants : biodégradation aérobie, hydrolyse alcaline, photodégradation, dissolution et adsorption. De plus, divers paramètres physico-chimiques facilitant la compréhension du comportement environnemental ont été ciblés, tels que le coefficient de partition Octanol-Eau et la solubilité. La Figure 2-2 illustre le possible devenir environnemental de la formulation PAX-48 par un modèle conceptuel inspiré de Lapointe *et al.* (2017) et Pichtel (2012). Le devenir environnemental de la formulation PAX-48 dépend du cycle de l'eau. En effet, la dissolution par précipitation permet l'infiltration du PAX-48 dans les eaux souterraines. En s'écoulant, la formulation d'explosifs est sujette à l'adsorption. Lorsqu'elle se retrouve dans les eaux souterraines, elle peut se faire dégrader par les microbes indigènes ainsi que par hydrolyse alcaline. Cependant, lorsqu'elle n'est pas dissoute par précipitation, la formulation peut se subir des phytotransformations par les plantes présentes à la surface du sol ou également subir de la photodégradation. Le PAX-48 peut également être mobilisé par ruissellement jusqu'à l'eau de surface. Lorsque présent dans l'eau de surface, le PAX-48 peut subir de la photodégradation aqueuse. Ces divers processus, outre la phytotransformation, seront abordés dans cette revue de littérature.

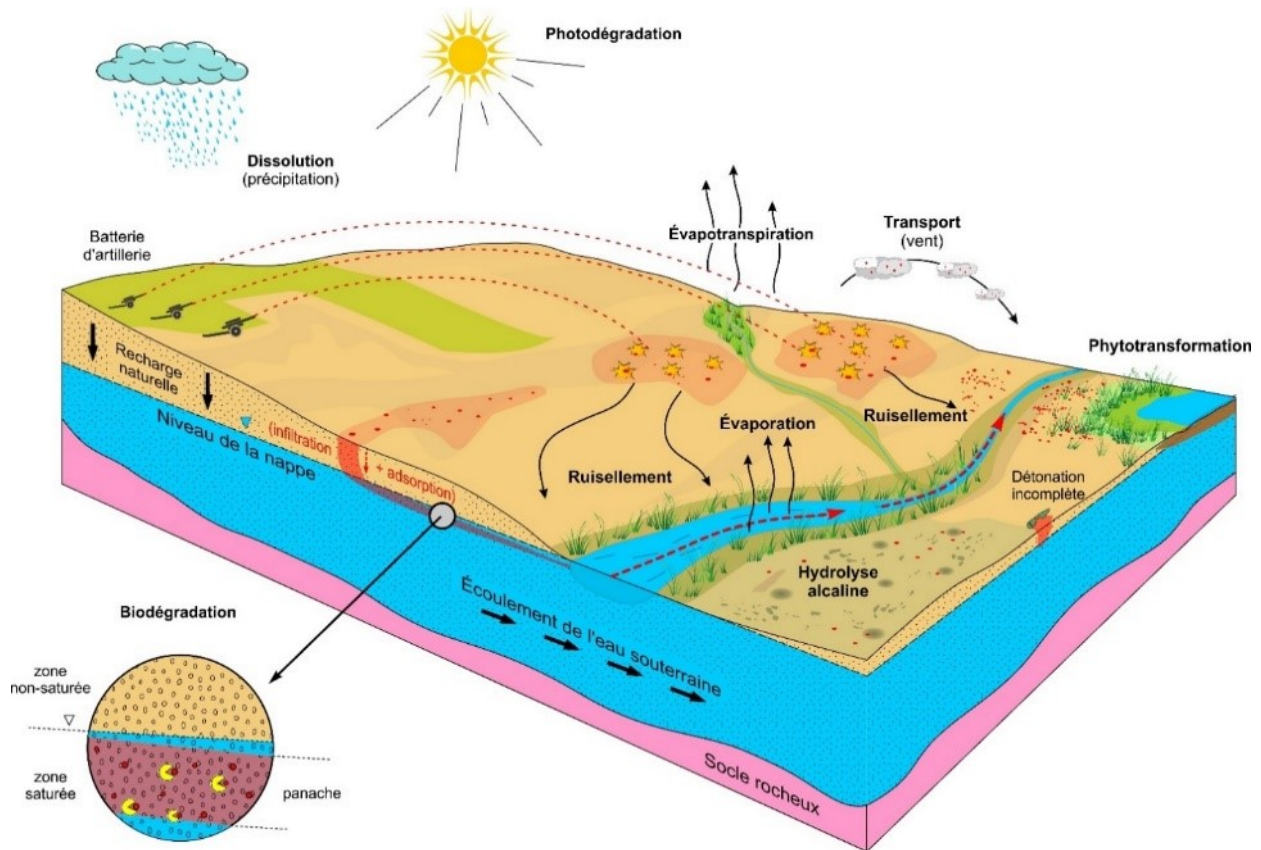


Figure 2-2: Modèle conceptuel illustrant le possible devenir environnemental du PAX-48 (Lapointe et al., 2017; Pichtel, 2012)

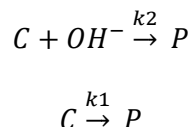
2.1.5 Hydrolyse alcaline

L'hydrolyse est l'addition d'une molécule d'eau à un composé organique résultant à une rupture d'une liaison covalente du composé. Cette réaction provoque le scindement du composé organique en deux molécules. Lorsque ceci survient, la molécule cible gagne un proton (H^+) et l'autre gagne un ion hydroxyde (OH^-). Cette réaction se caractérise comme étant de premier ordre. La vitesse de réaction est dépendante de la température de par l'équation d'Arrhenius (Équation 7). Aux températures typiques des eaux souterraines et de surface, l'hydrolyse est cinétiquement lente. Toutefois, à un pH élevé (surplus OH^-), la réaction s'effectue avec un ion hydroxyde menant au nom d'hydrolyse alcaline. Une réaction d'hydrolyse acide à un pH faible peut également être observée. Ce type d'hydrolyse est catalysé par l'excès de protons.

L'hydrolyse alcaline est dépendante des concentrations du composé à dégrader, de la concentration en OH^- et de la température, ce qui fait d'elle une réaction de second ordre.

Cependant, en milieu fortement alcalin, la concentration d'OH⁻ peut être considérée comme constante, permettant de traiter la réaction comme étant de pseudo premier ordre.

La réaction ci-dessous schématise une hydrolyse alcaline d'un composé C :



Où k_2 est la constante de second ordre, k_1 la constante de pseudo premier ordre et P le/les produits résultants de l'hydrolyse alcaline.

Pour calculer la constante de pseudo premier ordre (k_1), la formule suivante est utilisée :

$$C_x = C_0 e^{-k_1 t_x}; \ln \frac{C_x}{C_0} = -k_1 t_x \quad \text{Équation 5}$$

Où C_x est la concentration au temps x , C_0 la concentration initiale, e la constante de Néper (2,718), k_1 la constante de dégradation de pseudo premier ordre, \ln le logarithme népérien et t_x le temps x . k_1 représente la pente du graphique de $\ln(C_x/C_0)$ en fonction du temps.

À partir de la constante k_1 , il est possible d'estimer le temps de demi-vie ($t_{1/2}$) du composé à dégrader, qui représente le temps nécessaire pour que la concentration initiale diminue de moitié :

$$t_{1/2} = \ln(2) / k_1 \quad \text{Équation 6}$$

Afin de déterminer la constante de second ordre (k_2), la constante de pseudo premier ordre (k_1) est divisée par la concentration en OH⁻.

Après la détermination de la constante k_2 à plusieurs températures, il est possible de calculer les paramètres de l'équation d'Arrhénius. Ceux-ci permettront d'estimer la constante k_2 à n'importe quelle température à partir de la régression linéaire de $\ln(k_2)$ en fonction de $1/T$:

$$\ln k_2 = \ln A + \frac{-E}{RT} = \left(\frac{-E}{R}\right) \times \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad \text{Équation 7}$$

Où k_2 est la constante de second ordre, A la constante d'Arrhenius ou facteur préexponentiel, E l'énergie d'activation de l'hydrolyse alcaline (kJ/mol), R la constante des gaz parfaits (8,314 kJ/mol·K), \ln le logarithme népérien et T la température (K). La pente est représentée par $(-E/R)$ et l'ordonnée à l'origine par $\ln A$.

Dans le cas de formulations d'énergétiques, aucune étude n'est disponible sur leur dégradation en conditions alcalines. Pour déterminer la constante de dégradation par hydrolyse alcaline du

PAX-48, les constantes de dégradation de chaque composé sont préalablement calculées et répertoriées selon leur proportion dans le mélange.

Pour ce qui est du NTO, l'hydrolyse de celui-ci est peu connue (Pace *et al.*, 1995). Selon la littérature disponible, le NTO ne se dégrade pas significativement en milieu alcalin (Koutsospyros *et al.*, 2012; Le Campion *et al.*, 1999a; Pace *et al.*, 1995). Puisque la littérature disponible est moindre sur ce sujet, les résultats obtenus permettront d'infirmer ou confirmer que l'hydrolyse du NTO est négligeable comme processus d'atténuation naturelle.

Quant au DNAN, l'hydrolyse alcaline de celui-ci a été fortement investiguée (Hill *et al.*, 2012; Salter-Blanc *et al.*, 2013; Sviatenko *et al.*, 2014; Ulrich *et al.*, 2018). Cependant, ces études sont réalisées à des pH plus élevés que dans l'étude actuelle. Les résultats obtenus lors de l'étude seront comparés avec les résultats déjà présents dans la littérature afin d'évaluer l'influence des composés dans la formulation par rapport aux composés purs et l'influence du pH sur la cinétique de l'hydrolyse alcaline.

Pour le HMX, l'hydrolyse de celui-ci est très connue de la littérature (Balakrishnan *et al.*, 2003; Heilmann *et al.*, 1994; Heilmann *et al.*, 1996; Makarov *et al.*, 2009; Sviatenko *et al.*, 2016). Il est démontré que le HMX est sensible à l'hydrolyse alcaline à des pH élevés. Toutefois, aucune étude n'a été effectuée à des pH faiblement alcalins. Les résultats obtenus lors de notre étude seront comparés avec les résultats de la littérature scientifique pour évaluer l'influence des composés dans la formulation par rapport aux composés purs et l'influence du pH sur la cinétique de l'hydrolyse alcaline.

2.1.6 Dissolution

La dissolution est définie comme étant le processus d'un soluté (composé) à se dissoudre dans un liquide (solvant), ce qui résulte à une solution. Pour ce qui est de la solubilité, elle est définie comme étant une capacité et non un processus. Le processus de dissolution est caractérisé à partir du taux de dissolution. Ce taux permet de donner une idée quant à la mobilisation d'un composé dans les eaux. Un taux de dissolution élevé signifie que le composé se retrouvera plus rapidement dans l'eau, ce qui augmente considérablement sa mobilisation. Cette mobilisation peut être considérée comme une voie d'entrée dans les sols.

Le taux de dissolution par gouttes représente la masse (M_D , en mg) d'un composé perdue en fonction du de la hauteur de pluie (P , en mm) qui est directement en contact avec le cylindre :

$$\text{Taux de dissolution } \left(\frac{mg}{mm}\right) = \frac{M_D}{P} \quad \text{Équation 8}$$

Où M_D représente la masse dissoute (mg) et est obtenue par la concentration (mg/L) et le volume d'eau récupéré dans la bouteille (V_{eau}) (L). P représente la précipitation totale (mm) qui est directement en contact avec le cylindre de composé qui est défini par le volume d'eau récupéré dans la bouteille (V_{eau}) (L), divisée par la densité de l'eau (mg/mm^3) à température donnée et ensuite divisée par la surface du cylindre (A_0):

$$P \text{ (mm)} = \frac{V_{eau}}{A_0} \quad \text{Équation 9}$$

Lorsque les cylindres sont placés à plat sur un verre fritté, la surface du bas peut être négligée lors de l'évaluation de la surface totale exposée à la pluie (A_0). Seulement la surface du dessus est considérée et est calculée par πr^2 où r représente le rayon du cylindre.

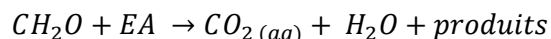
Dans le cas d'énergétiques, quelques études sont disponibles sur leur taux de dissolution (Lynch *et al.*, 2002a; Monteil-Rivera *et al.*, 2010; Phelan *et al.*, 2002), dont plusieurs sur la dissolution par gouttes (Monteil-Rivera *et al.*, 2010; Taylor *et al.*, 2015a; Taylor *et al.*, 2009; Taylor *et al.*, 2015b). Ces études démontrent que la plupart des matériaux énergétiques possèdent des taux de dissolution faibles. Pour une formulation d'énergétiques, il est démontré par ces études que la dissolution suit les solubilités des composantes présentes.

Une étude sur les matériaux énergétiques récemment publiée démontre un lien étroit entre la propriété de mouillabilité et le taux d'élution (Lapointe *et al.*, 2016). Dans cette étude, les scientifiques ont conclu que le taux d'élution d'un explosif diminue lorsque son angle de contact augmente (hydrophobicité accrue). Ceci concorde bien avec le caractère hydrophobe ou hydrophile de certains matériaux énergétiques.

2.1.7 Biodégradation

La biodégradation est définie comme étant le processus de décomposition de matières organiques fait par des bactéries, champignons, ou algues. C'est un processus très utilisé dans le domaine de la bioremédiation. Ce processus survient naturellement lorsque les organismes peuvent utiliser le contaminant comme source de croissance et de reproduction. Les contaminants organiques fournissent une source de carbone nécessaire au développement cellulaire et sont une source d'électrons, permettant aux organismes d'obtenir de l'énergie pour leur développement. Les microorganismes gagnent de l'énergie à partir de réactions d'oxydoréductions permettant de briser les liens chimiques des composés et de transférer des électrons. En microbiologie, l'oxydant d'une réaction d'oxydoréduction est désigné comme

l'accepteur d'électrons (EA) et le réducteur comme donneur d'électrons. La réaction ci-dessous schématise l'oxydation des composés organiques (CH₂O) par biodégradation :



Dans le cas d'une respiration aérobie, l'accepteur d'électrons est l'oxygène moléculaire (O₂). Il permet d'oxyder une partie du carbone du contaminant pour le transformer en CO₂ et pour permettre de produire de la masse cellulaire. Dans le processus, l'oxygène est réduit et produit de l'eau.

Dans le cas d'une respiration anaérobie, l'accepteur d'électrons est souvent le nitrate (NO₃⁻), le sulfate (SO₄²⁻) et/ou le fer (Fe³⁺). Les sous-produits générés de l'oxydoréduction dépendent de l'accepteur d'électrons, mais sont généralement le méthane, l'azote (N₂) et/ou le sulfure d'hydrogène (H₂S).

Il est important de mentionner que dans certains cas, le microorganisme transforme le contaminant sans tout de même être bénéfique pour sa survie. En effet, les réactions de co-métabolisme peuvent survenir lorsque le contaminant est décomposé par des enzymes produits lors de réactions métaboliques. De plus, certains contaminants ne peuvent pas être dégradés, dû aux conditions environnementales non optimales, à leurs concentrations faibles et/ou à l'absence de microorganismes aptes à les dégrader. Ceci peut être causé par le manque de mécanismes cellulaires internes pour réguler les réactions de dégradation ou bien par la toxicité du contaminant envers la population microbienne. Aussi, la présence de protozoaires peut influencer la croissance de la population microbienne, car ce sont des prédateurs naturels pour les bactéries. Cependant, leur décompte peut signaler la présence d'une population microbienne grandissante. Également, certains contaminants transformés biologiquement peuvent être plus toxiques que leur prédécesseur. Il est ainsi nécessaire d'identifier les produits de dégradation pour éviter une toxicité grandissante du milieu.

La dégradation microbienne des matériaux énergétiques est fortement étudiée depuis plusieurs années. Plusieurs études démontrent que les microorganismes contenus dans les sols et les eaux peuvent dégrader les explosifs communs (Singh, 2013). Dans le cas de formulations d'énergétiques, quelques études sur la biodégradation aérobie et anaérobie ont été publiées (Indest *et al.*, 2017; Richard & Weidhaas, 2014a). Il serait intéressant de comparer les résultats obtenus des formulations étudiées (IMX-101 et IMX-104) avec la formulation PAX-48 pour comparer leur capacité à être biodégradé en milieu aérobie. La présente étude est conduite en

milieu aérobie pour être représentative du premier mètre de sol et s'intéresse à la capacité de biodégradation des sols provenant de la base militaire de Valcartier.

Pour ce qui est du NTO, la littérature disponible démontre qu'il est biodégradable en condition aérobie et/ou anaérobie. (Krzmarzick *et al.*, 2015; Madeira *et al.*, 2017; Richard & Weidhaas, 2014a) Il est démontré que le NTO peut se dégrader dans les sols, composts et boues. Il est également démontré que la biodégradation anaérobie est plus efficace. Selon Richard and Weidhaas (2014a), le NTO n'est pas considéré comme une source primaire d'azote lorsque celui-ci est dans une formulation.

Quant au DNAN, plusieurs études ont été réalisées sur sa biodégradation. (Fida *et al.*, 2014; Olivares *et al.*, 2013; Perreault *et al.*, 2012; Richard & Weidhaas, 2014a). Ces études démontrent que le DNAN est biodégradable en conditions aérobie et anaérobie. Plusieurs sous-produits ont été identifiés, mais ceux-ci sont très variables d'une étude à l'autre. Cela implique que les sous-produits sont dépendants de la souche microbienne utilisée pour la biodégradation.

En ce qui concerne le HMX, sa capacité à être biodégradé a été longuement étudiée. (Chatterjee *et al.*, 2017; Crocker *et al.*, 2006; Hawari *et al.*, 2000). La littérature démontre que le HMX est biodégradable en conditions aérobie et anaérobie et par plusieurs souches bactériennes différentes. Plusieurs sous-produits sont identifiés dans la littérature, tels que le méthylènedinitramine (MDNA) et le 4-nitro-2,4-diazabutanal (4-NDAB).

2.1.8 Adsorption

L'adsorption d'un composé sur un sol est définie par le coefficient de partition Sol-Eau, soit le coefficient d'adsorption (K_D). Il est un paramètre physico-chimique important dans les études environnementales sur les sols. Il représente le ratio des concentrations d'un composé (soluté) dans un mélange de deux phases immiscibles à l'équilibre, soit l'eau et un sol. Il permet d'obtenir une idée sur la distribution d'un composé entre le sol et l'eau (Dorman *et al.*, 2014). Théoriquement, l'adsorption sur les sols est majoritairement causée par la présence de matière organique, et donc de carbone organique. Il est ainsi possible d'estimer le K_D à partir de la fraction de carbone organique contenu dans le sol et du coefficient de partition Carbone organique - Eau :

$$K_D = K_{oc} \times f_{oc} \quad \text{Équation 10}$$

Où K_{oc} représente le coefficient de partition Carbone organique - Eau et f_{oc} la fraction de carbone organique contenu dans le sol (%).

Tout comme le K_{ow} , le K_D est calculé à partir des concentrations du composé cible dans la phase organique (ici le sol) et dans la phase aqueuse pour ensuite déterminer un ratio comme suit :

$$\log K_D = \log \left(\frac{[Contaminant]_{sol}}{[Contaminant]_{eau}} \right) \quad \text{Équation 11}$$

La détermination du K_D se fait souvent par l'interprétation des isothermes d'adsorption de Langmuir ou Freundlich. L'isotherme de Freundlich se calcule comme suit :

$$x/m = S = K_f C^{1/n} \quad \text{Équation 12}$$

Où x représente la masse de contaminant adsorbé par le sol (mg), m représente la masse de sol (g), S représente la teneur en contaminant dans le sol (mg/g), K_f la constante d'adsorption de Freundlich ($\text{mg}^{(1-1/n)}\text{L}^{1/n}/\text{g}$), C la concentration du contaminant en solution (mg/L) et 1/n une constante empirique indiquant l'affinité du composé pour le sol. Pour l'isotherme de Langmuir, il se calcule :

$$x/m = S = \frac{K_L M C}{1 + K_L C} \quad \text{Équation 13}$$

Où x représente la masse de contaminant adsorbé par le sol (mg), m représente la masse de sol (g), S représente la teneur en contaminant dans le sol (mg/g), K_L la constante d'adsorption de Langmuir (L/mg), C la concentration du contaminant en solution (mg/L) et M le maximum d'adsorption possible (mg/g).

Le coefficient d'adsorption K_D est un paramètre important pour estimer le facteur de retard R d'un composé dans les eaux souterraines ou interstitielles d'un sol :

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_D}{\phi} \quad \text{Équation 14}$$

Où ρ_b représente la masse volumique sèche du milieu poreux, K_D le coefficient d'adsorption et ϕ la porosité du sol.

Le facteur de retard R d'un contaminant peut également être calculé avec des essais en colonne et avec un traceur, tel que le bromure ou le perchlorate (Jardine *et al.*, 1993; Motzer, 2001) qui est non adsorbé ou non dégradé. Le traceur, ayant un facteur de retard de 1, se déplacera à la même vitesse que l'eau dans la colonne, tandis que le contaminant sera retardé dans le sol ($R > 1$). En comparant la vitesse de l'eau (v_{eau}) par rapport à la vitesse du contaminant ($v_{contaminant}$) il est possible de déterminer le facteur de retard par :

$$R = \frac{v_{contaminant}}{v_{eau}} \quad \text{Équation 15}$$

Un composé ayant un coefficient d'adsorption K_D élevé sera moins mobile dans un sol dû à un facteur de retard R élevé et sera ainsi moins alarmant pour la qualité des eaux souterraines. Le retard observé est souvent attribué à la sorption d'un soluté réactif par adsorption sur des surfaces (matière organique, oxydes de Fe/Mn, argiles, etc.) ou la sorption dans un substrat (Banzhaf & Hebig, 2016).

Dans le cas de formulations d'énergétiques, aucune étude sur le coefficient d'adsorption n'a été publiée. Il est ainsi intéressant d'évaluer l'effet d'un mélange sur la capacité d'adsorption sur un sol.

Pour le NTO, le coefficient d'adsorption est documenté (Linker *et al.*, 2015; Mark *et al.*, 2016; Mark *et al.*, 2017). Selon la littérature disponible, le NTO ne s'adsorbe pas significativement sur les sols, avec un K_D compris entre 0,02 et 0,51 L kg⁻¹ (Mark *et al.*, 2016). Son adsorption est principalement affectée par la présence de matière organique (MO). Il serait intéressant de comparer les résultats du NTO dans un mélange avec les résultats récemment publiés pour le NTO pur.

Quant au DNAN, quelques études sur son coefficient d'adsorption ont été réalisées (Arthur *et al.*, 2017; Hawari *et al.*, 2015). Son coefficient d'adsorption se situe dans la gamme de 0,5 à 9,1 L kg⁻¹. Ce grand écart provient de la différence des sols utilisés dans les deux études. Cela démontre un comportement inconstant du DNAN. Il est proposé que la présence de MO et d'argiles minérales puisse influencer l'adsorption du DNAN sur les sols. De plus, une corrélation entre la capacité d'échange cationique et l'adsorption du DNAN est perceptible. Il serait intéressant de comparer les résultats obtenus lors des essais avec les deux sols disponibles aux résultats obtenus dans la littérature.

Par rapport au HMX, le coefficient d'adsorption est documenté (Martel *et al.*, 2009; Monteil-Rivera *et al.*, 2004; Pichtel, 2012). Il est compris entre 0 et 18 L kg⁻¹. Ces valeurs varient en fonction du type de sol et de leur composition. Comme les autres énergétiques, il est affecté par la présence de MO.

2.1.9 Photodégradation

La photodégradation de matériaux énergétiques consiste en la dissociation des liaisons au sein des MÉ par l'énergie absorbée provenant de la lumière solaire qui provoque la transformation par clivage, réarrangement, oxydation ou réduction des liaisons. La photodégradabilité des matériaux

énergétiques dépend de leurs caractéristiques d'absorption de photons ainsi que de l'intensité de la lumière et de la longueur d'onde (Mahbub & Nesterenko, 2016).

La réaction de photodégradation (également appelée photolyse) correspond à une réaction de premier ordre sous conditions environnementales. La constante de premier ordre peut être obtenue à partir de:

$$\ln[C_x] = -Kt_x + \ln[C_0] \text{ et } t_{1/2} = \ln(2) / K \quad \text{Équation 16}$$

Où C_x est la concentration du contaminant à temps x , K la constante de premier ordre, t_x le temps, C_0 la concentration initiale du contaminant à t_0 et $t_{1/2}$ le temps de demi-vie.

Par conséquent, la constante de premier ordre de la photodégradation est la pente de la régression linéaire déterminée par un graphique de $\ln(C_x)$ par rapport à t_x . Le temps est exprimé en temps d'ensoleillement en jours. Ces jours ont été calculés à partir des données d'Environnement Canada sur le rayonnement horaire pour la période considérée. Seules les heures où le rayonnement était supérieur à 0 MJ/m² (kWh/m²) ont été prises en compte. L'utilisation d'heures d'ensoleillement au lieu du nombre de jours permet de limiter l'effet des longueurs de jour variables dans l'interprétation des données.

Cependant, puisque ces essais sont conduits sous rayonnement solaire naturel et l'intensité du rayonnement est variable dans le temps, les constantes de photodégradation du pseudo-premier ordre peuvent être présentées en fonction du rayonnement cumulé exprimé en MJ/m² :

$$C_x = C_0 e^{-K'\phi_x} \text{ et } \phi_{1/2} = \ln(2) / K' \quad \text{Équation 17}$$

Où C représente la concentration du contaminant, K' la constante de premier ordre, t le temps, ϕ la radiation, b le log naturel de la concentration initiale du contaminant à t_0 et $\phi_{1/2}$ le temps de demi-vie du contaminant (exprimé en radiation).

La photolyse des matériaux énergétiques peut se produire dans les champs d'entraînement militaires, à la fois dans les états solides et liquides. Elle est considérée comme l'un des principaux processus abiotiques responsables de la transformation des matériaux énergétiques dans les eaux de surface (Glover & Hoffsommer, 1979; Halasz *et al.*, 2018). La plupart des études sur la photodégradabilité des différents constituants du PAX-48 ont été réalisées sur des solutions d'énergétiques pures dans des conditions de laboratoire. Ainsi, la littérature sur la photodégradation des matériaux énergétiques en milieu naturel est moindre. Peu d'études rapportent la photolyse simulée sur des formulations d'énergétiques (Becher *et al.*, 2019; Halasz *et al.*, 2018; Moores *et al.*, 2020a). Une étude de Taylor *et al.* (2017) démontre la

photodégradation du DNAN dans des poudres d'IMX-101, IMX-104 et PAX-21 prélevés lors d'essai de dissolution extérieur. La photodégradation peut se produire dans les eaux de surface, qu'elles soient spontanées ou permanentes, ainsi qu'à la surface du sol.

Pour ce qui est du NTO, peu d'études sont présentes sur sa photolyse (Becher *et al.*, 2019; Dontsova *et al.*, 2014; Moores *et al.*, 2020a). L'étude de Dontsova *et al.* (2014) démontre que le NTO possède un temps de demi-vie de moins de trois jours avec un rayonnement quotidien moyen de 765 W/m² et qu'il est fortement influencé par le pH de la solution, ayant un taux de photodégradation élevé dans des conditions basiques et acides extrêmes. Également, ils ont signalé que le taux de photodégradation du NTO pouvait être presque trois fois plus élevé en présence de matière organique naturelle, mais aucunement influencé par les variations de température. Moores *et al.* (2020a) ont démontré que le NTO possède un temps de demi-vie de 4,4 jours après exposition aux rayonnements solaires (Vickburgs, Mississippi, 32,4°N), ce qui est plus élevé que dans l'étude de Dontsova *et al.*, (2014). Becher *et al.* (2019) ont déterminé que le NTO possède un temps de demi-vie d'au plus 6 jours, lorsqu'exposé aux rayons UV-A (350 nm).

Quant au DNAN, quelques études ont été réalisées sur celui-ci (Dontsova *et al.*, 2014; Hawari *et al.*, 2015; Moores *et al.*, 2020a; Rao *et al.*, 2013). Il possède également une demi-vie de moins de trois jours en milieu aqueux selon la méthodologie de l'étude de Dontsova *et al.* (2014), mais selon l'étude de Rao *et al.* (2013), sa demi-vie est inférieure à un jour avec une irradiation simulant le rayonnement solaire typique. Hawari *et al.* (2015) ont observé cette même dégradation en milieu aqueux en laboratoire avec une irradiation totale de 590 W/m². Ils ont également déterminé un temps de demi-vie semblable à celle de l'étude de Dontsova *et al.* (2014). Dontsova *et al.* (2014) ont aussi observé que les variations de pH et de teneur en matière organique n'influencent pas significativement la vitesse de photodégradation du DNAN, mais que la température affecte effectivement la photodégradation, ce qui est contraire au NTO. Moores *et al.* (2020a) ont démontré que le DNAN possède un temps de demi-vie de 0,83 jour après exposition aux rayonnements solaires (Vickburgs, Mississippi, 32,4°N), ce qui est semblable à l'étude de Rao *et al.* (2013).

Par rapport au HMX, peu d'études ont été réalisées sur celui-ci (Choi *et al.*, 2006; Pouretedal *et al.*, 2009; Spanggard *et al.*, 1983). Spanggard *et al.* (1983) démontre que le HMX n'est pas affecté par la présence de RDX lors de la photodégradation, et que le HMX se photodégrade trois fois moins rapidement que le RDX sous radiations naturelles. Dans l'étude de Choi *et al.* (2006), il est démontré que le HMX se photodégrade plus rapidement que le RDX sous lumière UV. Cette observation est également obtenue par Pouretedal *et al.* (2009).

Le suivi de la photodégradation des MÉ peut également se faire par le suivi de la teneur en azote (N) provenant des nitrates et nitrites produits. Afin de faire ce suivi, le ratio ($R_{MÉ}$) est calculé et est exprimé à l'équation 19. Une augmentation du ratio $R_{MÉ}$ suggère une dégradation plus avancée des MÉ présents en solution.

Le rendement potentiel en N-(NO₂+NO₃) du groupe fonctionnel nitro (-NO₂) est exprimé comme suit :

$$m_{N-(NO_2+NO_3)} = \frac{m_{MÉ}}{M_{MÉ}} * \frac{n_{NO_2(MÉ)}}{n_{MÉ}} * M_N \quad \text{Équation 18}$$

Avec $m_{N-(NO_2+NO_3)}$ la masse d'azote provenant du nitrite (NO₂) et nitrate (NO₃) (mg), $m_{MÉ}$ la masse du MÉ (mg), $M_{MÉ}$ la masse molaire du MÉ (mg/mol), $n_{NO_2 (MÉ)}$ le nombre de moles du groupe fonctionnel nitro (-NO₂) dans le MÉ, $n_{MÉ}$ le nombre de moles de MÉ et M_N la masse molaire de l'azote (mg/mol).

En utilisant ce calcul, la masse maximale de N-(NO₂+NO₃) provenant de la libération des groupements fonctionnels nitro (-NO₂) peut être calculée pour 1 mg de MÉ, ce qui représente environ 0,11 mg pour le NTO, 0,07 mg pour le DNAN et 0,05 mg pour le HMX.

Le ratio ($R_{MÉ}$) N-(NO₂+NO₃) produit par N-(NO₂+NO₃) potentiel produit a été calculé en utilisant:

$$R_{MÉ} = \frac{m_{f N-(NO_2+NO_3)}}{(m_{f MÉ} - m_{i MÉ}) * F_{MÉ}} \quad \text{Équation 19}$$

Avec $R_{MÉ}$ qui représente le ratio de N-(NO₂+NO₃) produit par N-(NO₂+NO₃) potentiellement produit par un composé de MÉ (%), $m_{f N-(NO_2+NO_3)}$ qui représente la masse finale de N-(NO₂+NO₃) (mg N), $m_{f MÉ}$ la masse finale de composé de MÉ (mg), $m_{i MÉ}$ la masse initiale de composé de MÉ (mg) et F_{EM} la production de N-(NO₂+NO₃) à partir de 1 mg de MÉ.

3 MÉTHODOLOGIE

3.1 Analyses chimiques

Le développement de la méthodologie pour les analyses chimiques des matériaux énergétiques dans l'eau ainsi que la réalisation de ces analyses ont été effectués par Richard Lévesque, technicien analytique du groupe de recherche du professeur Richard Martel. Les analyses en nitrate et en nitrite ont été effectuées par le service des laboratoires de l'INRS-ETE.

3.1.1 Analyse des matériaux énergétiques dans l'eau

Tous les échantillons aqueux ont été analysés par chromatographie liquide haute performance (HPLC) en utilisant l'Agilent 1200 équipé d'un dégazeur G1322A, d'une pompe quaternaire G1311A, d'un échantillonneur automatique G1329A et d'un détecteur G1315D à diode UV à 254 et 315 nm. Le protocole analytique pour les analytes PAX-48 (NTO, DNAN et HMX) a été raffiné pour ces analytes. La première méthode analytique était plus sensible, cependant la différence entre les répliqués de NTO était élevée, donc une nouvelle méthode devait être développée. Cette méthode, qui s'avérait concluante initialement, n'était pas assez robuste pour les analyses. Ainsi, une troisième méthode mieux adaptée a été développée. Dans l'ensemble, trois méthodologies distinctes ont été utilisées sur différentes périodes (Tableau 3-1).

Tableau 3-1: Méthodes analytiques utilisées pour l'analyse du PAX-48

Méthode	Période		Hydrolyse alcaline	Solubilité aqueuse	Photodégradation
	De	À			
1	30/08/2017	16/11/2017	HA-5C pH8-1 J0 à HA-25C C10 J14*		WS-D1 à WS-P3C*
2	16/11/2017	11/10/2018	HA-5C pH8-1 J28 à HA-25C C10 J140*	Sy-5C et Sy-20C (HMX et DNAN)*	DNAN à PAX-1LC*
3	16/06/2019	Fin du projet	Reprise d'analyses et complétion des essais		

*Représente les noms d'échantillons

Pour la méthode 1, l'analyse de NTO, DNAN et HMX a été réalisée sur la base de la méthode présentée par Krzmarzick *et al.* (2015). Dans cette méthode, les analytes ont été séparés en utilisant une colonne ThermoScientific Hypercarb™ 100 X 3 mm, 3 µm avec une phase mobile consistant en une rampe de gradient de 0% à 76% d'eau acidifiée avec 0,1% d'acide trifluoroacétique et 100% à 24% d'acétonitrile. Pendant l'analyse, la colonne s'est éluée à 28°C à un débit de 0,8 mL/min. Les limites de détection variaient de 40 à 100 µg/L selon les analytes (Tableau 3-2). Cette méthode a été validée à l'aide du protocole DR-12-VMC du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (Québec, 2015).

La deuxième méthode analytique était également basée sur le protocole présenté par Krzmarzick *et al.* (2015). Dans cette méthode, les analytes ont été séparés séquentiellement en utilisant une colonne ThermoScientific Hypercarb™ 100 X 3 mm, 3 µm. La séparation de NTO impliquait une phase mobile isocratique composée de 85% d'eau acidifiée avec 0,1% d'acide trifluoroacétique et 15% d'acétonitrile qualité HPLC gradient tandis que la séparation de DNAN et HMX impliquait une phase mobile isocratique constituée de 32% d'eau acidifiée avec 0,1% de trifluoroacétique acide et 68% d'acétonitrile qualité HPLC gradient. L'élution de la colonne est à 28°C et avec un débit de 0,8 mL/min. Les limites de détection variaient de 20 à 90 µg/L en fonction des analytes (Tableau 3-2).

La troisième méthode analytique est une méthode entièrement développée en laboratoire par Richard Lévesque. Les analytes ont été séparés séquentiellement en utilisant une colonne ThermoScientific Hypercarb™ 100 X 3 mm, avec taille des particules 3 µm. Puisque cette méthode n'est pas encore publiée dans la littérature, seulement les limites de détection et de quantification sont disponibles pour ce mémoire (Tableau 3-2).

Tableau 3-2: Limites de détection (LD) et quantification (LQ) de chaque analyte en fonction de la méthode analytique utilisée

	Méthode 1		Méthode 2		Méthode 3	
	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ
	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)
HMX	100	330	90	100	20	50
NTO	40	130	20	80	20	50
DNAN	70	220	80	280	100	200

Les étalons obtenus d'Accustandard ont été utilisés pour les étapes d'étalonnage des trois méthodes. Afin d'assurer la fiabilité de la méthodologie, le programme d'assurance qualité/contrôle qualité (QA/QC) comprenait une matrice d'échantillons fortifiés (MEF), des contrôles d'étalonnage (CE), un blanc analytique et un duplicata d'analyse. Les critères utilisés pour valider les concentrations mesurées sont présentés au Tableau 3-3.

Tableau 3-3: Critères QA/QC utilisés à l'INRS durant le développement des méthodes analytiques pour le NTO, DNAN et HMX

QA/QC	Unités	Intervalle d'acceptabilité
MEF	Récupération (%)	90 - 110
CE	Récupération (%)	95 - 105
CE (NTO)	Récupération (%)	90 - 110
Blanc analytique	mg/L	< Limite de détection (LD)
Duplicata	Pourcentage d'erreur (%)	± 5

3.1.2 Analyse du nitrate et nitrite dans l'eau

Les échantillons aqueux ont été analysés à l'aide d'un système de chromatographie ionique à haute pression (HPIC) Thermo Scientific Dionex équipé d'un échantillonneur automatique AS-AP réglé à 4°C, un supprimeur réglé à 29 mA, un détecteur VWD réglé à 210 nm (nitrate) et un détecteur de conductivité. Le volume d'injection utilisé pour analyse était de 25 µL. La séparation des analytes a été effectuée en utilisant une colonne de garde IonPac AG11-HC de 2 pm de 2 mm x 50 mm et une IonPac AS11-HC2 de 4 pm de 2 mm x 250 mm avec du KOH 30 mM à un débit constant de 0,38 mL/min et une température constante de 30°C. La limite de détection variait entre 0,003 mg/L et 0,005 mg/L.

Tous les échantillons analysés pour la teneur en nitrate et en nitrite contenaient également des concentrations variables de matériaux énergétiques. Bordeleau *et al.* (2012b) ont observé que la présence de RDX et de nitroglycérine dans les échantillons d'eau provoquait une surestimation des concentrations de nitrite et de nitrate lors de l'utilisation de la chromatographie ionique et de la colorimétrie automatisée. Par conséquent, les teneurs en nitrite et en nitrate présentées pourraient également être surestimées et d'autres recherches devraient se concentrer sur la quantification de la surestimation de la teneur en nitrate et nitrite dans les échantillons contenant des analytes de la formulation PAX-48.

3.2 Solubilité aqueuse

Les essais de solubilité ont été réalisés au complexe expérimental du centre RDDC-Valcartier et ce à trois températures, 5, 20 et 40°C. Ils ont été conduits dans des bouteilles ambrées à large goulot de 1,25L coiffées de bouchons PE/PTFE (Cole Parmer, Model RK-34800). Chaque bouteille a été autoclavée avant son utilisation. Un volume de 0,9L d'eau ultra-pure a été ajouté dans chaque bouteille. Une première série de bouteilles a été équilibrée à une température de 5°C dans un réfrigérateur et une deuxième série de bouteilles dans une chambre climatique à 20°C et les températures ont été enregistrées en continu avec des thermistances (Leveloggers Model 2001 LT F30/M10 de Solinst avec une précision $\pm 0,1^\circ\text{C}$). Même étant ambrées, les bouteilles ont été protégées de la lumière afin de prévenir la photodégradation. Un cylindre de 30-45g de PAX-48 a été ajouté dans chaque bouteille pour s'assurer d'une masse ajoutée équivalente à deux fois la solubilité maximale du composé le plus soluble (NTO). Les bouteilles ont été agitées à 100 rpm avec une plaque agitatrice (Figure 3-1) et installées de manière à empêcher les chocs inter-bouteilles. Un volume de 1 mL de solution a été prélevé pour fin d'analyse à plusieurs temps différents. Les échantillons ont été filtrés sur des filtres 0,45 μm pour éviter l'échantillonnage de microparticules de PAX-48 et certains échantillons ont été dilués dans de l'eau ultra-pure en vue de stockage.

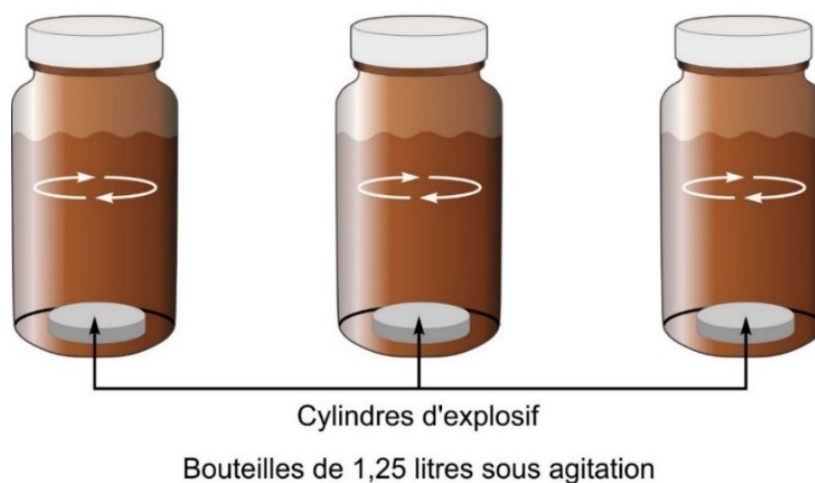


Figure 3-1: Schéma du montage des essais de solubilité

Ces expériences ont cependant été arrêtées après plus de 70 jours, car la dissolution était très lente. Ceci est possiblement causé par le moulage des cylindres d'explosifs, emprisonnant les MÉ dans la matrice de DNAN et ralentissant ainsi la dissolution des MÉ présents. L'expérience a donc été poursuivie dans des bains ultra-sons, disposés soit dans une chambre froide à 5°C

(Figure 3-2), soit relié à un bain thermostaté 20°C (Figure 3-3), jusqu'à ce que la solubilité maximale soit atteinte pour chaque composant du PAX-48.



Figure 3-2: Bain ultra-son installé dans une chambre thermostaté à 5°C.



Figure 3-3: Bain ultra-son relié à un bain thermostaté pour les essais à 20 et 40°C (De l'huile minérale a été utilisée en remplacement à l'eau à 40°C afin d'éviter l'assèchement du bain thermostaté)

Après la prise d'échantillon, certains ont été dilués dans de l'eau ultrapure en vue du stockage et de l'analyse par HPLC. Pour l'analyse du HMX, l'échantillon prélevé est dilué par un facteur 10, pour l'analyse du DNAN par 200 tandis que pour le NTO par 4000. Ces dilutions sont réalisées pour permettre aux analytes de se retrouver dans la gamme de linéarité de la courbe d'étalonnage.

Les essais à une température de 40°C ont été directement réalisés dans un bain ultra-son relié à un bain thermostaté rempli d'huile à moteur pour éviter l'évaporation de l'eau du bain thermostaté.

Un volume de 0,5L d'eau ultra-pure a été ajouté dans chaque bouteille contenant le cylindre de 30-45g de PAX-48. Un volume d'eau moindre a été utilisé lors de ces essais pour s'assurer que la solubilité maximale du NTO soit atteinte. L'échantillonnage a été effectué sur un intervalle de temps connu.

3.3 Coefficient de partition Octanol-Eau

Les essais de coefficient de partition Octanol-Eau du PAX-48 ont été réalisés à l'aide de tubes à centrifugation en verre de 15 mL avec bouchons revêtus de PTFE/Caoutchouc (DWK Life Sciences Kimble™) à température ambiante et en triplicata. Ces tubes ont été mis dans des bouteilles adaptées (Figure 3-4) afin de les placer dans l'agitateur mécanique (Figure 3-5).

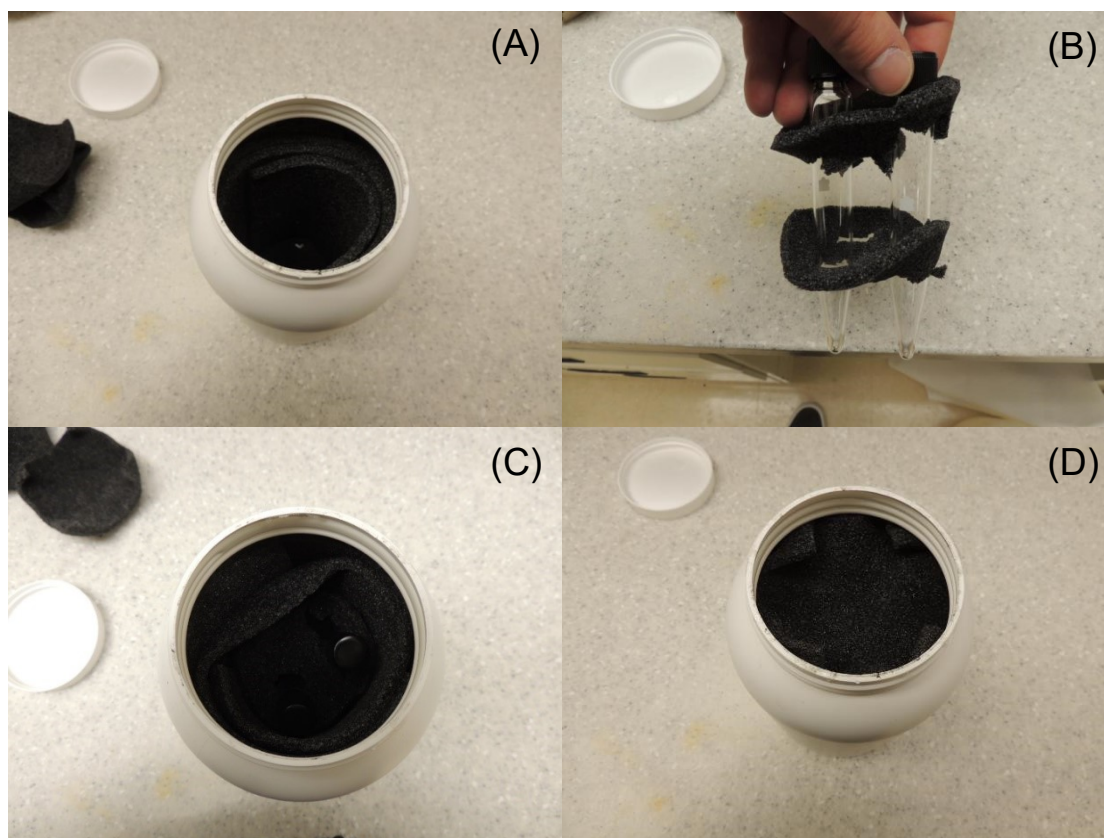


Figure 3-4: Conception des bouteilles de support pour l'agitateur mécanique (A) Bouteille avec deux couches de styromousse à l'intérieur; (B) Styromousse perforée pour supporter quatre tubes à centrifuge; (C) Bouteille munie du support à tubes à centrifuge; (D) Bouteille couverte par deux couches de styromousse afin d'éviter le bris des tubes.



Figure 3-5: Agitateur mécanique utilisé pour les essais de partition (certifié ASTM).

Un volume de 2 mL de solution de PAX-48 à 20 mg/L (concentration exacte connue) a été ajouté à un volume de 1-2 mL d'eau saturée en octanol et à un volume de 2-3 mL d'octanol saturé en eau (Tableau 3-4).

Tableau 3-4: Préparation des essais de K_{ow}

	Volume solution PAX-48 (mL)	Eau (mL)	Octanol (mL)
Essai 1	2	2	2
Essai 2	2	1,5	2,5
Essai 3	2	1	3

Ces tubes ont été fixés dans des bouteilles adaptées et la solution équilibrée en agitant au moyen d'un agitateur mécanique sur 4 périodes de 10 minutes espacées d'un intervalle de 10 minutes. Après l'équilibration, les bouteilles ont été centrifugées à environ 1170 G afin de permettre la séparation des phases immiscibles. Un volume de 1 mL de chaque phase est ensuite prélevé avec une seringue afin d'éviter le mélange des phases. Les échantillons aqueux ont été analysés par HPLC pour leur contenu en MÉ. Les essais sont également effectués sur les composés purs, soit le NTO (20 mg/L), DNAN (20 mg/L) et HMX (5 mg/L) pour évaluer l'influence d'un mélange sur l'interaction avec l'octanol. Pour compléter cette étude, des expériences sur des solutions de

NTO et PAX-48 acidifiées ($\text{pH} \approx 2,2$) ou neutre ($\text{pH} \approx 7$) ont été réalisées pour déterminer l'influence du pH sur la partition du NTO.

3.4 Hydrolyse alcaline

3.4.1 Préparation des expériences

Des expériences d'hydrolyse alcaline ont été réalisées dans des bouteilles ambrées de 1L coiffées de bouchon de polyéthylène (PE). Chaque bouteille a été préalablement autoclavée avant son utilisation. Dans chaque bouteille est ajouté 16 mg de PAX-48 en poudre à 600 mL d'eau ultra-pure. Les bouteilles ont ensuite été secouées à la main et mises dans un bain à ultrasons pendant 3 jours. Après dissolution, les bouteilles ont été remplies jusqu'à 0,9L avec de l'eau ultra-pure, une solution tampon ou une solution de NaOH pour obtenir une concentration finale d'environ 17,8 mg/L de PAX-48. 18 bouteilles ont été tamponnées avec des tampons d'acide borique de pH 8, 9 et 10, tandis que 6 bouteilles ont été utilisées comme témoins; 3 d'entre elles sans tampon ni base et 3 autres contenant du NaOH pour atteindre un pH de 10. Les bouteilles ont été équilibrées à différentes températures dans une glacière de 51L reliée à un bain refroidissant (VWR circulateur réfrigéré modèle 1150S : essais à 15°C), un réfrigérateur (Midea modèle 299-5786-0 : essais à 5°C) ou un incubateur (Barnstead Lab-line : essais à 25°C). Pour les essais à 15°C, une glacière a été percée à deux endroits pour permettre l'introduction de tubes flexibles (diamètre 3/8 pouce) en plastique à une bobine de tuyau de cuivre (diamètre 1/2 pouce) servant de caloporteur à l'intérieur de la glacière (Figure 3-6).



Figure 3-6: Système de contrôle de la température à 15°C dans une glacière reliée au bain refroidissant.

3.4.2 Déroulement des expériences

Les expériences ont été conduites pendant 270 jours, et l'hydrolyse alcaline évaluée aux jours 0, 1, 2, 3, 4, 7, 14, 28, 50, 90, 140, 200 et 270 avec des duplicatas aux jours 28 et 140. La température a été enregistrée en continu avec des thermistances (Leveloggers Model 2001 LT F30/M10 de Solinst avec une précision $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$). Le pH a été suivi par des prélèvements de 4 mL de solution dans un intervalle de temps spécifique (à 0, 14, 28, 90, 140, 200 et 270 jours). Pour réaliser le suivi des concentrations en MÉ, un volume de 3 mL a été prélevé dans un flacon de 15 mL (Sarstedt, polypropylène). La solution a ensuite été "quenchée" avec 50 μL de HCl (0,375 M) afin d'inhiber la réaction d'hydrolyse alcaline. Un volume de 1 mL a été prélevé pour l'analyse par HPLC des MÉ et 2 mL ont été prélevés pour l'analyse par chromatographie ionique du nitrate et nitrite. Tous les échantillons ont été congelés en vue d'analyse future.

3.5 Dissolution du PAX-48 aux gouttes à gouttes

3.5.1 Préparation des expériences

Les essais de dissolution par gouttes d'eau sur des échantillons de PAX-48 ont été réalisés dans un montage protégé de la lumière (Figure 3-7). Le montage comprend une pompe à seringue (Harvard Apparatus Model 22 Multi-seringue) permettant de faire égoutter de l'eau sur les cylindres de PAX-48, des Büchner de filtration (verre fritté dans un entonnoir) avec un rayon de 1 cm et une bouteille en verre ambré de 60 mL pour recueillir l'eau (Figure 3-8). Le montage est couvert par un sac plastique noir afin d'éviter la photodégradation des cylindres de PAX-48.



Figure 3-7: Montage des essais de dissolution par gouttes adapté sur une table.

Un cylindre d'environ 100 mg de PAX-48 a été déposé au centre de la surface frittée de chaque Büchner de filtration. Le débit de la pompe à seringue a été ajusté à 15 mL/jour (0,625 mL/h) correspondant à une précipitation annuelle d'environ 100000 mm/an directement en contact avec le cylindre. Ce taux représente 100 fois les précipitations annuelles (de la province de Québec) pour réduire la durée de l'essai. L'eau utilisée dans ces tests était de l'eau de pluie préalablement récoltée dans la ville de Québec. La température a été suivie et était en moyenne de $21,3 \pm 0,4^{\circ}\text{C}$ tout au long des expériences.

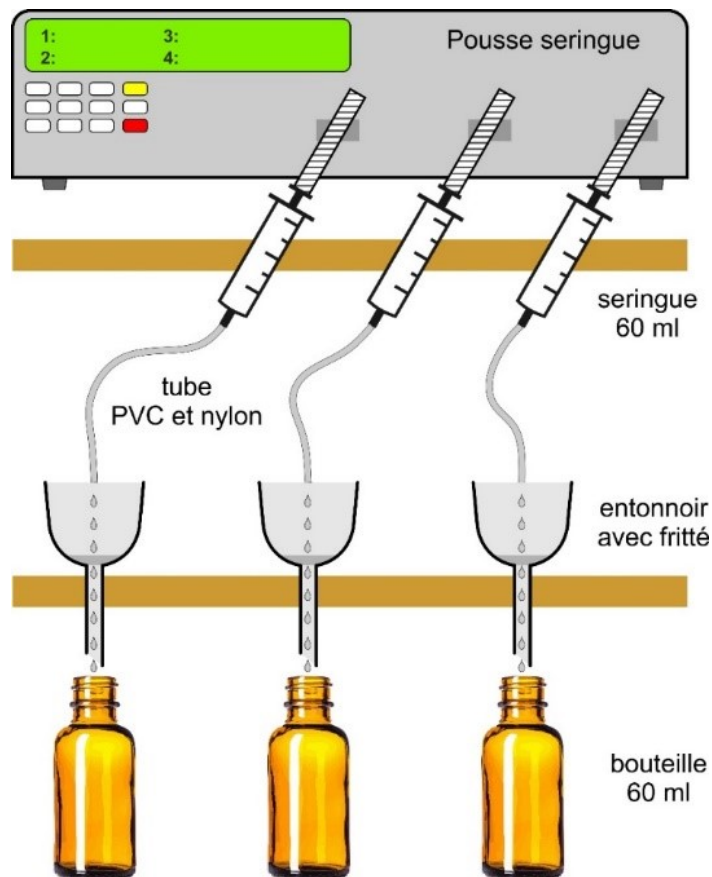


Figure 3-8: Schéma du montage de dissolution aux gouttes à gouttes

3.5.2 Déroulement des expériences

L'eau récupérée dans les bouteilles en verre ambré a été prélevée à un intervalle de trois jours et sa couleur notée et son pH mesuré chaque semaine. Les échantillons d'eau ont été analysés par HPLC selon la méthode décrite à la section 3.1.123. La température a été suivie tout au long de l'essai avec un thermomètre. Les expériences ont été arrêtées après 120 jours à cause du blocage complet des verres frittés. Les analyses ont été réalisées sur les échantillons pris avant l'accumulation d'eau dans les frittés.

3.6 Biodégradation

Les essais de biodégradation sur le PAX-48 ont été réalisés par Kévin Houle, stagiaire à l'INRS, avec l'aide de Dr. Mathieu Drouin, chef des opérations du Laboratoire de biotechnologies environnementales (LBE) à l'INRS-ETE. Les essais ont été conduits en condition aérobie avec les souches microbiennes extraites des deux sols (Sols A et B) provenant des essais en colonne extérieurs dont l'origine est la maison bleue sur la base militaire Valcartier, un repère connu du personnel de cette base. Les propriétés physicochimiques des sols A et B se retrouvent à l'Annexe C. Ces sols ont été en contact avec le PAX-48 sur une période de 533 jours. Le pH, le décompte microbien et les concentrations en MÉ et nitrate/nitrite ont été suivis tout au long de l'expérience. Le séquençage d'ADN des solutions initiales et finales a été réalisé pour déterminer l'origine primaire des bactéries indigènes des sols.

3.6.1 Préparation du milieu de culture

Un volume de 2500 mL de solution de PAX-48 a été préalablement préparé à 20 mg/L à laquelle sont ajoutés les éléments essentiels à la croissance des microorganismes. Les détails du milieu de culture utilisé peuvent être retrouvés au Tableau 3-5.

Tableau 3-5: Milieu de culture du PAX-48 à 20 mg/L

Composante	Concentration (g/L)
K ₂ HPO ₄	3,5
KH ₂ PO ₄	1,5
NaCl	0,5
MgSO ₄	0,1200

Afin de rendre la solution stérile, celle-ci a été filtrée sur un filtre 0,22 µm en nylon. 125 mL de la solution sont ensuite transférés dans 17 erlenmeyers stériles distincts.

3.6.2 Déroulement des essais

Les solutions ont été inoculées avec 3g de sol prélevé soit dans les colonnes extérieures des sols A ou B. Le sol à la surface (0-2 cm) de deux colonnes a été échantillonné avec une cuillère en acier inoxydable (Figure 3-9).



Figure 3-9: Prélèvement des sols des colonnes extérieures pour les essais de biodégradation (16 mai 2018).

Ces sols étaient déjà à l'extérieur et contiennent des particules de PAX-48 qui ont été exposées aux conditions météorologiques pendant un an et demi. Des contrôles biotiques ont été réalisés pour chaque sol pour évaluer le comportement des souches sans contamination. Il permet de comparer la nature des souches initiales et finales des solutions exposées et non-exposées. Un contrôle abiotique a également été effectué avec un sable de silice stérile permettant d'évaluer la dégradation abiotique, s'il y a lieu. Les conditions expérimentales et le nombre de fioles utilisées lors des essais se retrouvent au Tableau 3-6.

Tableau 3-6: Détails des différentes conditions d'essais à 8 ou 25°C

Conditions	Nombre de fioles
Sols A et B en duplicata	4
Contrôle biotique	2
Contrôle abiotique	1
Total	7

Les solutions ont été incubées pour une durée de 30 jours à 25°C (ou 8°C) en condition aérobie, mélangées à 200 RPM et protégées de la lumière pour éviter la photodégradation. Le suivi de la dégradation du PAX-48, la concentration en nitrate/nitrite, le pH ainsi que les décomptes microbiens ont été réalisés tout au long des essais. Pour l'échantillonnage, 6 mL sont prélevés à l'aide d'une seringue et filtrés sur 0,45 µm en nylon et distribués dans une fiole HPLC (1 mL) et une fiole de 15 mL (5 mL). Le séquençage ARN16s a également été réalisé sur les échantillons au jour 0 et au jour 30.

3.6.3 Décompte microbien

Pour réaliser les décomptes microbiens, 0,5 mL de la culture a été prélevé et transféré dans une éprouvette contenant 4,5 mL de solution saline à 0,85%. Une dilution successive a été réalisée en transférant 0,5 mL de cette solution dans une seconde éprouvette contenant 4,5 mL de solution saline à 0,85%. Un dépôt de 100 µL de cette culture diluée a été effectué sur une gélose Nutrient Agar (Tableau 3-7).

La culture a été étalée le plus uniformément possible sur un pétri et laissée au repos pour 1 à 2 minutes. La gélose est ensuite incubée pour une durée de 48-72h à 30°C en milieu aérobie. Le décompte visuel est effectué sur le pétri et ramené en Unité Formant Colonies (UFC) par 100 mL.

Tableau 3-7: Milieu Nutrient Agar (Décompte microbien)

Composantes	Concentration (g/L)
Glucose	5
Peptone	5
NaCl	5
Extrait de levure	2
Extrait de viande	1
Agar	17

3.7 Adsorption – Coefficient de partition Sol-Eau

Les essais de coefficient de partition Sol-Eau du PAX-48 ont été réalisés par des essais d'adsorption en lots en adaptant la méthode de l'EPA 530-SW-87-006-F (Roy *et al.*, 1991). Les sols (adsorbants) ont été séchés dans une hotte chimique à l'abri de la lumière, jusqu'à équilibre avec l'humidité ambiante. Les sols sont tamisés sur un tamis de 2 mm et seule la fraction inférieure à 2 mm est conservée. Les sols sont ensuite homogénéisés et la teneur en eau est déterminée par un séchage à 110°C pendant 18h. La masse de sol réelle est corrigée à partir de la teneur en eau. Deux types de sols non-contaminés ont été testés, soit le sol A et le sol B.

3.7.1 Détermination du ratio Sol : Soluté

Une série d'échantillons avec un ratio (masse de solide/ liquide) M_s variable (1:4, 1:10, 1:20, 1:40, 1:60, 1:100, 1:200 et 1:500) est préparée pour déterminer le ratio sol : solution idéale (180 mL de solution). Pour que l'isotherme soit valide, un coefficient de linéarité pour 8 ratios doit être concluant. De plus, un échantillon contenant seulement le PAX-48 dissous dans l'eau est préparé

pour déterminer la concentration initiale C_i et permet de vérifier la perte de PAX-48 causée par la bouteille. Les solutions sont préparées dans des bouteilles de 240 mL en verre ambré, mises dans des bouteilles adaptées à l'agitateur mécanique et agitées pendant 24h à température pièce (Figure 3-5). Un volume de 5 mL est prélevé dans le surnageant et filtré en vue d'analyse HPLC et de pH avant et après l'agitation. Le pourcentage de PAX-48 adsorbé par les sols doit être compris entre 10 et 30% pour déterminer le temps d'équilibre et pour générer les isothermes d'adsorption. Les essais ont été réalisés avec les mêmes sols de Valcartier que les essais de biodégradation et leurs propriétés peuvent être retrouvées à l'Annexe C.

3.7.2 Détermination du temps d'équilibre

Le ratio sol : soluté déterminé auparavant est répliqué pour des échantillons pour déterminer le temps d'équilibre. Des intervalles de temps de 1h, 24h, 48h et 72h sont utilisés pour déterminer le temps d'équilibre et un blanc est ajouté à la série. Les bouteilles sont agitées pendant 24h à température pièce. Après l'intervalle de temps écoulé, un volume de 5 mL est prélevé dans le surnageant et filtré en vue d'analyse HPLC et de pH avant et après l'agitation. Le taux d'adsorption est déterminé pour chaque intervalle de temps étudié.

3.7.3 Construction de l'isotherme d'adsorption

Après détermination du ratio sol :soluté et du temps d'équilibre, des solutions filles de concentrations variables en PAX-48 (2, 4, 8, 12, 16 et 20 mg/L) sont préparées à partir d'une solution mère de 20 mg/L. Un aliquot de chaque solution fille est pris pour déterminer la concentration initiale et le pH. Une masse de sols est ajoutée à chaque bouteille selon le ratio préalablement déterminé. Les solutions sont agitées pendant 24h ou le temps prédéterminé à température pièce. Un volume de 5 mL est ensuite prélevé dans le surnageant et filtré en vue d'analyse HPLC et de pH avant et après l'agitation. Cette dernière série est testée en triplicata. Les courbes de type Langmuir ou Freundlich sont enfin tracées selon le comportement des différents composés adsorbés. Les essais sont effectués sur les composés purs, soit le NTO, DNAN et HMX (1, 2, 2,5, 3, 4 et 5 mg/L) pour évaluer l'impact d'un mélange sur l'interaction avec un sol.

Après plusieurs tentatives à plusieurs concentrations, les essais d'adsorption en lot n'étaient pas concluants dû à une faible adsorption des composantes du PAX-48 (inférieure à 20%) et à une inconstance dans l'adsorption des MÉ. Une alternative a été choisie afin d'obtenir un coefficient d'adsorption, soit des essais en colonnes saturées inspirées de Martel *et al.* (2019).

3.7.4 Essai en colonnes saturées

Les colonnes consistent en des tubes de Téflon de 5mm d'épaisseur (150 mm de long avec un diamètre interne de 51 mm) où chaque extrémité en Téflon, sert de réservoir afin de répartir uniformément l'entrée et la sortie d'eau. Quatre tiges filetées avec écrous et deux plaques en acier inoxydable maintiennent fermement les deux extrémités et le tube en Téflon (Figure 3-10).



Figure 3-10: Pièces pour la conception d'une colonne en Téflon

Avant l'expérience, toutes les parties de la colonne sont nettoyées en utilisant une procédure en quatre étapes : 1) Nettoyer avec de l'acide chlorhydrique 10%; 2) Rincer à l'eau distillée; 3) Nettoyer avec de l'acétone; 4) Rincer à l'eau distillée.

Le sol testé est placé dans les colonnes en couches successives de 10 mm d'épaisseur, puis compacté en laissant tomber 12 fois un poids de 375g (cylindre en acier inoxydable de 50 mm de diamètre) d'une hauteur de 5 cm jusqu'à ce qu'elle soit pleine. Un tamis en nylon (ouverture de 35 μ m) est placé entre le sol et les deux extrémités afin d'éviter la perte de particules de sol.

La colonne est pesée pour établir la quantité de sols à l'intérieur (Colonne pleine moins colonne vide). Le volume des vides de la colonne est mesuré en remplissant la colonne d'eau et en pesant la différence de masse. Afin de saturer la colonne en eau, trois étapes doivent être suivies. La première consiste à faire circuler du CO₂ à une pression de 5 psi dans la colonne de bas en haut pendant 10 minutes et ensuite de haut en bas pour un autre 10 minutes pour enlever l'air emprisonné dans le sol. Le CO₂ résiduel étant soluble se dissout dans l'eau. La deuxième étape consiste à faire circuler de l'eau désaérée pendant environ 24 heures à 15 mL/h de bas en haut

afin d'enlever le CO₂. L'eau désaérée a été produite en injectant de l'eau déminéralisée à travers une conduite dans une chambre à vide réglée à environ 584 mm Hg. Deux volumes de pores d'eau sont mis en circulation avant de considérer la colonne entièrement saturée. La troisième étape consiste à peser la colonne après saturation. Le volume des pores du sol est obtenu en calculant la différence entre la masse de la colonne saturée moins la masse de la colonne sèche et en ajustant pour la masse d'eau dans les extrémités (bouchons). Le volume d'eau dans les pores est obtenu en considérant la densité de l'eau corrigée à température ambiante ($\approx 21^{\circ}\text{C}$; $0,998 \text{ g/cm}^3$).

$$VP = \frac{m_{\text{sat.col.}} - m_{\text{ext.col.}} - m_{\text{col.sec}}}{\rho_w} \quad \text{Équation 20}$$

Où VP est le volume des pores (cm^3), $m_{\text{sat.col.}}$ la masse de la colonne saturée (g), $m_{\text{ext.col.}}$ la masse d'eau dans les extrémités de colonne (g), $m_{\text{col.sec}}$ la masse de la colonne sèche (g) et ρ_w la densité de l'eau ajustée à température ambiante (g/cm^3).

Une solution de 3,6L est préparée avec 20 mg/L de PAX-48 et 100 mg/L d'un traceur conservatif (e.g. KBr). La solution est circulé à travers la colonne à un débit faible pour avoir un écoulement laminaire (e.g. 50 mL/h) pendant 24 à 48 heures, soit l'équivalent de plusieurs volumes des pores (Figure 3-11).

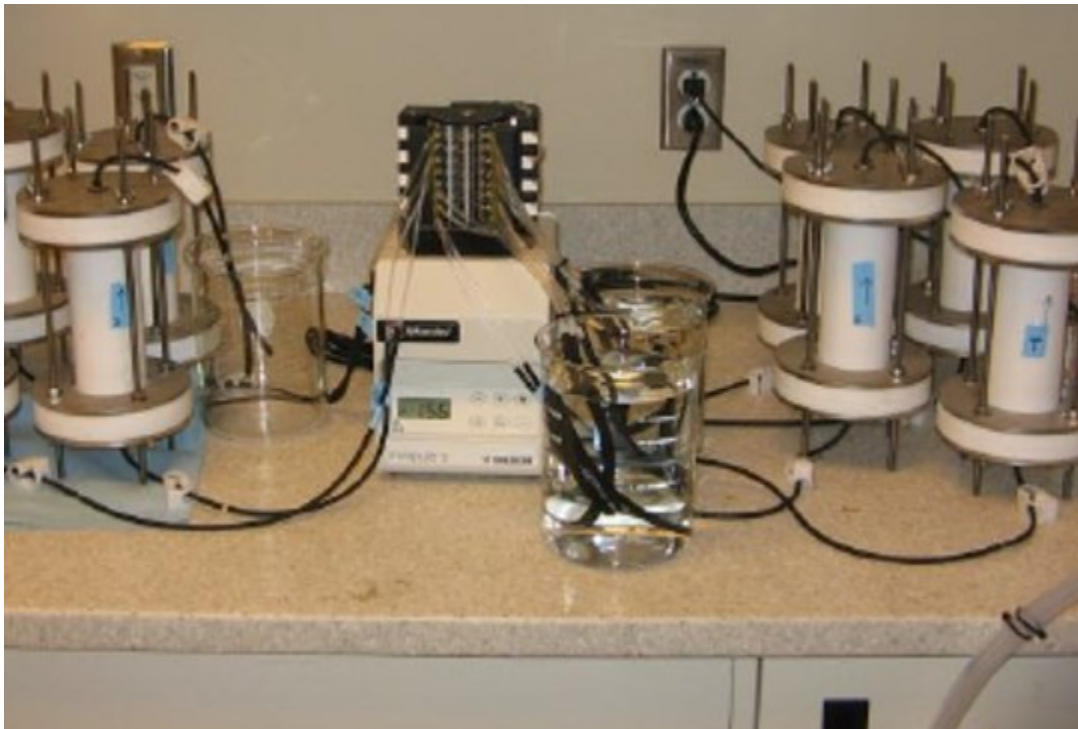


Figure 3-11: Montage de colonnes en Téflon saturées

L'eau de l'effluent est récoltée à tous les 0,15-0,2 volumes des pores. Le coefficient d'adsorption (K_D) du contaminant dans le sol est obtenu en comparant la courbe d'arrivée du traceur et du contaminant en fonction du volume d'effluent cumulé. La concentration relative (C/C_0) en contaminant ou en traceur est égale au rapport de la concentration en contaminant ou en traceur au moment d'échantillonnage (C) et la concentration initiale (C_0) du contaminant ou du traceur de la solution injectée. Le traceur inerte (Br) permet de simuler l'eau dans la colonne de sorte que le facteur de retard pour le composé (R_c) est exprimé par $R_c = \frac{V_c}{V_{Br}}$

Pour une source de contamination continue V_c est le volume d'eau contaminé cumulatif circulé dans la colonne lorsque la concentration relative en contaminant C/C_0 atteint 0,5 et V_{Br} la même chose, mais applicable au traceur conservatif (Br). Le facteur de retard est le ratio entre ces deux volumes. En réalité, ce volume pour le Br correspond à 1 VP (Volume des pores) de transport d'eau dans la colonne. À partir du facteur de retard et des propriétés des sols A et B (Annexe C), il est possible d'évaluer la constante d'adsorption (K_D) selon l'équation 14.

3.8 Photodégradation

3.8.1 Photodégradation en solution aqueuse

Deux séries d'essais de photodégradation ont été conduites en solution aqueuse. Puisque le rayonnement solaire correspond au moyen le plus représentatif des conditions réelles (Bordeleau *et al.*, 2013a), le matériel a été déposé à l'extérieur dans un endroit exempt d'ombre au RDDC-Valcartier (Québec, QC, 46,9°N). Ce premier essai s'est exécuté sur une table peinte en noir pour limiter la réflexion durant la période d'ensoleillement. Le panneau supportant les expériences a également été peint en noir. Celle-ci est munie de grillage protégeant les solutions des oiseaux. Les bouteilles et béciers ont été fixés avec des serre-câbles sur le panneau. Une chaudière a été utilisée pour contenir les solutions contrôles (Figure 3-12). Toutes les séries expérimentales ont été conduites avec exposition UV du rayonnement solaire naturel (série exposée) et sans exposition UV du rayonnement solaire naturel (série contrôle).

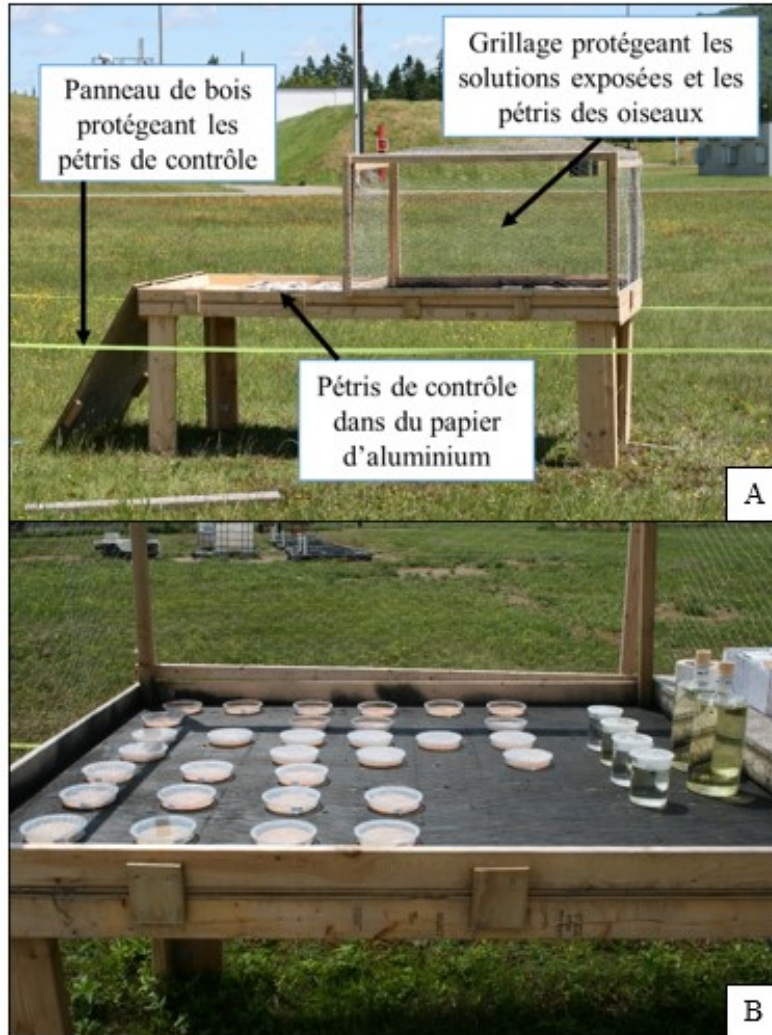


Figure 3-12: Table en bois pour les essais de photodégradation en 2017 (A) Configuration expérimentale complète et (B) Pétris et solutions exposés.

Le deuxième essai sur solutions a été réalisé sur le toit de l'INRS-ETE (Québec, QC, 46,8°N). Une planche de bois a été adaptée (par clous et ancrages) pour fixer les bouteilles et bécjers exposés à la lumière. Des blocs de béton ont été fixés aux ancrages et sur la planche pour éviter que celle-ci soit transportée par le vent (Figure 3-13). Une glacière a été utilisée pour contenir les solutions contrôles (Figure 3-14).

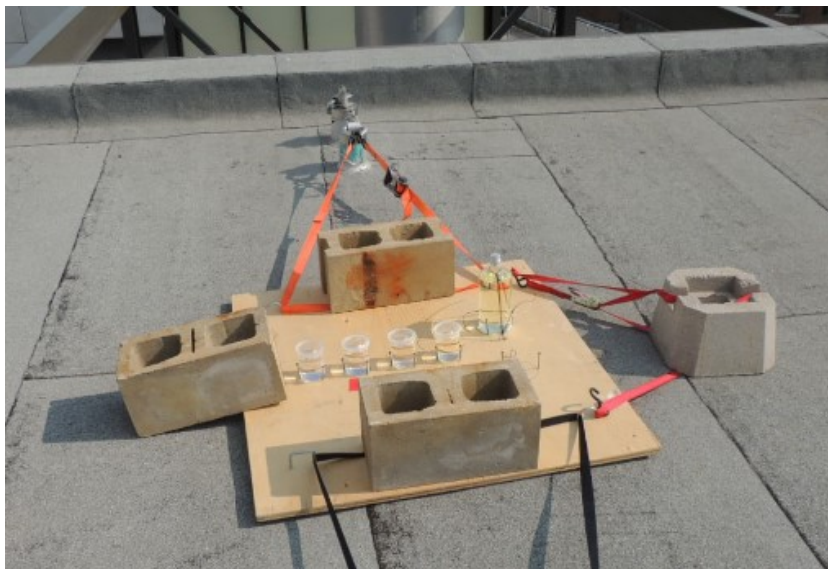


Figure 3-13: Panneau en bois munis d'encrages et blocs de béton pour les essais de photodégradation en 2018



Figure 3-14: Glacière comprenant les solutions contrôle lors des essais de photodégradation en 2018

La première série d'expériences extérieures a été conduite pendant 108 jours sur des solutions aqueuses de la formulation PAX-48 et de ses constituants purs, soit le NTO, DNAN et HMX du 27 juin 2017 au 12 octobre 2017 à un pH de 6,8. La concentration de la solution de PAX-48 a été ajustée à 20 mg/L pour assurer que la concentration atteinte du produit le moins soluble (HMX) de la formulation PAX-48 soit deux fois moindre que sa solubilité. Les concentrations du NTO, DNAN et HMX pur ont été ajustées en fonction de leur proportion retrouvée dans le PAX-48. Au total, deux bouteilles de quartz optique de 1L ont été préparées avec la solution de PAX-48 ainsi que deux bouteilles en verre ambré de quartz de 1L pour les solutions contrôles. Les bouteilles en verre ambrée permettent de s'assurer qu'aucune photodégradation n'occurent dans les solutions contrôles de 1L. Des solutions de NTO, DNAN et HMX ont été préalablement préparées

dans des bouteilles en verre ambré de quartz de 1L afin de les transférer dans des béchers de 200 mL (*BLF 250, Technical Glass product (TGP)*) constitués de quartz optique poli pour les solutions exposées et de borosilicate pour les solutions contrôles. Les béchers exposés ont été couverts par des disques de quartz optique poli (*GM Associates, Inc.*) et scellés par un parafilm tandis que les béchers contrôles ont été couverts par un parafilm. La deuxième série d'expériences extérieures sur solutions aqueuses a été conduite pendant 35 jours dans les mêmes conditions que la première série, mais cependant dans une localisation différente.

Les contenants en quartz optique ont été sélectionnés pour maximiser l'étendue des longueurs d'onde atteignant les matériaux énergétiques puisque le verre en borosilicate absorbe des longueurs d'onde dans l'étendue de 290-320 nm ce qui résulte à l'atténuation des constantes de photolyse. Les constantes de photodégradation des produits purs ont été mesurées pour comparer l'effet de leur mélange lors d'essai sur le PAX-48. Le bécher de la solution de PAX-48 a été utilisé pour vérifier comment le taux de photodégradation pourrait être influencé par le contenant et la masse initiale en matériel énergétique. De l'eau ultra-pure a été utilisée afin de solubiliser les composés et le volume d'eau ajouté calculé à partir d'une balance. La masse en matériaux énergétiques a été mesurée avec une balance Sartorius Supermicro S4 ($\pm 0,0001$ mg). Un tampon phosphate à pH 7 a été ajouté à 0,8% aux solutions en vue de maintenir le pH à environ 6,8. Les solutions ont été placées dans un bain ultra-son Branson 8510 pendant 7 jours et ce à la noirceur, pour s'assurer d'une solubilisation complète du PAX-48 ainsi que pour prévenir la photodégradation.

Les échantillons ont été pris des solutions de MÉ au début de l'expérience et régulièrement chaque 2 à 3 semaines de juin à octobre 2017 pour le premier lot d'essais. Pour le deuxième lot d'essais réalisés d'août 2018 à septembre 2018, les échantillons ont été pris des solutions de MÉ au début de l'expérience et à un intervalle de 2 à 7 jours. La seringue d'échantillonnage a été rigoureusement rincée avec du méthanol entre chaque échantillonnage afin de prévenir une contamination croisée. Après l'échantillonnage, un volume de 1 mL est transféré dans une fiole HPLC pour l'analyse de MÉ, 2 mL dans une fiole en plastique pour l'analyse du nitrate/nitrite et 4 mL dans une fiole en plastique pour la mesure du pH. Les échantillons ont été ensuite placés à l'abri de la lumière et conservés dans un congélateur en vue d'analyse future.

3.8.2 Données additionnelles

Des données sur l'intensité du rayonnement solaire ont été compilées tout au long des essais (Figure 3-15 et Figure 3-16). Elles ont été récupérées à partir des données disponibles à la station

météorologique de l'aéroport Jean-Lesage située à moins de 15 km au sud-est de l'installation expérimentale de RDDC-Valcartier (Québec, Québec) et à moins de 15 km à l'ouest de l'installation expérimentale à l'INRS-ETE (Québec, Québec).

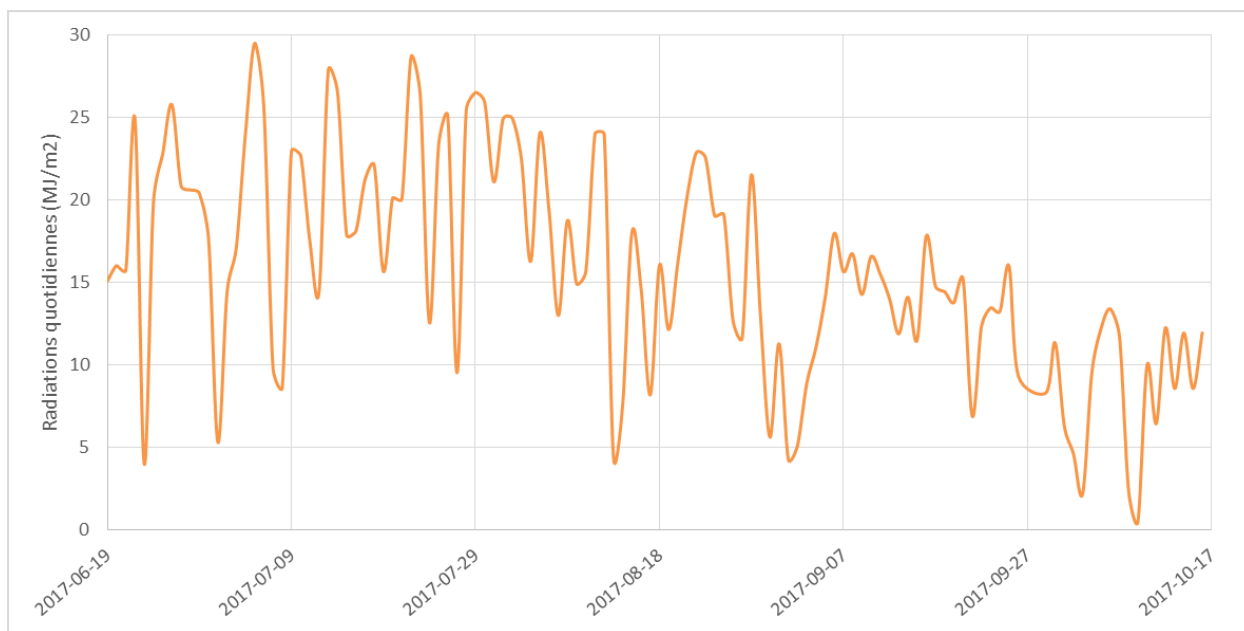


Figure 3-15: Évolution des radiations quotidiennes en 2017

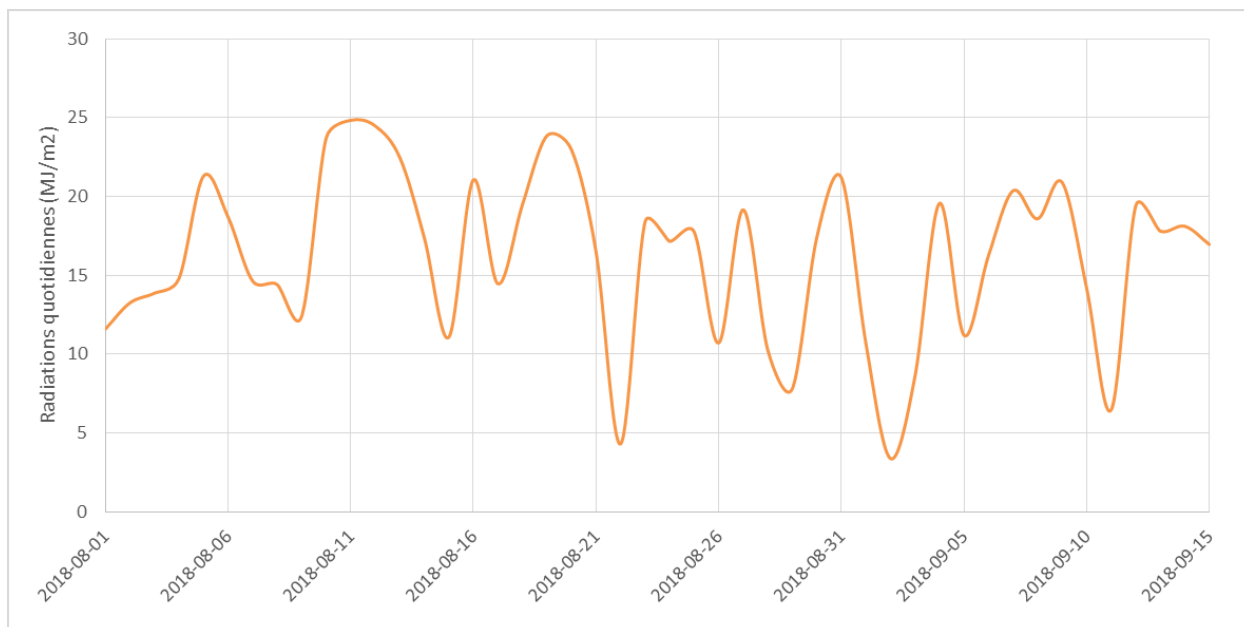


Figure 3-16: Évolution des radiations quotidiennes en 2018

4 PRINCIPAUX RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Solubilité aqueuse

Les solubilités aqueuses des composantes du PAX-48 (NTO, DNAN et HMX) ont été déterminées à trois différentes températures, soit 3,3, 19,2 et 39,7°C, et ce en triplicata. Cet intervalle de température est représentatif des températures ambiantes pouvant être retrouvées dans les sites d'entraînement militaire canadiens. Le Tableau 4-1 présente les solubilités moyennes déterminées expérimentalement pour les trois composantes du PAX-48 et leurs écarts-types. Les solubilités moyennes ont été déterminées lorsqu'un plateau de concentration est atteint sur un intervalle d'au moins trois événements d'échantillonnage afin de s'assurer que la concentration mesurée correspond à la solubilité maximale. Tous les résultats sur les expériences de solubilité peuvent être retrouvés à l'annexe A. Ceux-ci comprennent les concentrations en MÉ en solution de chaque échantillon ainsi que le jour d'échantillonnage.

Tableau 4-1: Solubilité aqueuse moyenne des composantes du PAX-48 à 3,3, 19,2 et 39,7°C

Composé	Solubilité à 3,3°C* (mg/L) (n=9)	Solubilité à 19,2°C* (mg/L) (n=12)	Solubilité à 39,7°C* (mg/L) (n=12)
NTO	1,28 (±0,14) x10 ⁴	1,58 (±0,08) x10 ⁴	3,4 (±0,1) x10 ⁴
DNAN	1,80 (±0,12) x10 ²	2,09 (±0,11) x10 ²	7,3 (±0,4) x10 ²
HMX	5,0 (±1,2)	5,5 (±0,4)	1,98 (±0,18) x10 ¹

*Température moyenne selon les capteurs

Les températures lors des essais varient d'environ ± 0,3°C. Cette variation peut provenir de la température dégagée par le bain ultra-son, la précision du bain thermostaté ou par le capteur utilisé. Cette variation de température peut affecter la concentration mesurée lors de l'échantillonnage. C'est pourquoi la solubilité a été calculée sur un intervalle de temps et avec la moyenne de chaque réplicat afin de minimiser cet effet. L'écart-type sur chaque mesure peut provenir de cette variation, mais également de l'erreur humaine engendrée par plusieurs dilutions successives afin de permettre l'analyse de telles concentrations.

Pour les essais à 3,3°C, il y a seulement trois échantillonnages (donc 9 analyses) de MÉ dû à la méthodologie utilisée. L'eau du bain ultrasonique s'est évaporée entre les échantillonnages, transférant ainsi une grande chaleur vers les bouteilles par le bain ultrason encore en fonction.

Les analyses réalisées sur ces échantillons ont démontré une augmentation nette des concentrations en MÉ et donc les résultats analytiques n'ont pas été pris en compte pour le calcul de la solubilité.

La solubilité théorique à 25°C du NTO pur est 16642-17200 mg/L (Kim *et al.*, 1998; Smith & Cliff, 1999; Spear *et al.*, 1989; Viswanath *et al.*, 2018; Walsh, 2016). Ceci se retrouve très près de celle du NTO dans le PAX-48 déterminée à 19,2°C dans cette étude (15800 ± 800 mg/L). Pour le DNAN pur, sa solubilité est 210-280 mg/L à 25°C (Boddu *et al.*, 2008; Hawari *et al.*, 2015; Haynes, 2016; Sokkalingam *et al.*, 2010; Viswanath *et al.*, 2018). Ceci est dans la même gamme de concentration que celle déterminée pour le DNAN dans le PAX-48 dans cette étude à 19,2°C (209 ± 11 mg/L). Pour le HMX pur, sa solubilité théorique à 25°C est 4,5-5 mg/L (Lynch *et al.*, 2001; Monteil-Rivera *et al.*, 2004). Celle obtenue lors de ces essais avec le HMX dans le PAX-48 est 5,5 ± 0,4 mg/L à 19,2°C. Les solubilités du HMX, NTO et DNAN dans le PAX-48 à 3,3°C et 19,2°C sont très similaires avec une augmentation de 10 à 20% à haute température. Cependant, une augmentation notable de 2 à 3,5 fois de la solubilité est observée pour ces constituants lorsque les températures augmentent de 19,2°C à 39,7°C. La température a moins d'influence sur la solubilité à basse température qu'à haute température. Une différence significative peut être observée entre la solubilité obtenue et celle de la littérature à 3,3°C. Selon Monteil-Rivera *et al.* (2004), la solubilité du HMX pur à 5°C est de 1,32 mg/L, ce qui est trois fois moindre que celle obtenue pour le HMX dans le PAX-48 à 3,3°C dans cette étude. Cette différence peut être attribuée à l'utilisation du bain ultra-son, forçant une dissolution accrue des MÉ.

À partir des solubilités des composantes dans le PAX-48, il n'est possible de conclure qu'il y a un effet de mélange, car la différence entre les valeurs théoriques des produits purs et celle mesurées expérimentalement peut être causée par un effet de mélange, mais aussi par la méthodologie utilisée (bain ultra-son). Néanmoins, Lynch *et al.* (2002b) ont démontré qu'aucun changement significatif n'est observé sur la solubilité du HMX lorsqu'il se trouve comme composé pur en solution ou dans une formulation d'Octol, Composition B ou LX-14.

La solubilité d'un composé peut être également affectée par le pH de la solution. Selon Lynch *et al.* (2001), une tendance à la hausse de la solubilité du HMX est observable avec l'augmentation du pH dans un intervalle de 4.2-6.2, cependant elles ne sont pas significativement différentes. Dans cette étude, le pH des solutions était d'environ 2,6. La solubilité du HMX peut donc être surévaluée en raison de l'acidité du NTO (pKa 3,76).

Afin d'évaluer la solubilité sur un intervalle de température, des courbes du logarithme naturel de la solubilité (mg/L) en fonction de l'inverse de la température (K) ont été tracées (Figure 4-1)

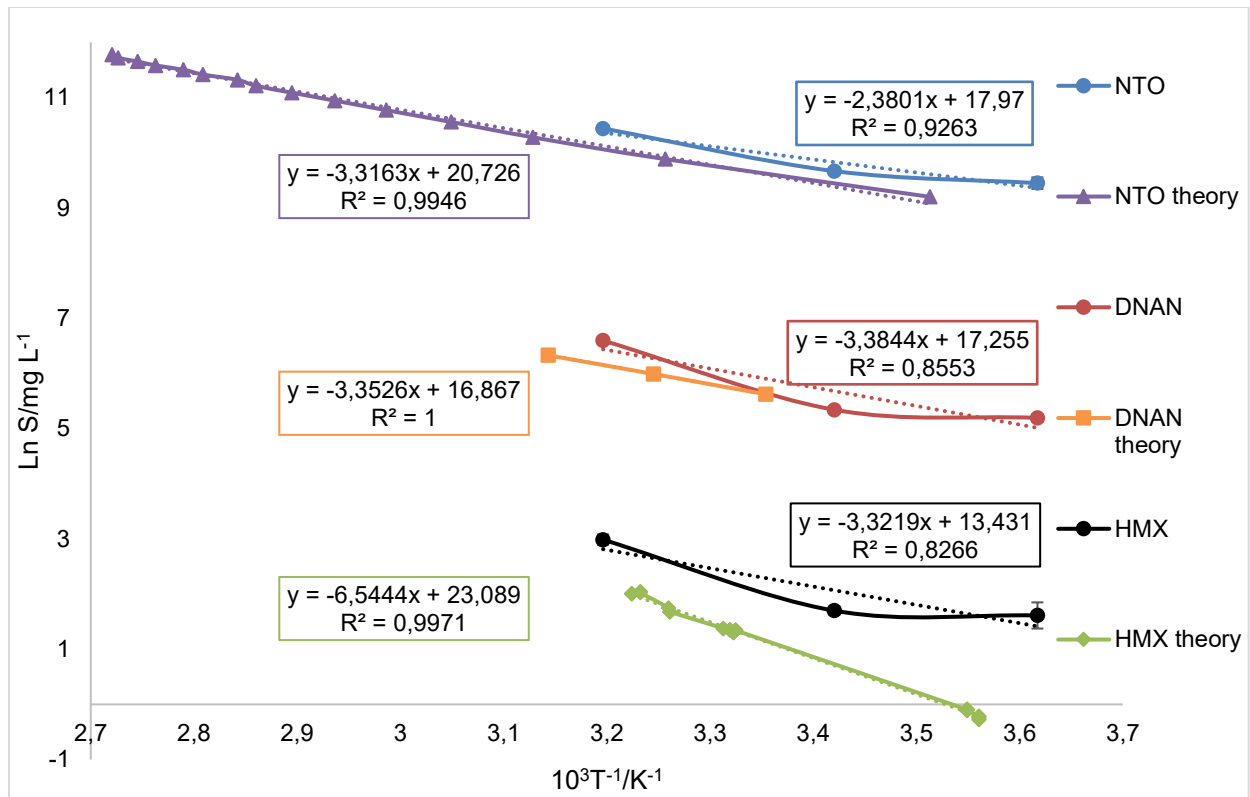


Figure 4-1: Graphique de $\ln[S]$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) des composantes du PAX-48 : Cette étude -●-; Viswanath et al., (2018) -▲-; Boddu et al., (2008) -■-; Lynch et al., (2001) -◆-

La représentation des courbes à la Figure 4-1 permet d'observer si la solubilité des composantes suit une corrélation linéaire ou exponentielle. L'ordonnée représente le logarithme naturel de la solubilité (mg/L) tandis que l'abscisse représente l'inverse de la température (en Kelvin). L'échelle de l'abscisse a été multipliée par 10^3 afin de simplifier le graphique. Les équations de solubilité obtenues expérimentalement pour les composantes dans le PAX-48 sont également comparées avec les équations de solubilité théorique.

Les paramètres des équations de solubilité des composantes du PAX-48 (mesurés) sont extrapolés (Tableau 4-2). Ces valeurs démontrent une corrélation linéaire ($R^2 > 0,83$) pour chacun des constituants. Les coefficients de corrélations auraient été meilleurs avec des essais supplémentaires à des températures de 10, 15, 25, 30 et 35°C et auraient permis de mieux définir les équations empiriques de solubilité.

Tableau 4-2: Paramètres des équations de solubilité des composantes du PAX-48

Composé	Équation empirique	Constante arbitraire Y	Constante arbitraire Z	Coefficient de corrélation linéaire (R ²)
NTO	$\text{Ln } S = Y - Z/T$	17,97	-2380K	0,93
DNAN	$\text{Ln } S = Y - Z/T$	17,26	-3380K	0,86
HMX	$\text{Ln } S = Y - Z/T$	13,43	-3320K	0,83

Selon la littérature, les équations de solubilité du NTO, DNAN et HMX sont linéaires (Boddu *et al.*, 2008; Lynch *et al.*, 2001; Viswanath *et al.*, 2018). L'équation empirique pour le NTO est linéaire, avec un bon coefficient de corrélation linéaire (R² = 0,93). L'équation de Viswanath *et al.* (2018) pour le NTO est de 20,73 – 3316K/T, ce qui est différent de celle mesurée (17,97 – 2380K/T). Selon Lynch *et al.* (2001), l'équation de solubilité du HMX est de 22,399 – 6237K/T, ce qui est systématiquement plus élevé que celle mesurée (13,43 – 3320K/T). L'équation de solubilité linéaire du DNAN de Boddu *et al.* (2008) est de 16,867 – 3353K/T qui est relativement semblable à celle obtenue (17,26 – 3380K/T). Cette observation indique qu'il n'y a pas d'interactions multi-composantes sur la solubilité du DNAN.

À partir de ces constantes arbitraires, la solubilité des composés dans le mélange de PAX-48 peut être calculée à toute température. Selon les équations de solubilité déterminées, les solubilités à 25°C sont d'environ 21750 mg/L pour le NTO dans le PAX-48 (vs 16600 mg/L dans la littérature pour le composé pur), 374 mg/L pour le DNAN dans le PAX-48 (vs 276 mg/L dans la littérature pour le composé pur) et 9,9 mg/L pour le HMX dans le PAX-48 (vs 5 mg/L dans la littérature pour le composé pur). Ces solubilités mesurées sont supérieures à celles de la littérature et démontrent que d'autres essais permettraient d'affiner les équations empiriques. L'utilisation d'un bain ultra-son peut également avoir causé une dissolution accrue par l'effet de vibration. Aussi, les microparticules produites par le bain ultra-son peuvent possiblement passer à travers les filtres 0,45 µm, créant une surconcentration en NTO, DNAN ou HMX dans les échantillons.

4.2 Coefficient de partition Octanol-Eau

Les coefficients de partition Octanol-Eau (K_{ow}) ont été déterminés pour le NTO, HMX et DNAN pur et pour le mélange PAX-48 à trois ratios différents (2:1, 7:5 et 1:1) à température ambiante (Tableau 4-3). Les résultats analytiques des expériences de K_{ow} se retrouvent à l'Annexe A.

Tableau 4-3: Coefficient Octanol-Eau (Log K_{ow}) du NTO, DNAN et HMX en utilisant du NTO, DNAN et HMX purs et du PAX-48

Essai / Log Kow	HMX (n=9)	DNAN (n=9)	NTO (n=9)
NTO pur (pH = 4,32)			-0,62 ($\pm 0,01$)
NTO pur (pH = 6,93)			-1,03 ($\pm 0,08$)
NTO pur (pH = 2,40)			-0,30 ($\pm 0,02$)
HMX pur (pH = 7,16)	-0,1 ($\pm 0,1$)		
DNAN pur (pH = 8,97)		1,43 ($\pm 0,04$)	
PAX-48 (pH = 4,49)	-0,58 ($\pm 0,25$)	n.d.	-1,51 ($\pm 0,49$)
PAX-48 (pH = 6,85)	0,16 ($\pm 0,04$)	n.d.	-1,37 ($\pm 0,20$)
PAX-48 (pH = 2,15)	-0,07 ($\pm 0,08$)	n.d.	-0,34 ($\pm 0,03$)

n.d. : Non détectable

Indépendamment du ratio testé eau : octanol, aucune différence n'est visible pour les coefficients de partition octanol-eau. Ils sont donc regroupés afin d'obtenir une valeur moyenne de K_{ow} .

Selon la littérature, le log K_{ow} du HMX pur se situe entre 0,165 et 0,55 (Monteil-Rivera *et al.*, 2004; Shukla *et al.*, 2017), et celle obtenue dans l'étude est -0,1 ($\pm 0,1$). Il est possible que le log K_{ow} mesuré soit affecté par le pH de la solution (7,16). En fait, le log K_{ow} du HMX dépend du pH comme le montre le Tableau 4-3 pour le HMX du PAX-48. Lorsque le HMX est présent dans la formulation de PAX-48 à un pH neutre (6,85), son coefficient de partition Octanol-Eau est semblable à celui de la littérature (0,16 ($\pm 0,04$)). Cependant, il varie énormément avec le pH allant de -0,58 à pH 4,5 à 0,16 à pH 6,8.

Selon la littérature existante, le DNAN pur possède un log K_{ow} de 1,55 à 1,70 à température ambiante (Boddu *et al.*, 2008; Hawari *et al.*, 2015; Shukla *et al.*, 2017; Sokkalingam *et al.*, 2010; Viswanath *et al.*, 2018). Celui mesuré dans cette étude est légèrement sous ces valeurs (1,43 ($\pm 0,04$)). Cette différence peut provenir de la méthodologie utilisée adaptée de Monteil-Rivera *et al.* (2004). Le coefficient de partition du DNAN n'a pas été déterminé pour le mélange de PAX-

48, car la concentration de PAX-48 utilisée lors de ces essais était trop faible (20 mg/L) afin de tenir compte de la faible solubilité du HMX dans l'eau et éviter de sur-saturer la solution en HMX. Une méthode analytique pouvant déterminer le contenu en MÉ dans l'octanol aurait permis d'établir les log K_{ow} du DNAN pour les essais avec les solutions de PAX-48.

Selon la littérature existante, le NTO pur possède un log K_{ow} compris entre -2,17 et -0,82 à température ambiante (Shukla *et al.*, 2017; Sokkalingam *et al.*, 2010; Viswanath *et al.*, 2018). Les essais à pH neutre montrent que le log K_{ow} mesuré avec le NTO pur (-1,03 ($\pm 0,08$)) ou dans la formulation de PAX-48 (-1,37 ($\pm 0,20$)) (Tableau 4-3) est à l'intérieur de la plage de valeurs de la littérature. Cependant, comme pour le HMX, les K_{ow} du NTO varient par un ordre de grandeur en fonction du pH. À pH fortement acide (pH = 2), le NTO a tendance à se partitionner davantage dans la phase organique. À des pH faiblement acide (pH = 4,4), une différence de comportement est observée pour le NTO dans le PAX-48 ou dans une solution pure de NTO. La valeur moyenne de K_{ow} du NTO en présence de DNAN et HMX est de -1,51 en condition faiblement acide et de -1,37 à pH neutre (pH = 7), mais lorsque le NTO est en solution pure, elle est de -0,62 et -1,03. Ceci peut suggérer qu'il y a un effet de mélange sur la partition du NTO en présence de DNAN et HMX. Il est également montré que le log K_{ow} du NTO est similaire à pH acide dans le PAX-48 (-0,34) et dans une solution pure (-0,30) indiquant qu'il n'y a pas d'influence de la présence du DNAN et HMX sur la partition NTO. Sur la base de ces résultats, il est possible de conclure que la déprotonation du NTO ($pK_a = 3,76$) affecte sa partition dans l'octanol et l'eau.

Comme démontré ci-haut, différentes valeurs de log K_{ow} sont observées pour le NTO et le HMX en fonction du pH de la solution (NTO pur, HMX pur ou NTO et HMX dans le PAX-48). Cela signifie que le pH du sol aurait un impact sur la partition du HMX et du NTO (par exemple sur leur adsorption sur la matière organique). Ce même processus d'adsorption est également observé pour le K_{ow} d'autres composés, tels que le Bisphenol A, pentachlorophenol et l'acide oxolinique (Borrirukwisitsak *et al.*, 2012; Kaiser & Valdmanis, 1982; Lützhøft *et al.*, 2000).

La température peut avoir un effet sur la partition des MÉ (Boddu *et al.*, 2008). Comme le démontre Boddu *et al.* (2008), le K_{ow} du DNAN diminue lorsque la température augmente. Cependant, selon Shukla *et al.* (2017), le K_{ow} du HMX et du NTO augmente avec l'augmentation de la température.

Le K_{ow} permet de prédire l'hydrophobicité d'un composé, son adsorption dans les sols et son potentiel de bioaccumulation dans les organismes (Arnot & Gobas, 2006; Mackay, 1982). Selon les études de Arnot and Gobas (2006) et Mackay (1982), une tendance linéaire peut être observée entre le facteur de bioconcentration (FBC) et le log K_{ow} . Une telle tendance est

également signalée entre le log K_{ow} et le K_D . Le K_{ow} permet l'approximation du coefficient d'adsorption dans les sols (K_D) par différentes équations de corrélation (Briggs, 1981; Gawlik *et al.*, 1997). Dans cette étude, le composé étant le plus susceptible de s'adsorber et se bioconcentrer est comme suit : DNAN>HMX>NTO. En faisant l'hypothèse que le HMX, le DNAN et le NTO se comportent comme le nitrobenzène, le facteur de retard (R) peut être calculé pour les sols A et B en utilisant les équations théoriques déterminées par Briggs (1981) et Gawlik *et al.* (1997). Selon les propriétés déterminées de ces sols (Annexe C), le sol A possède 0,25% de matière organique, alors que le sol B en contient 3,04%. Le Tableau 4-4 présente les coefficients d'adsorption (K_D) déterminés avec l'équation de Briggs (1981) ($\text{Log } K_{om} = 0,45 \times \text{Log } K_{ow} + 0,93$ avec $K_D = K_{om} \times (\%MO/100)$). Le Tableau 4-5 présente les coefficients d'adsorption (K_D) déterminés avec l'équation de Gawlik *et al.* (1997) ($\text{Log } K_{om} = 0,63 \times \text{Log } K_{ow} + 0,90$ avec $K_D = K_{om} \times (\%MO/100)$).

Tableau 4-4: Coefficients d'adsorption (K_D) calculés selon l'équation théorique de Briggs (1981)

Expérience K_D	HMX		DNAN		NTO	
	Sol A	Sol B	Sol A	Sol B	Sol A	Sol B
NTO pur (pH = 4.32)					0,011	0,136
NTO pur (pH = 6.93)					0,007	0,089
NTO pur (pH = 2.40)					0,016	0,190
HMX pur (pH = 7.16)	0,019	0,233				
DNAN pur (pH = 8.97)			0,094	1,139		
PAX-48 (pH = 4.49)	0,012	0,142	n.d.	n.d.	0,004	0,054
PAX-48 (pH = 6.85)	0,025	0,305	n.d.	n.d.	0,005	0,063
PAX-48 (pH = 2.15)	0,020	0,241	n.d.	n.d.	0,015	0,182

Tableau 4-5: Coefficients d'adsorption (K_D) calculés selon l'équation théorique de Gawlik *et al.*, (1997)

Expérience K_D	HMX		DNAN		NTO	
	Sol A	Sol B	Sol A	Sol B	Sol A	Sol B
NTO pur (pH = 4.32)					0,008	0,098
NTO pur (pH = 6.93)					0,004	0,053
NTO pur (pH = 2.40)					0,013	0,156
HMX pur (pH = 7.16)	0,017	0,209				

DNAN pur (pH = 8.97)			0,158	1,922		
PAX-48 (pH = 4.49)	0,009	0,104	n.d.	n.d.	0,002	0,027
PAX-48 (pH = 6.85)	0,025	0,305	n.d.	n.d.	0,003	0,033
PAX-48 (pH = 2.15)	0,018	0,218	n.d.	n.d.	0,012	0,147

Selon les tableaux 4-4 et 4-5, le DNAN sera retardé dans le sol B, avec un coefficient d'adsorption compris entre 1,139 et 1,922. Cependant, le HMX et NTO ne sont que légèrement retardés dans les sols B, avec un coefficient d'adsorption compris entre 0,027 et 0,305. Dans les sols A, le coefficient d'adsorption le plus élevé est pour le DNAN, qui serait théoriquement compris entre 0,094 et 0,158. Le K_D du HMX et du NTO serait négligeable, étant inférieur à 0,025. Cela montre que la présence de matière organique régit l'adsorption sur les sols. De plus, cela suggère qu'il y a un risque accru que ces composés se retrouvent dans les eaux souterraines après leur utilisation.

4.3 Hydrolyse alcaline

Les essais d'hydrolyse alcaline ont été réalisés à trois pH différents (8, 9, 10) et à trois températures différentes (5, 15, 25°C) afin d'évaluer le comportement des composantes du PAX-48 dans un sol alcalin. Les pH et les températures ont été suivis tout au long de l'essai. Les graphiques du pH en fonction du temps (jours) sont reportés à l'Annexe C et les résultats analytiques (matériaux énergétiques et nitrite/nitrate) à l'Annexe A.

4.3.1 Hydrolyse alcaline des constituants du PAX-48

Le Tableau 4-6 présente le sommaire de la dégradation des constituants du PAX-48 sous différentes conditions expérimentales.

Tableau 4-6: Dégradation des constituants du PAX-48 sous différentes conditions expérimentales

Condition (pH)	Température (°C)	Dégradation		
		NTO	DNAN	HMX
pH neutre (Contrôle)	5,2 ± 0,1	×	×	T _{ns}
	14,74 ± 0,01	×	×	T _{ns}
	24,2 ± 0,1	×	×	×
pH = 8	5,2 ± 0,1	×	×	T _{exp}
	14,74 ± 0,01	×	×	T _{exp}

(Avec tampon)	24,2 ± 0,1	×	×	T _{exp}
pH = 9 (Avec tampon)	5,2 ± 0,1	×	×	T _{exp}
	14,74 ± 0,01	×	×	T _{ns}
	24,2 ± 0,1	×	×	×
pH = 10	5,2 ± 0,1	×	×	T _{exp}
	14,74 ± 0,01	T _{ns}	✓	T _{exp}
	24,2 ± 0,1	T _{ns}	✓	T _{ns}
pH = 10 (avec NaOH)	5,2 ± 0,1	×	×	T _{exp}
	14,74 ± 0,01	×	✓	T _{exp}
	24,2 ± 0,1	×	✓	T _{exp}

T_{ns} = tendance non significative

T_{exp} = tendance exponentielle

X = Aucune dégradation

✓ = Dégradation linéaire

Les points orange et bleu sur les graphiques 4-2 à 4-4, 4-6, 4-7, 4-10 et 4-11 sont des duplicatas expérimentaux. Une tendance non significative désigne qu'il n'y a pas de différence significative entre les échantillons analysés, mais qu'une tendance est observable à la baisse. Cette tendance provient du fait qu'il y a peu de dégradation et que la variation de l'analyse sur la concentration initiale et la concentration dans les échantillons prélevés au cours de l'essai ne permet pas de déceler de tendance linéaire (Figure 4-2A). Pour ce qui est d'une tendance exponentielle, elle signifie que l'hydrolyse alcaline des MÉ est cinétiquement rapide au début de l'expérience et cinétiquement lente par la suite. Cette tendance ne suit pas la cinétique d'une réaction de premier ordre (Figure 4-2B).

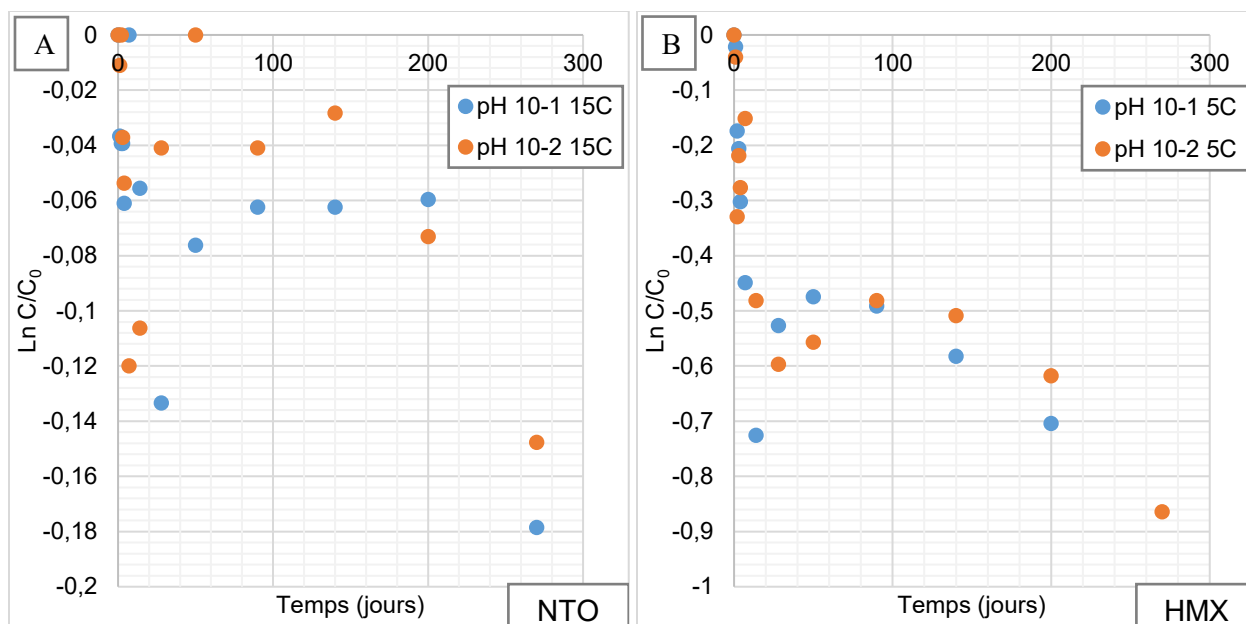


Figure 4-2: Graphiques du logarithme naturel de la concentration relative en MÉ en fonction du temps Exemples de tendances non significatives ou exponentielles : (A) Hydrolyse alcaline du NTO à pH 10 et 15°C (Dégradation non significative) (B) Hydrolyse alcaline du HMX à pH 10 et 5°C (Dégradation exponentielle)

Aucune dégradation du NTO pur dans l'eau n'est observée à 5°C, mais une légère dégradation sans tendance significative est observée à pH 10 et à des températures de 15 et 25°C. Cela confirme que le NTO est très persistant dans les eaux alcalines avec un pH de 8 à 10 comme mentionné dans Le Campion *et al.* (1999a) et Pace *et al.* (1995).

Pour le HMX pur dans l'eau, une tendance exponentielle de dégradation (Figure 4-2B) est perçue pour la plupart des conditions expérimentales étudiées, indiquant qu'il peut être dégradé dans l'environnement.

La dégradation du DNAN est observée linéairement dans quatre conditions expérimentales, soit à pH 10 (avec tampon ou avec NaOH) et à une température de 15°C ou 25°C.

Les figures 4-3, 4-4 et 4-5 représentent la dégradation totale du PAX-48 en solution dans les conditions les plus favorables (pH 10) en fonction du temps. Une dégradation linéaire est observable tout au long de ces essais. Il est important de préciser que les graphiques tracés sont fortement influencés par le NTO, qui est le constituant majoritaire du PAX-48 et par le DNAN, deuxième constituant en proportion.

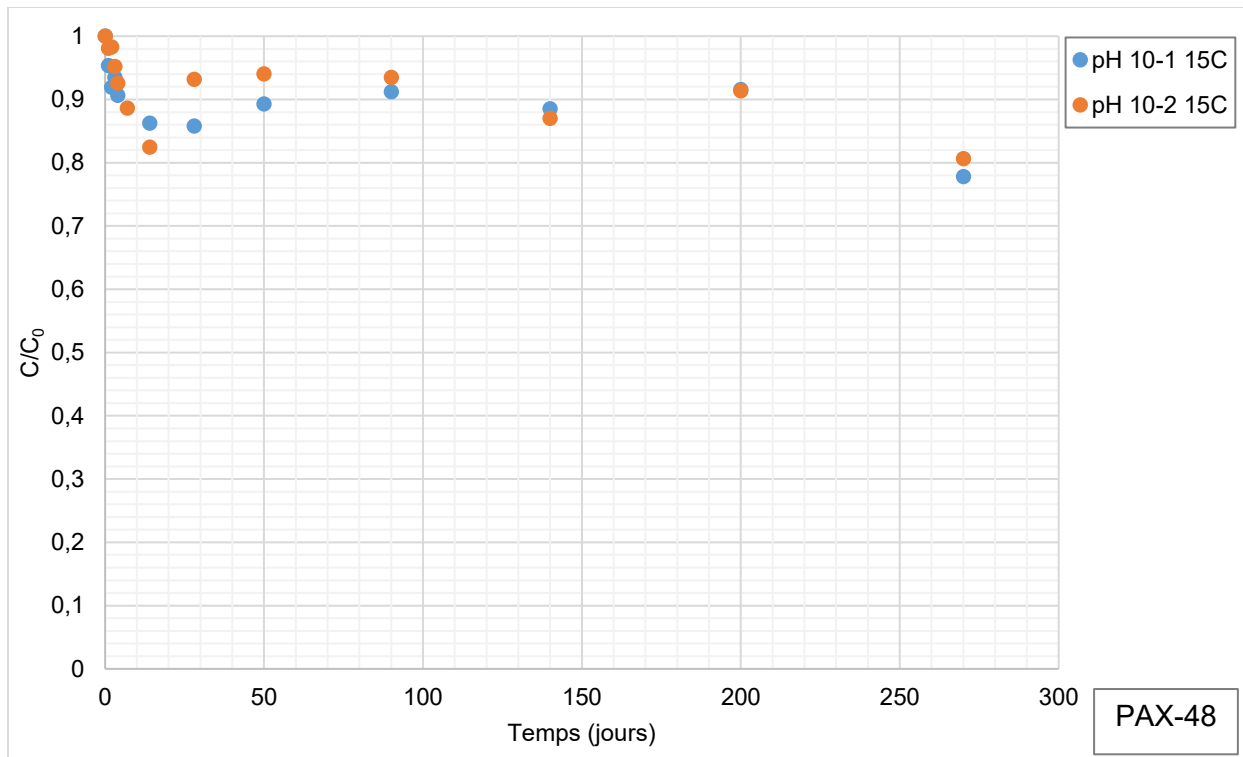


Figure 4-3: Hydrolyse alcaline du PAX-48 à pH 10 et 15°C

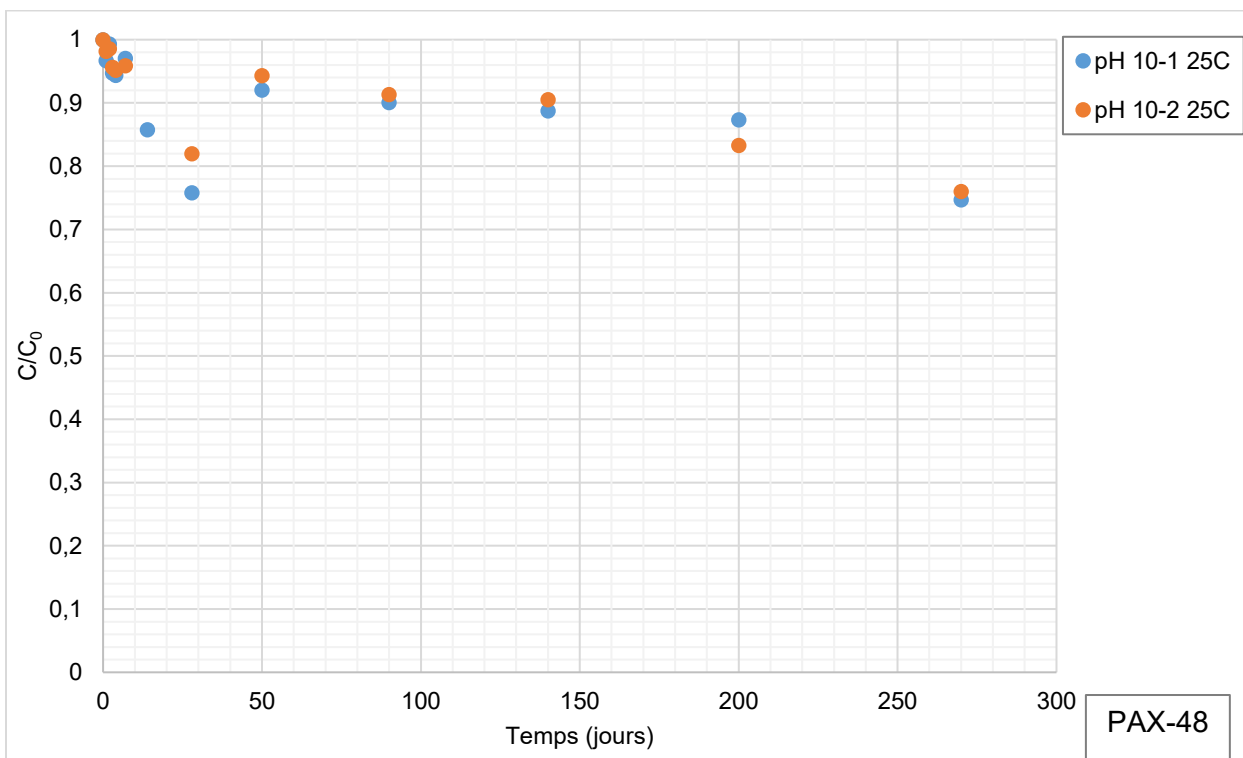


Figure 4-4: Hydrolyse alcaline du PAX-48 à pH 10 et 25°C

En comparant les figures 4-3 et 4-4, il est démontré que la dégradation du PAX-48 à pH de 10 est similaire à 25°C et 15°C.

La Figure 4-5 présente l'hydrolyse alcaline de PAX-48 à pH 10 avec l'ajout de NaOH. Ces courbes démontrent l'effet de la température sur la cinétique de l'hydrolyse alcaline. À 5°C et 15°C, la dégradation n'est pas significative tandis qu'à 25°C, elle est linéaire.

Lorsque les données des figures 4-3 et 4-4 sont comparées à celles de la Figure 4-5, de légères différences peuvent être observées. Il semble que la présence de tampon d'acide borique ait le même impact sur la dégradation du PAX-48 à 25°C que le NaOH. Cependant, la dégradation à 15°C est cinétiquement plus favorable lorsque le tampon d'acide borique est présent. Cela peut être dû aux concentrations initiales des composés dans le mélange et à la baisse du pH du test sans l'utilisation d'un tampon, passant d'un pH d'environ 10 à environ 7,5 vers la fin de l'essai (Annexe B). Il est important de noter que la présence de NaOH est plus représentative de l'environnement que la présence d'un tampon d'acide borique.

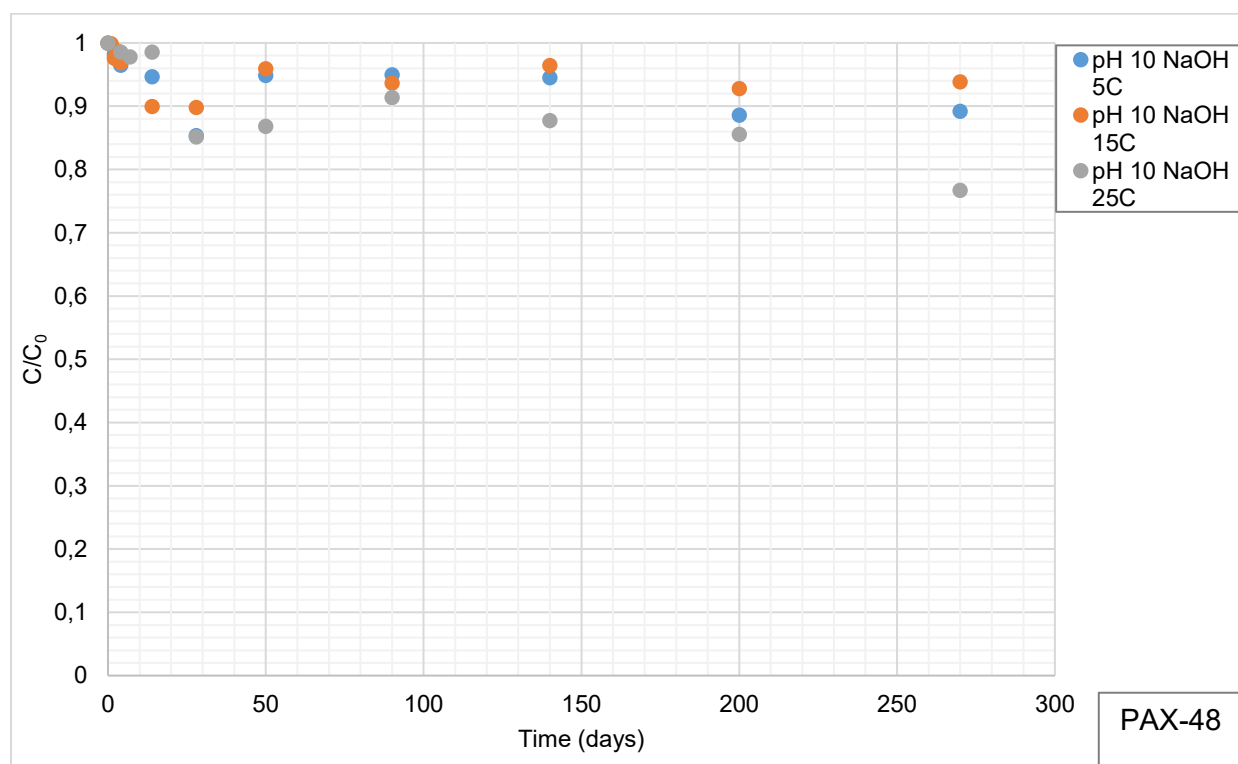


Figure 4-5: Hydrolyse alcaline du PAX-48 à pH 10 avec ajout de NaOH

Les graphiques de dégradation du DNAN (Figures 4-6, 4-7 et 4-8) montrent que celui-ci influence grandement l'allure des courbes. Étant le deuxième composé majoritaire du PAX-48, sa dégradation régit la forme des courbes.

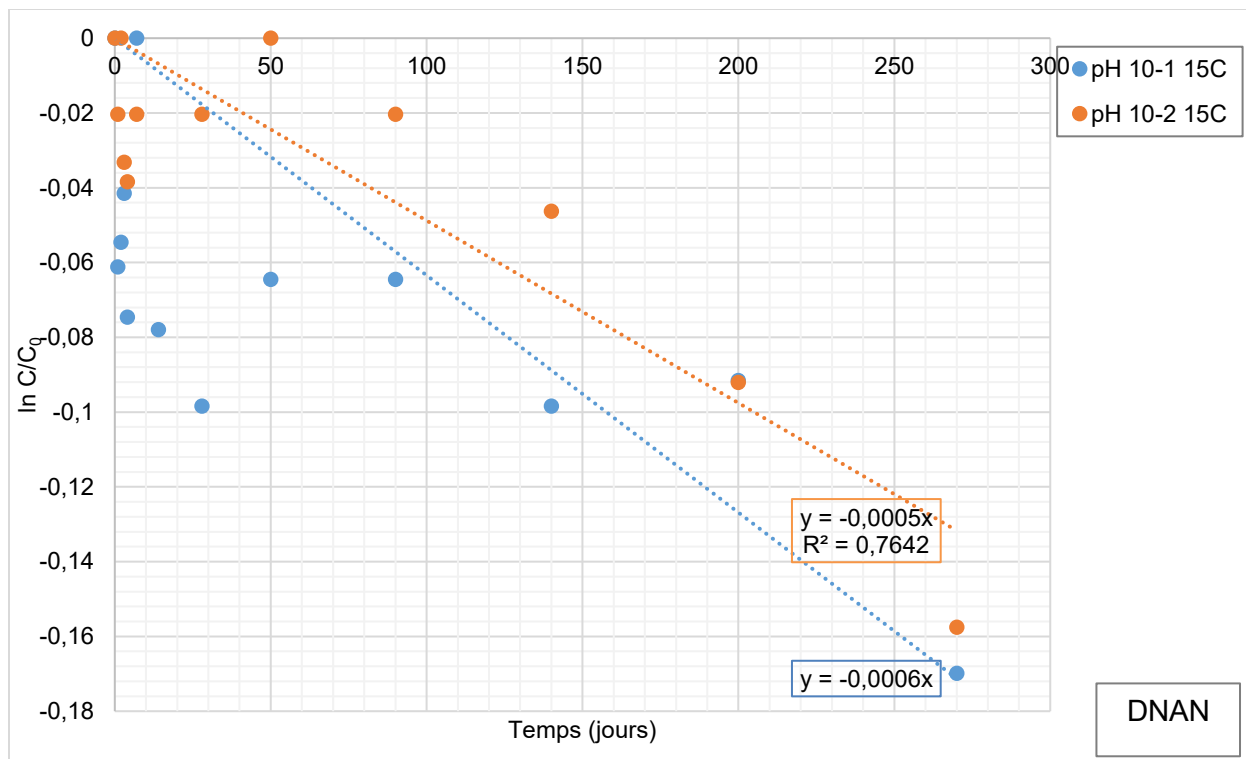


Figure 4-6: Hydrolyse alcaline du DNAN dans le PAX-48 à pH 10 et 15°C

La Figure 4-6 représente l'hydrolyse alcaline du DNAN dans le PAX-48 à pH 10 et 15°C. Une légère différence est observée entre les deux répliquas. Afin de simplifier l'interprétation, seul le deuxième répliqua (points orange) est considéré pour le reste de cette étude en raison de sa tendance linéaire. La moyenne n'est pas prise en compte, car le premier répliqua (points bleu) exhibe une tendance exponentielle.

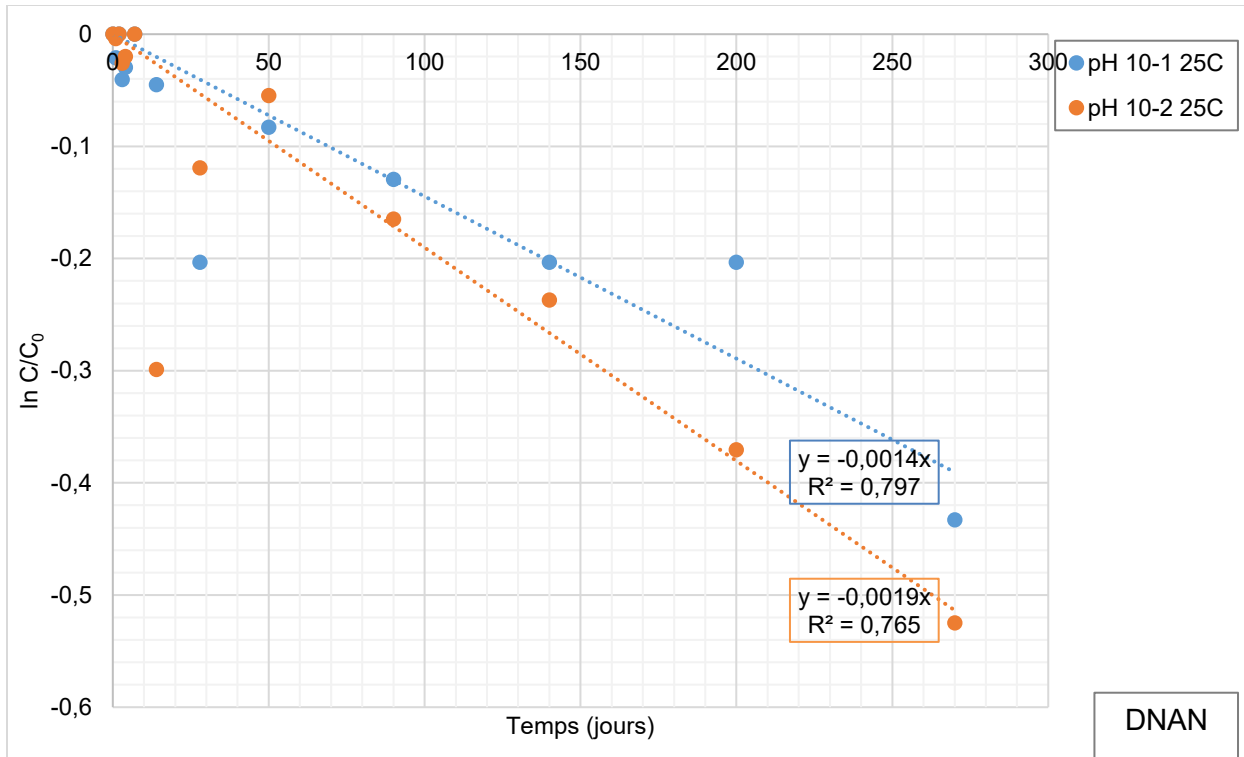


Figure 4-7: Hydrolyse alcaline du DNAN dans le PAX-48 à pH 10 et 25°C

La Figure 4-7 représente l'hydrolyse alcaline du DNAN dans le PAX-48 à pH 10 et 25°C. Les résultats démontrent une dégradation linéaire pour les deux répliquas avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,76.

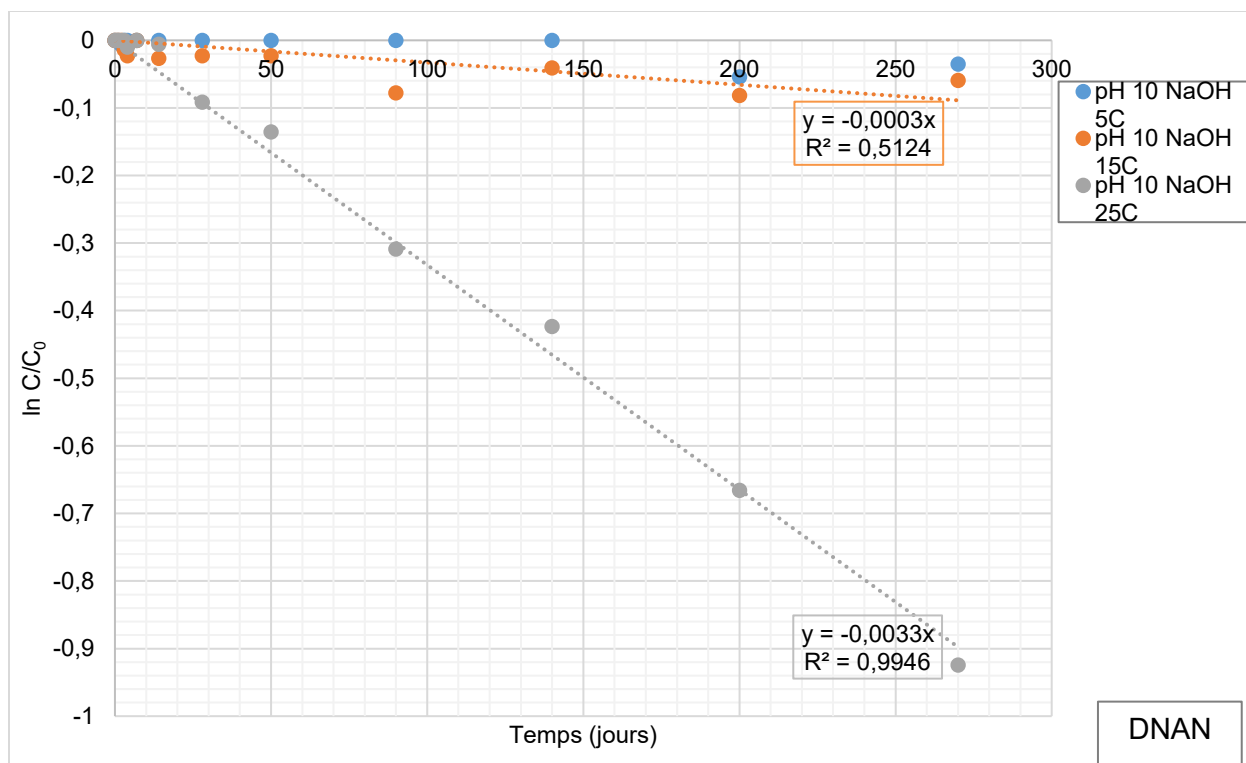


Figure 4-8: Hydrolyse alcaline du DNAN dans le PAX-48 à pH 10 avec ajout de NaOH

Le tampon pH utilisé a un effet sur l'hydrolyse alcaline du DNAN dans le PAX-48. Les figures 4-7 et 4-8 montrent que le taux de dégradation du DNAN sans ajout de tampon (ajout NaOH) est le double de celui mesuré lorsqu'un tampon d'acide borique est ajouté aux conditions les plus favorables de l'essai (pH 10 et 25°C).

Le Tableau 4-7 compile les constantes de dégradation (k_1) et illustre les temps de demi-vie ($t_{1/2}$) déterminés pour chaque MÉ lorsqu'exposé à des conditions alcalines. Il n'est possible d'extraire les constantes d'hydrolyse alcaline pour le NTO et le HMX, en raison de leurs tendances exponentielles ou non significatives.

Tableau 4-7: Dégradation significative des constituants du PAX-48 selon les conditions expérimentales

Condition (pH)	Température (°C)	Constante de dégradation (k_1 , j^{-1})						Temps de demi-vie (jours)		
		NTO	(R^2)	DNAN	(R^2)	HMX	(R^2)	NTO	DNAN	HMX
pH = 10 (Tampon)	14,74 ± 0,01	T_{ns}	n.a.	4,88x10 ^{-4*}	0,76*	T_{exp}	n.a.	n.a.	1420	n.a.
	24,2 ± 0,1	T_{ns}	n.a.	1,67(±0,32) x10 ⁻³	0,78	T_{ns}	n.a.	n.a.	414±81	n.a.
pH = 10 (NaOH)	14,74 ± 0,01	×	n.a.	3,29x10 ⁻⁴	0,51	T_{exp}	n.a.	n.a.	2107	n.a.
	24,2 ± 0,1	×	n.a.	3,33x10 ⁻³	0,99	T_{exp}	n.a.	n.a.	208	n.a.

*Tendance linéaire du répliqua #2

T_{ns} = tendance non significative

T_{exp} = tendance exponentielle

X = Aucune dégradation

n.a. = Pas disponible

Les temps de demi-vie déterminés pour le DNAN varient entre 208 à 2107 jours pour les conditions expérimentales à pH 10 et à température de 15 et 25°C. La dégradation à pH 10 avec ajout de NaOH et à 25°C démontre un coefficient de corrélation élevé ($R^2 > 0,99$). Ces conditions, rarement rencontrées dans les eaux et les sols du Canada, suggèrent donc que le DNAN possède un temps de demi-vie supérieur à 208 jours dans l'environnement. Salter-Blanc *et al.* (2013) ont étudié l'hydrolyse alcaline du DNAN sous plusieurs températures et plusieurs pH. À un pH de 11 et une température de 25 et 40°C, ils obtiennent une constante de dégradation de 0,041 et 0,335 j^{-1} , avec des temps de demi-vie de 16,9 et 2,1 jours respectivement. Ces constantes sont 12 à 100 fois supérieures à celle déterminée à pH 10 et 25°C. Les modèles développés par Sviatenko *et al.* (2014) suggèrent que le DNAN possède un temps de demi-vie de 0,41 jour à pH 13 et à 25°C ($k_1 = 1,69 j^{-1}$). L'étude de Ulrich *et al.* (2018) montre que la dégradation par l'hydrolyse alcaline se produit à un taux de 0,19 j^{-1} (demi-vie de 3,65 jours) à un pH de 12 et à température

ambiante. Ces valeurs déterminées dans la littérature démontrent que le DNAN est fortement affecté par les pH supérieurs à 10.

Selon Le Campion *et al.* (1999a) et Pace *et al.* (1995), le NTO ne se dégrade pas significativement en milieu alcalin. Cette observation est également obtenue lors d'essais préliminaires par Koutsospyros *et al.* (2012). Les résultats démontrent que le NTO subit une hydrolyse alcaline non significative. Ceci ne permet pas d'établir des constantes de dégradation et des temps de demi-vie et confirme que l'hydrolyse alcaline ne contribue pas à l'atténuation naturelle du NTO.

Le comportement en dégradation alcaline du HMX varie en fonction du pH. Il se dégrade parfois plus rapidement à des conditions moins favorables (pH 8) qu'à des conditions favorables (pH 10). Comparativement au NTO, l'hydrolyse du HMX est bien connue de la littérature (Balakrishnan *et al.*, 2003; Heilmann *et al.*, 1994; Heilmann *et al.*, 1996; Makarov *et al.*, 2009; Sviatenko *et al.*, 2016). Les chercheurs ont démontré que le HMX est sensible à l'hydrolyse alcaline à pH élevé. Selon Balakrishnan *et al.* (2003), le HMX se dégrade lentement lorsqu'exposé à un pH de 10. Cependant, lorsqu'exposé à un pH de 12,3, il se dégrade en 60h. Les essais à pH > 10 et à 50-80°C de Heilmann *et al.* (1994) démontrent que le HMX se dégrade rapidement lorsqu'exposé à ces conditions. D'autres essais par Heilmann *et al.* (1996) démontrent une cinétique lente à pH de 10 et à 50°C comparativement aux autres conditions plus extrêmes. Il est ainsi peu probable que le HMX se dégrade dans les sols canadiens selon cette étude. Makarov *et al.* (2009) ont effectué des essais à des températures de 5°C à 35°C et à un pH de 12,6, illustrant les différentes constantes de dégradation. D'après leurs résultats, aucune hydrolyse alcaline n'est significative à 5°C et 10°C. Cependant, des taux de dégradation de 0,02 et 0,08 min⁻¹ respectivement à 15°C et 25°C sont décelés. Les modèles de Sviatenko *et al.* (2016) suggèrent que le temps de demi-vie du HMX est de 1400 jours à pH 9,5 et à 25°C. Ces articles ne correspondent pas avec les résultats, qui ne permettent pas d'établir un taux de dégradation significatif. Il est ainsi possible que la présence du NTO et du DNAN en solution ait affecté la dégradation du HMX par une interaction entre composantes.

Pendant toute la durée des expériences (270 jours), aucune dégradation n'a été observée pour le NTO et le DNAN, avec des variations moyennes de concentrations de respectivement 3% et 2%. Le HMX ne se dégrade pas à 25°C avec une variation moyenne de concentration de 10%. Cependant, le HMX subit une dégradation abiotique à 5°C et 15°C (Figure 4-9).

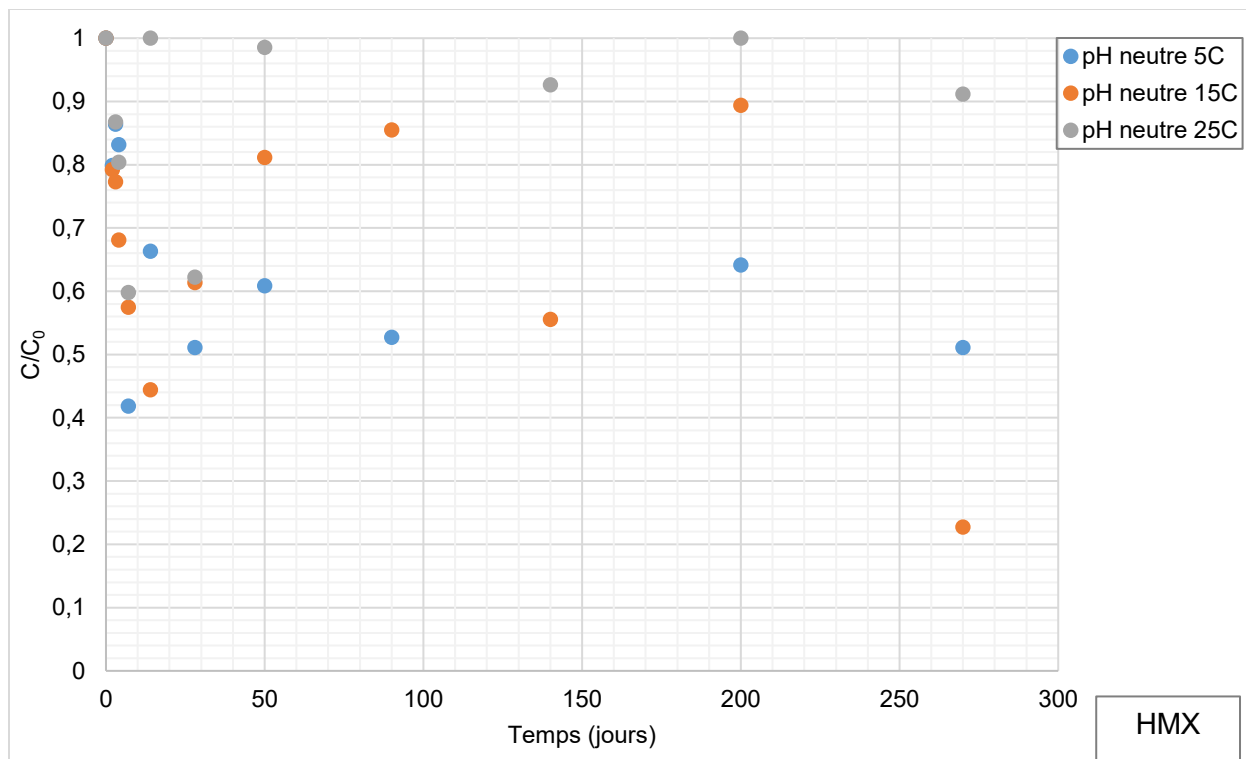


Figure 4-9: Hydrolyse alcaline du HMX dans le PAX-48 à pH neutre

Le comportement du HMX à la Figure 4-9 est incohérent, considérant que la dégradation est régie par la température selon l'équation d'Arrhénius. Il serait logique qu'il y ait une dégradation plus importante à 25 qu'à 5°C, contrairement à ce qui est observé sur la Figure 4-9. La surestimation ou sous-estimation de certaines concentrations est possible, expliquant la distribution illustrée ci-dessus. La variabilité des concentrations est possiblement causée par une erreur de dilution en vue d'analyse de l'échantillon ou une erreur de manipulation lors de l'échantillonnage.

4.3.2 Production de nitrites/nitrates

Comme mentionné à la section 3.1.2, les concentrations en nitrite (NO_2) et nitrate (NO_3) ne sont pas corrigées en fonction de la dégradation des matériaux énergétiques pouvant se produire lors de l'analyse et ainsi, celles-ci pourraient être surestimées. Le nitrite et nitrate sont des sous-produits de dégradation par hydrolyse alcaline majoritaires pour le DNAN et le HMX (Heilmann *et al.*, 1996; Salter-Blanc *et al.*, 2013). La production de nitrite et nitrate a été suivie tout au long des essais d'hydrolyse alcaline. Les courbes aux figures 4-10, 4-11 et 4-12 présentent la production de nitrate (mg/L) selon la concentration relative (C/C_0) en fonction du temps (jours). Les concentrations en nitrites ne sont pas affichées, car elles étaient négligeables. Une production sera interprétée par une concentration relative supérieure à 1.

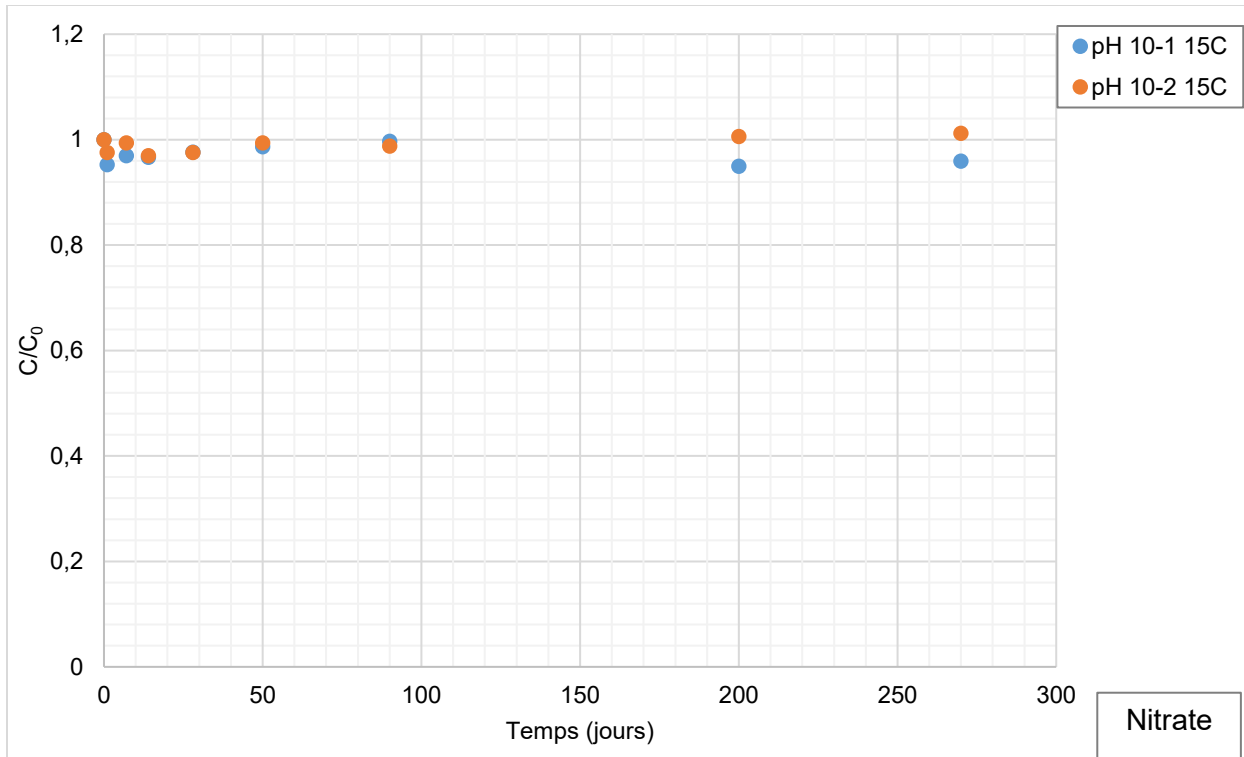


Figure 4-10: Production de nitrate par l'hydrolyse alcaline du PAX-48 à pH 10 et 15°C

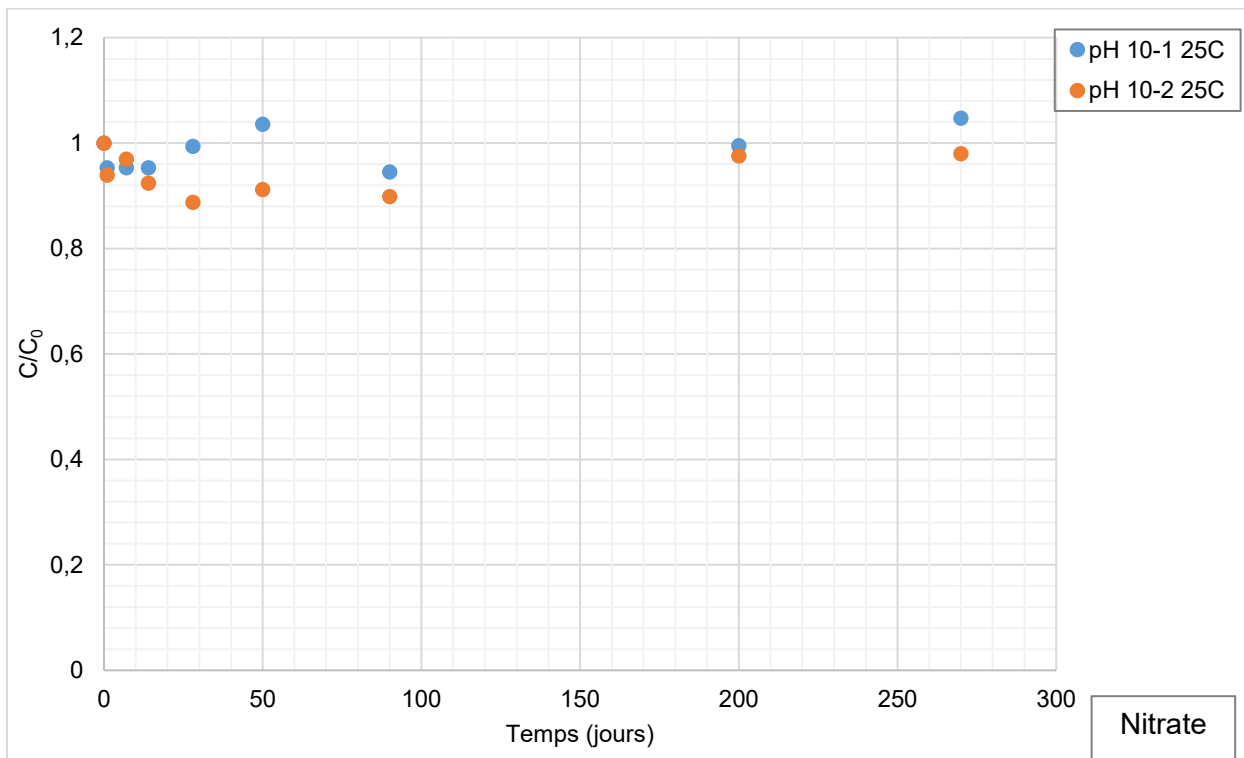


Figure 4-11: Production de nitrate par l'hydrolyse alcaline du PAX-48 à pH 10 et 25°C

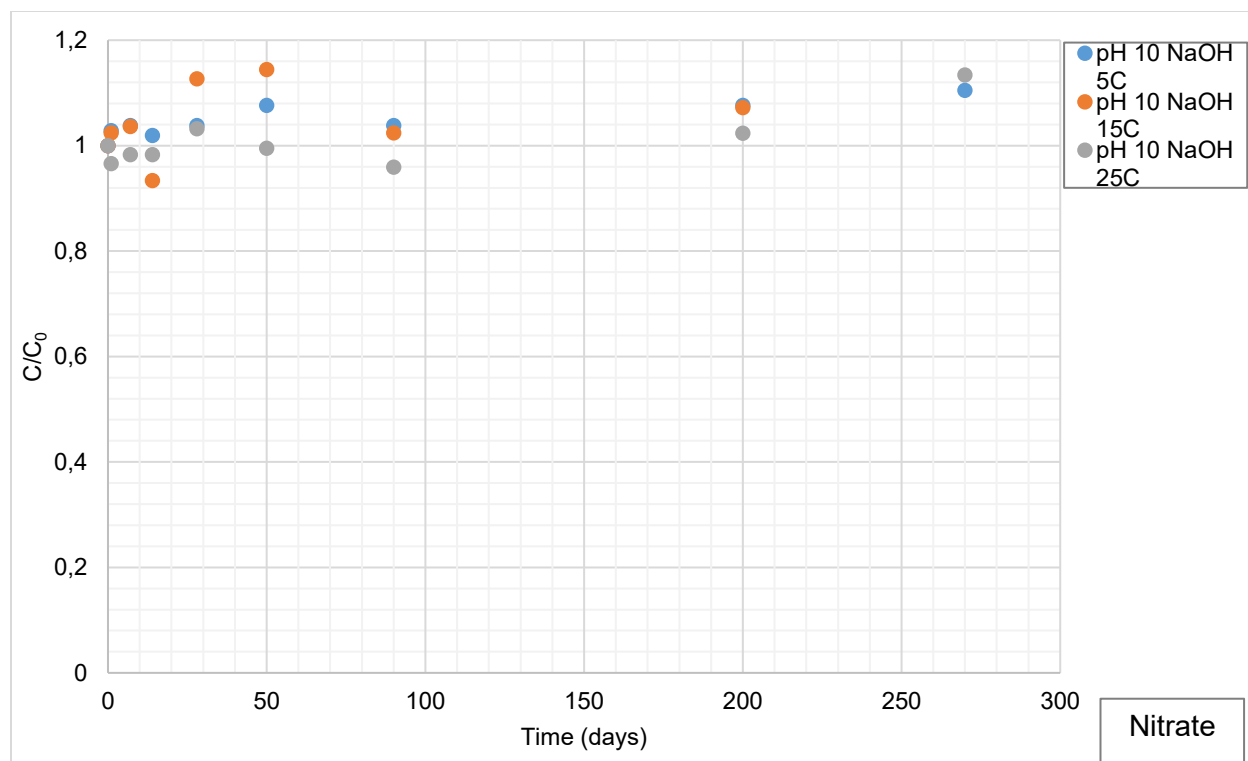


Figure 4-12: Production de nitrate par l'hydrolyse alcaline du PAX-48 à pH 10 avec ajout de NaOH

Les figures 4-10 et 4-11 démontrent les concentrations relatives de nitrate obtenues pour les essais à pH 10 avec tampon d'acide borique et à température de 15 et 25°C. Aucune production de nitrate par l'hydrolyse alcaline n'est constatée à ces conditions. La Figure 4-12 représente la production de nitrate à pH 10 avec ajout de NaOH. Ce test démontre une production de nitrate comme sous-produit de dégradation. Les essais avec tampon pH (Figures 4-10 et 4-11) peuvent suggérer l'inhibition de la production de nitrate, car la concentration relative (C/C_0) n'augmente pas. Cette inhibition peut être expliquée par le fait que les produits de dégradation intermédiaires ne soient pas entièrement dégradés au moment de l'échantillonnage lors des essais avec tampon ou que ces produits aient réagi avec le tampon d'acide borique. L'utilisation d'un tampon pH n'est donc pas favorable pour ce genre d'essais.

4.4 Dissolution du PAX-48 au goutte-à-goutte

Les taux de dissolution des composantes du PAX-48 (NTO, DNAN et HMX) ont été déterminés à température ambiante en triplicats. Un débit de 15 mL/jour a été fixé tout au long de l'essai et l'échantillonnage effectué aux trois jours. Les expériences ont été arrêtées lorsque les filtres

Buchner ont été complètement bloqués. Les conditions expérimentales et les résultats analytiques des expériences se retrouvent à l'annexe A.

4.4.1 Dissolution des matériaux énergétiques

Les figures 4-13, 4-14 et 4-15 présentent les courbes de dissolution des MÉ (NTO, DNAN et HMX) à partir des cylindres de PAX-48. Celles-ci illustrent la masse cumulée de MÉ (mg) en fonction des précipitations totales (mm) de chacun des trois cylindres exposés. Les courbes de pH de l'effluent sous les filtres Buchner sont présentées à l'Annexe B.

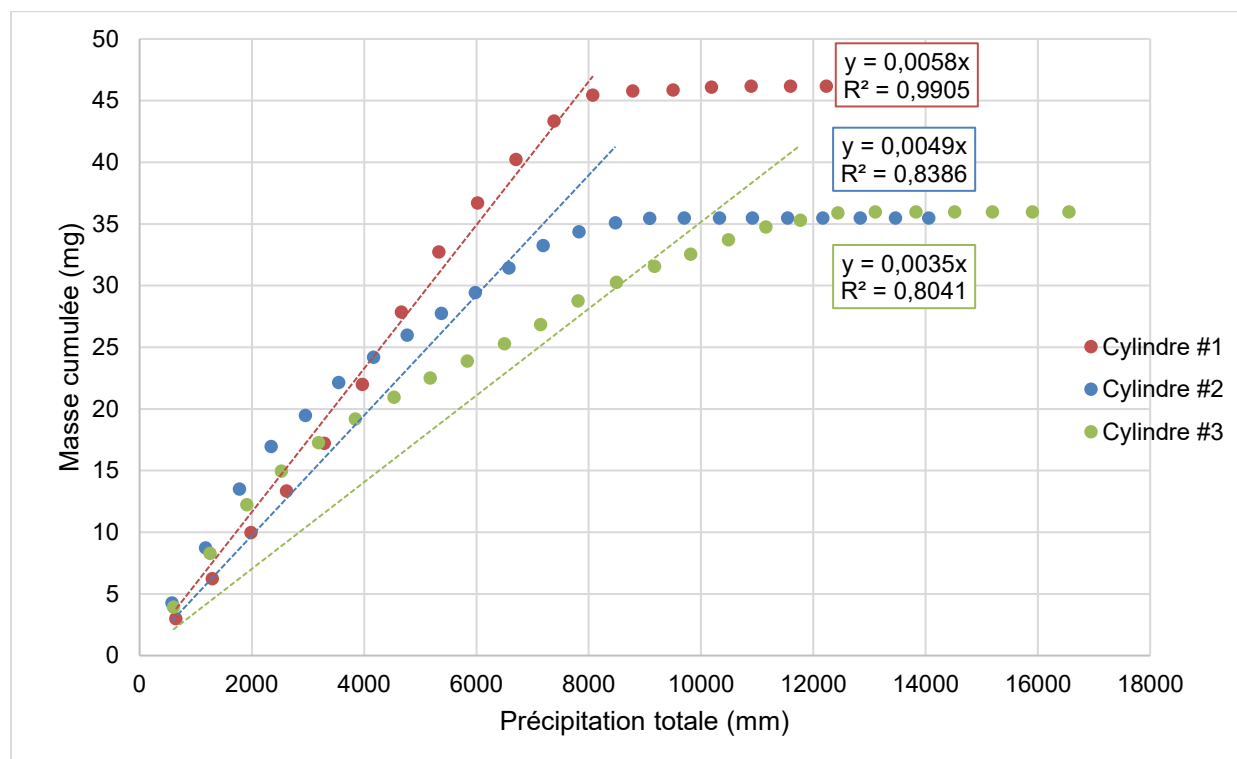


Figure 4-13: Courbes de dissolution du DNAN au goutte-à-goutte à partir de cylindres de PAX-48

La courbe de dissolution du DNAN pour les cylindres de PAX-48 (Figure 4-13) est linéaire pour le cylindre #1 et parabolique pour les cylindres #2 et #3. La masse de DNAN dissoute atteint pour les trois cylindres un plateau indiquant une dissolution complète. La différence de dissolution peut s'expliquer par le piégeage du DNAN dans les cristaux de HMX qui se dissout à un taux inférieur à celui du DNAN. Ce phénomène a également été observé par Taylor *et al.* (2015b) sur des particules d'IMX-101 et IMX-104. Pour le cylindre #1, il est possible que le DNAN soit plus disponible en surface que le HMX, permettant au DNAN de se dissoudre à un taux constant.

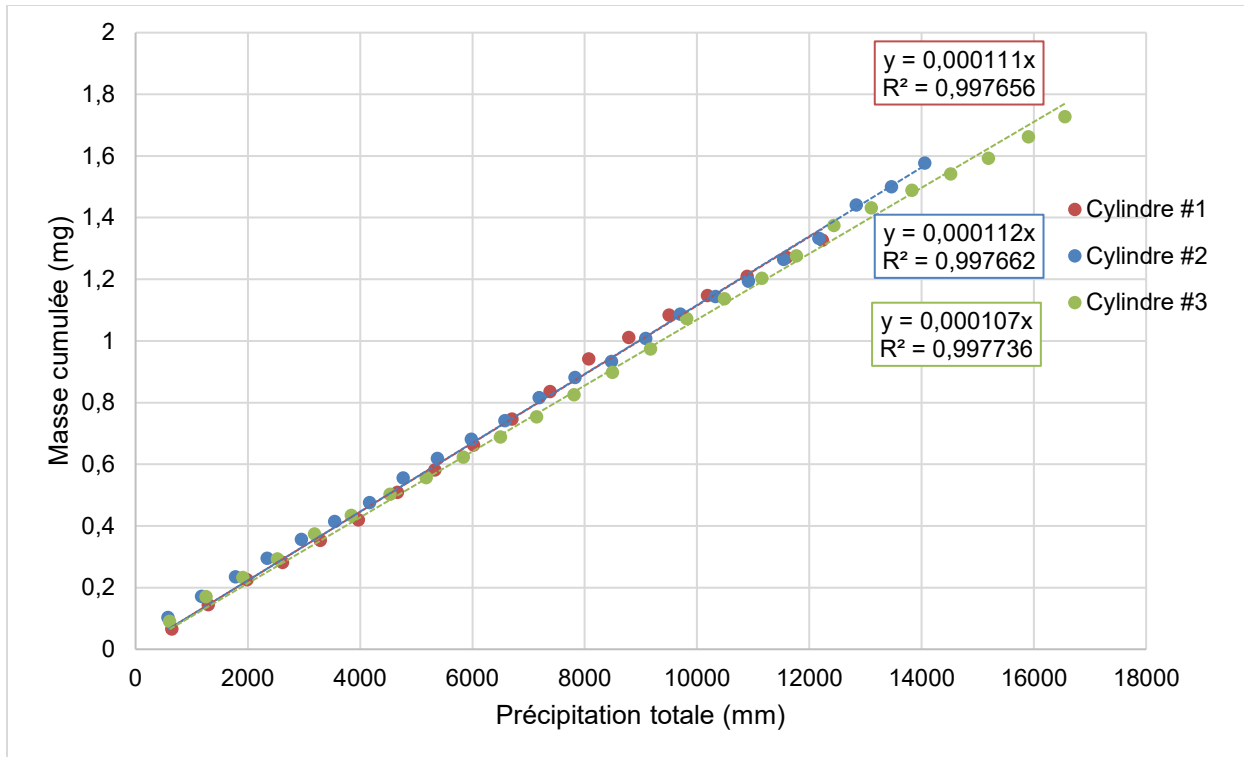


Figure 4-14: Courbes de dissolution du HMX au goutte-à-goutte à partir de cylindres de PAX-48

La Figure 4-14 présente les courbes de dissolution du HMX pour les cylindres de PAX-48. Il est démontré que le HMX se dissout de manière constante tout au long de l'essai en raison de sa lente dissolution. Même après une précipitation totale de plus de 12000 mm, le HMX ne s'est pas complètement dissous et peut ainsi encore agir comme inhibiteur de la dissolution du DNAN. Les résultats obtenus suggèrent que le HMX sera persistant à la surface du sol, en raison de son faible taux de dissolution.

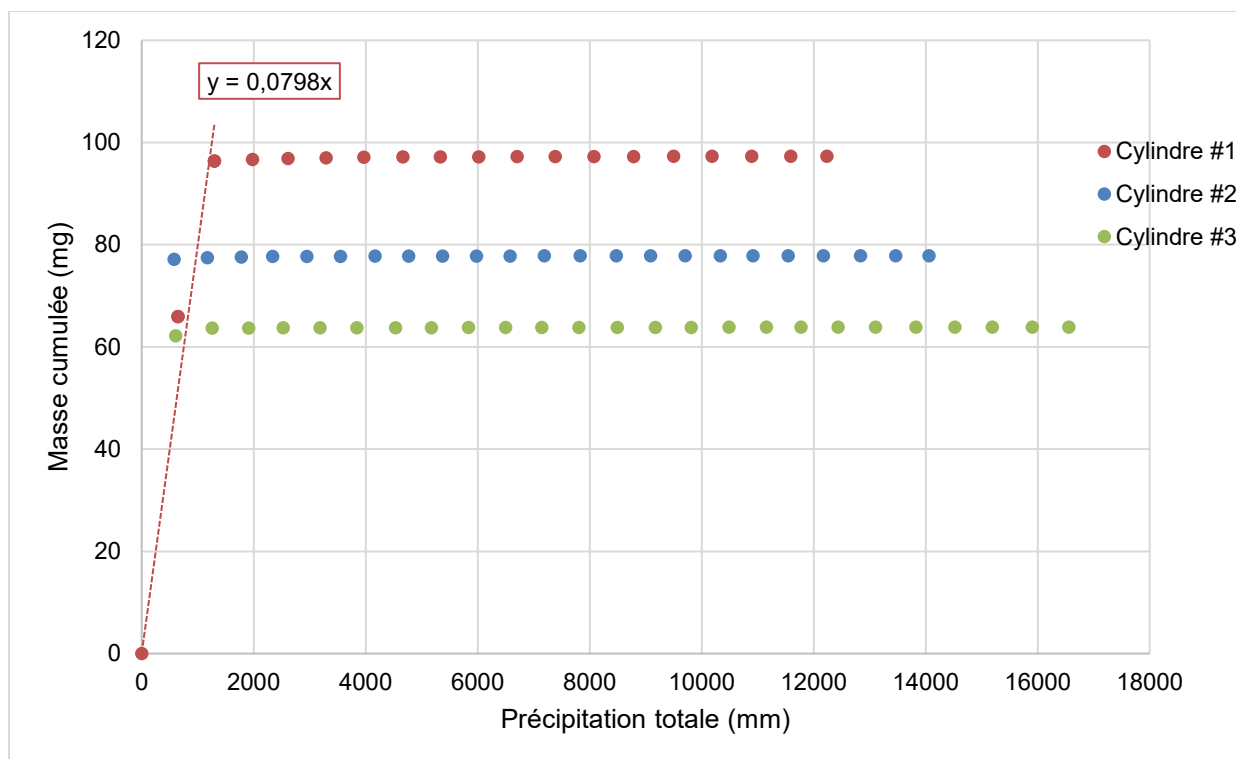


Figure 4-15: Courbes de dissolution du NTO au goutte-à-goutte à partir de cylindres de PAX-48

La Figure 4-15 présente les courbes de dissolution du NTO pour les cylindres de PAX-48. Le NTO possède un taux de dissolution très élevé tel qu'indiqué par l'atteinte d'un plateau dans la masse dissoute pour chacun des trois cylindres avec une faible quantité de précipitation (moins de 500 mm de pluie). Un essai avec un échantillonnage de plus petits volumes est requis pour déterminer son taux de dissolution. Ce comportement est en accord avec la grande solubilité du NTO déterminée à la section 4.1. Taylor *et al.* (2015b) ont observé une dissolution rapide du NTO dans les particules d'IMX-101 et IMX-104. Selon leur étude, le NTO est complètement dissous après une application de 84 mL d'eau de pluie. Cet essai suggère que le NTO sera rapidement dissous et moins présent dans les sols que dans les eaux de ruissellement et d'infiltration.

Les taux de dissolution mesurés lors des essais au goutte-à-goutte sur cylindres de PAX-48 sont présentés au Tableau 4-8. Les taux sont différents pour les composantes du PAX-48 selon l'ordre : NTO>DNAN>HMX. Le NTO se dissout très rapidement tandis que le HMX possède le taux de dissolution le plus faible. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Taylor *et al.* (2015b) et Richard and Weidhaas (2014b) pour l'IMX-101, l'IMX-104 et le PAX-21. Ils démontrent que les taux de dissolution des composés dans une formulation sont en accord avec leurs solubilités : NTO (15 800mg/L) > DNAN (209mg/L) > HMX (5,5 mg/L) à 20°C. Cette observation est également rapportée par Monteil-Rivera *et al.* (2010) pour le HMX contenu dans les

formulations d'Octol et de GIM. Leur étude démontre une différence entre les taux de dissolution du HMX dans l'Octol et le GIM. Ceci illustre qu'il existe un effet de matrice cristalline significatif sur la dissolution globale des matériaux énergétiques.

Tableau 4-8: Taux de dissolution des composantes du PAX-48 déterminés lors d'essais de dissolution par gouttes sur des cylindres de PAX-48

Expérience	Taux de dissolution (mg/mm de précipitation)					
	HMX	R ²	DNAN	R ²	NTO	R ²
Cylindre #1	0.000111	0.9977	0.0058	0.9905	Rapide (>0.08)	n.a.
Cylindre #2	0.000112	0.9977	0.0049	0.8386	Rapide	n.a.
Cylindre #3	0.000107	0.9977	0.0035	0.8041	Rapide	n.a.
Moyenne	0.000110	0.9977	0.0047	0.8777	n.a.	n.a.
Écart-type	2.64E-06	n.a.	0.0012	0.0991	n.a.	n.a.

¹selon la surface de contact du cylindre

L'avantage environnemental d'un résidu ayant un faible taux de dissolution est qu'il sera exposé à la surface du sol plus longtemps, pouvant ainsi s'atténuer de manière naturelle par la photodégradation ou être facilement pris en charge par le personnel militaire.

4.4.2 Limitation de l'expérience

Lors de ces essais, la surface de contact est supposée fixe. Cela suggère qu'il n'y a pas de micropores produits à la surface du cylindre lors de la dissolution et qu'il n'y a pas de fragmentation du cylindre causée par les chocs physiques des gouttes d'eau. Aussi, il est supposé que la goutte de pluie recouvre entièrement la surface verticale du cylindre et donc qu'il n'y ait aucune éclaboussure sur les parois du fritté. Les cylindres n'étaient pas parfaitement identiques, ce qui affecte la quantité de certains MÉ, la matrice cristalline et le comportement lors de la dissolution au cours des expériences.

Les taux de dissolution mesurés ne sont pas parfaitement représentatifs de la réalité, mais peuvent donner une idée des taux de dissolution des constituants du PAX-48. Comme mentionne Taylor *et al.* (2009), les gouttes de pluie artificielles sont généralement de plus grande taille, ne simulant pas une pluie naturelle. De plus, cet essai est limité par la fréquence de la pluie. Il n'y a pas de période de sécheresse, donc le cylindre est toujours exposé à l'eau. Ceci accélère la

dissolution des constituants du PAX-48 puisqu'il y a une sphère d'hydratation constante autour du cylindre. Dans cette étude, la température est maintenue constante et les cylindres mis à l'ombre. Ces conditions expérimentales, variable dans la nature, pourraient affecter la dissolution des cylindres de PAX-48. Comme démontré à la section 4.1, la température affecte considérablement la solubilité. La cinétique de dissolution d'un résidu de PAX-48 ne sera pas la même en été qu'au printemps ou en automne.

4.5 Biodégradation

Les essais de biodégradation ont été conduits à deux températures différentes (8 et 25°C) afin d'évaluer l'impact du PAX-48 sur la culture microbienne indigène des sols. Les sols utilisés (A et B) ont été prélevés dans des colonnes extérieures après 533 jours d'acclimatation entre le début des essais et l'échantillonnage à la surface des colonnes. La biodégradation des composés ainsi que la croissance microbienne sont suivies sur une période de 30 jours. Les échantillonnages et décomptes microbiens sont réalisés à un intervalle de 3-7 jours totalisant 7 événements. Les résultats analytiques et les décomptes microbiens obtenus peuvent être retrouvés à l'Annexe A.

4.5.1 Suivi des décomptes microbiens

Un total de 7 échantillonnages et décomptes microbiens a été effectué pour cette expérience. Les figures 4-16 et 4-17 montrent les courbes de décomptes microbiens (UFC – Unité formant colonie) dans les solutions inoculées à 8 et 25°C en fonction du temps (jours).

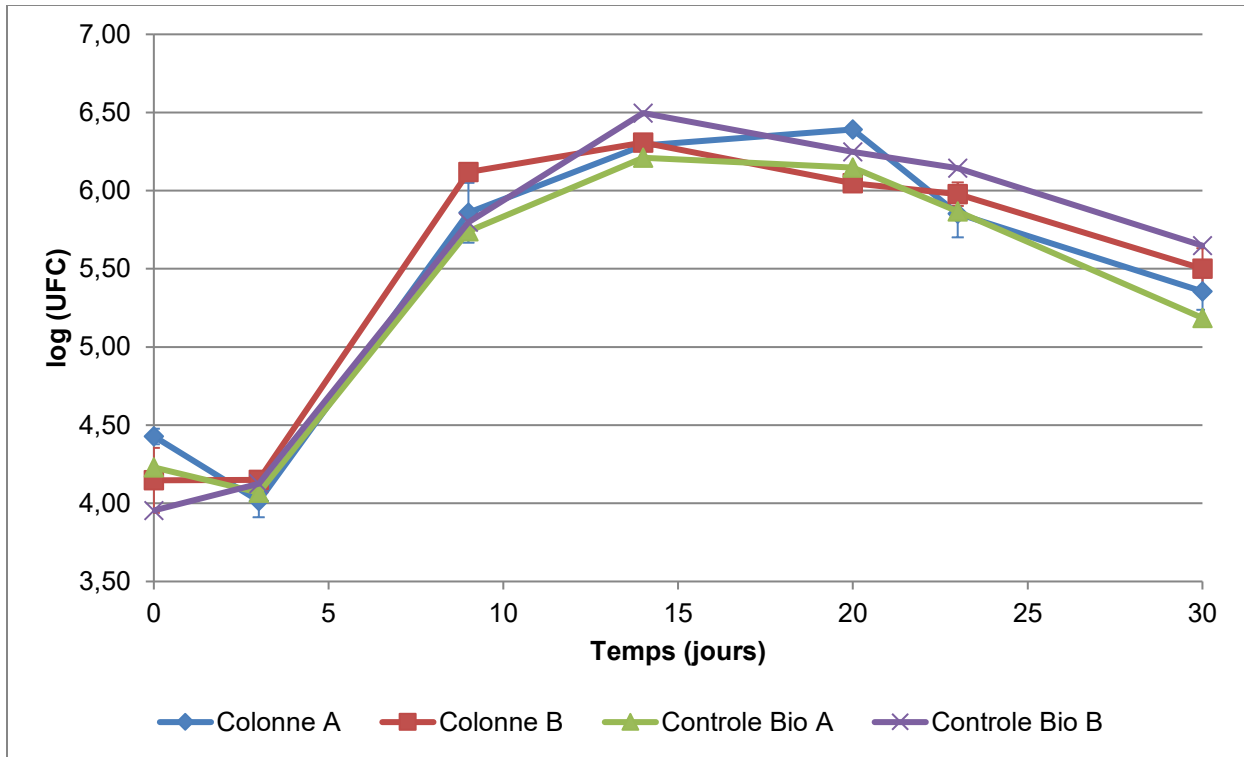


Figure 4-16: Croissance microbienne dans les solutions inocuées à 8°C

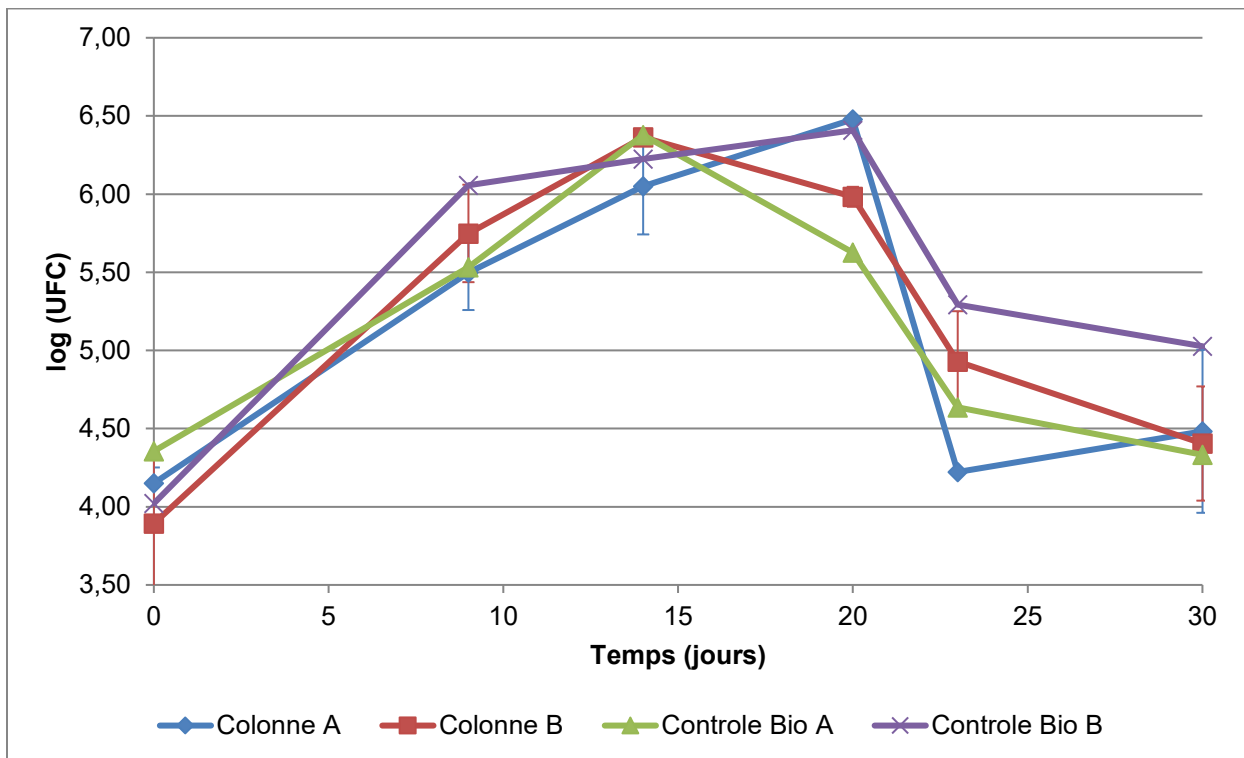


Figure 4-17: Croissance microbienne dans les solutions inocuées à 25°C

Sur la Figure 4-16, il semble y avoir une période de latence où il n'y a pas de croissance bactérienne. Cela peut être dû au fait que les bactéries ont dû s'adapter à une température plus froide, passant d'un climat d'environ 20°C à 8°C. Les pics de croissance sont observés environ au même moment, soit entre 14 jours et 21 jours. Cependant, la population maximale est moindre à 8°C qu'à 25°C. Ceci suggère la présence de différentes souches qui croient en fonction de la température ou de la possibilité que la croissance des souches soit ralentie par la basse température. Aussi, une phase de déclin semble être atteinte plus rapidement à 25°C, suggérant un métabolisme plus rapide à 25°C qu'à 8°C. Cela peut expliquer le déclin plus lent de la population à 8°C. Les contrôles biotiques démontrent une croissance microbienne semblable à celle des essais avec PAX-48. Le PAX-48 n'a donc pas d'effet significatif sur la croissance totale des microorganismes présents en solution. Par contre, il pourrait potentiellement influencer la diversité de la communauté. Les contrôles abiotiques, qui ne sont pas illustrés aux figures 4-16 et 4-17, ne démontrent aucune croissance microbienne.

4.5.2 Biodégradation aérobie du PAX-48 à 8°C

Les figures 4-18 et 4-19 présentent la biodégradation des constituants du PAX-48 à 8°C par les bactéries indigènes des sols A (sans matière organique) et B (ajout de matière organique) en fonction du temps (jours). Aucune dégradation du DNAN et NTO n'est perçue. Aucune production de nitrite et nitrate n'est décelée lors de l'essai. Les essais abiotiques n'ont pas été concluants, car aucune concentration en MÉ n'a été décelée tout au long de ces essais. Pourtant, ces essais devaient contenir des MÉ. Il est possible que l'ajout de MÉ n'ait pas été réalisé. Dans les essais de biodégradation, une dégradation du HMX dans le PAX-48 est apparente au début, diminuant sa concentration initiale d'environ 45% après 3 jours.

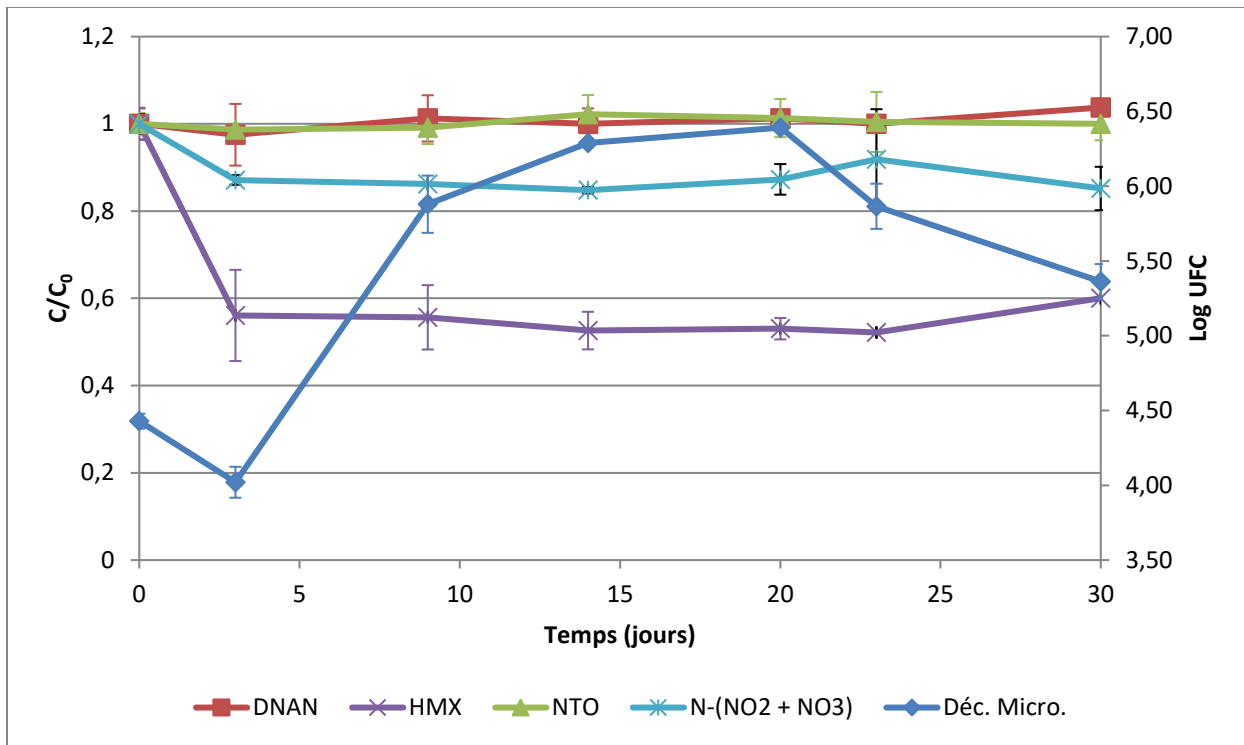


Figure 4-18: Biodégradation aérobie des constituants du PAX-48 par les bactéries indigènes du sol A à 8°C (Déc. Micro. désigne le décompte microbien)

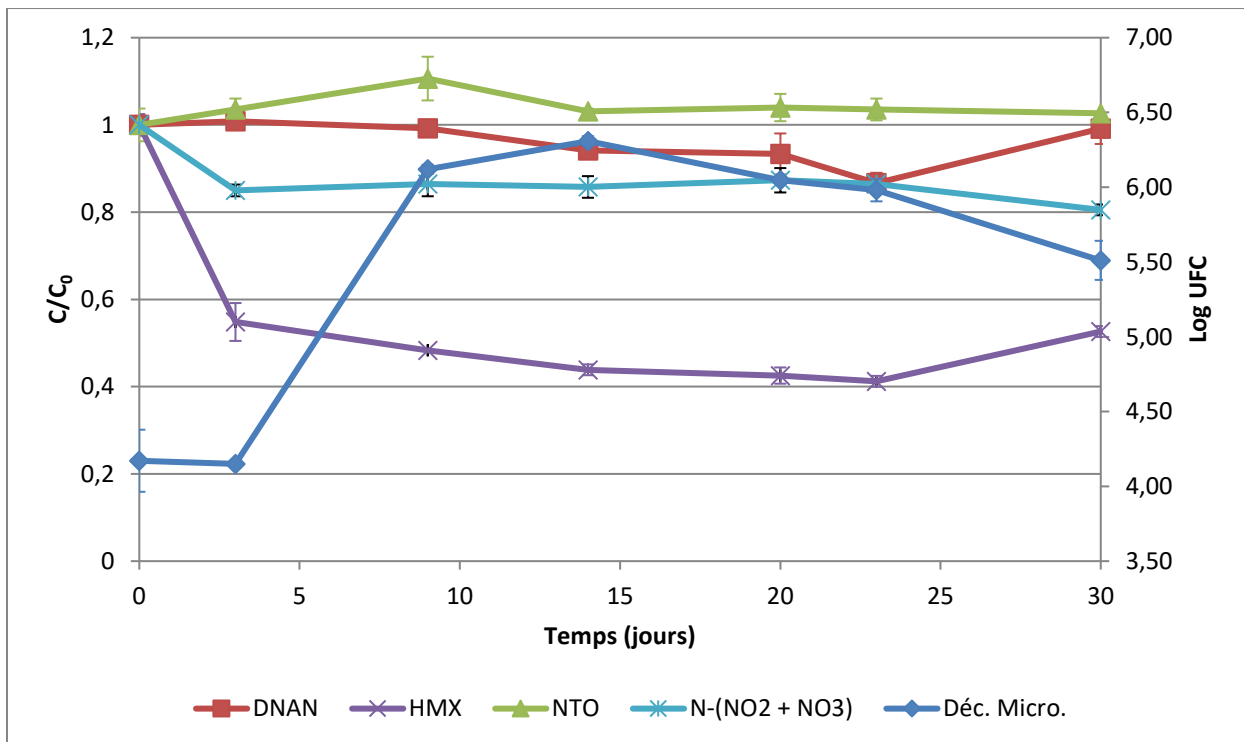


Figure 4-19: Biodégradation aérobie des constituants du PAX-48 par les bactéries indigènes du sol B à 8°C (Déc. Micro. désigne le décompte microbien)

Selon les dégradations initiales de HMX présentées aux figures 4-18 et 4-19, les constantes de dégradation sont de 0,1928 et 0,2003 j^{-1} respectivement pour le sol A et B. Ceci correspond à des temps de demi-vie d'environ 3,5 jours. La présence de matière organique ne semble pas affecter de façon significative la dégradation du HMX. Plusieurs auteurs rapportent la dégradation aérobie du HMX (Chatterjee *et al.*, 2017; Crocker *et al.*, 2006; Hawari *et al.*, 2000). La littérature démontre que le HMX est biodégradable en conditions aérobie et anaérobie et par plusieurs souches bactériennes différentes. Par contre, un plateau de concentration pour le HMX est atteint après trois jours d'exposition aux bactéries. Ceci suggère que les bactéries dégradant le HMX sont mortes par le manque de nutriments leur étant disponibles ou par la toxicité du PAX-48. La concentration relative (C/C_0) en nitrite et nitrate suggère que le HMX n'est pas dégradé entièrement et qu'il est sous forme de sous-produits de dégradation intermédiaire. Une surestimation de la concentration en nitrite et nitrate est également possible. Cependant, les échantillons sont prélevés dans les mêmes inoculas, permettant de négliger cette surestimation puisqu'elle est la même dans chaque échantillon.

4.5.3 Biodégradation du PAX-48 à 25°C

Les figures 4-20 et 4-21 présentent l'évaluation de la biodégradation des constituants du PAX-48 à 25°C dans les bactéries indigènes des sols A et B. Une surestimation pour tous les MÉ est visible et potentiellement causée par la dissolution des MÉ présents dans les sols. Cet effet est peu visible à 8°C dû à la faible dissolution à cette température. Aucune constante de dégradation n'est déterminable. Afin d'obtenir des essais plus représentatifs, il est recommandé de procéder à une étape d'extraction de MÉ dans les sols afin d'éviter la surestimation en MÉ dans l'inoculas.

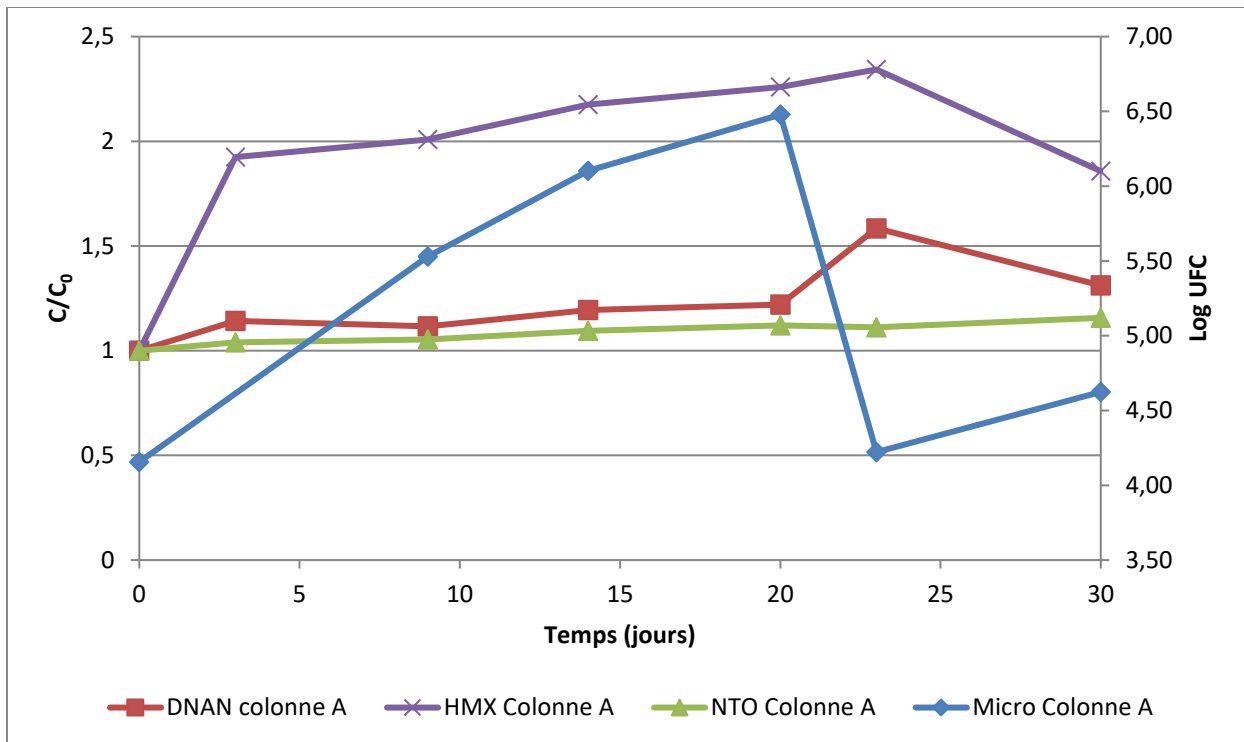


Figure 4-20: Biodégradation aérobie des constituants du PAX-48 par les bactéries indigènes du sol A à 25°C (Micro désigne le décompte microbien)

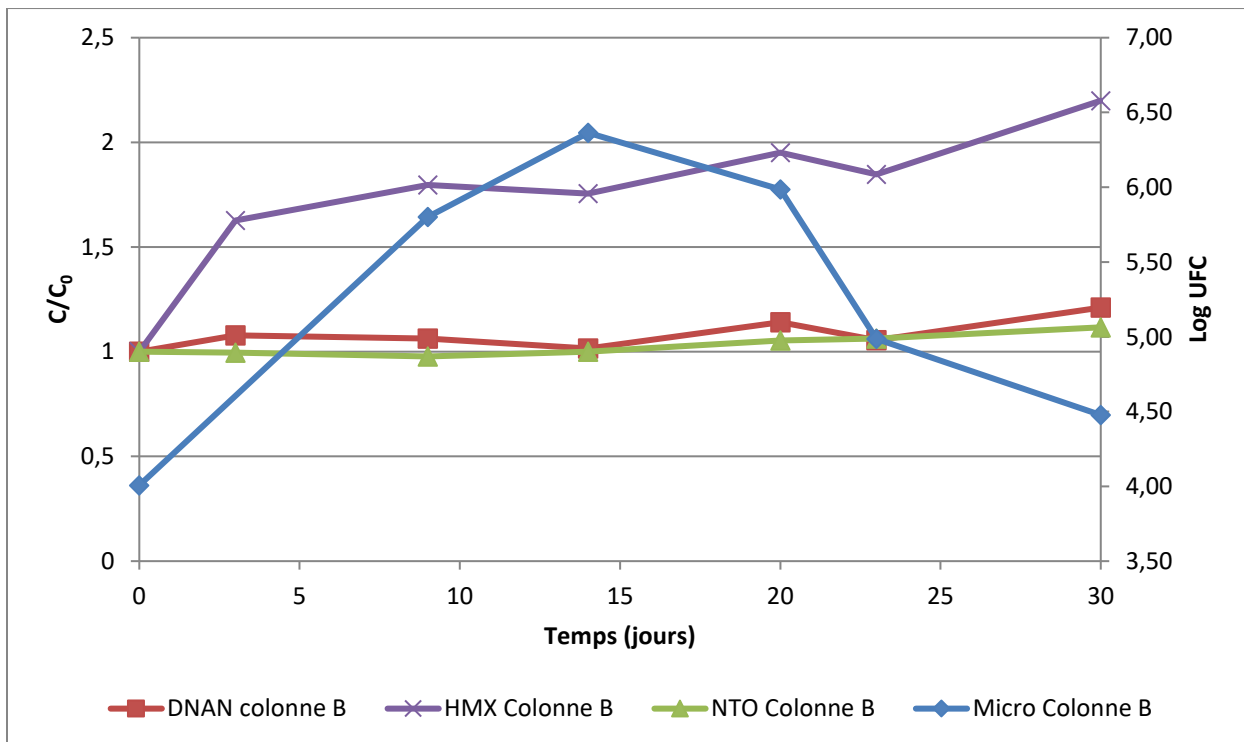


Figure 4-21: Biodégradation aérobie des constituants du PAX-48 par les bactéries indigènes du sol B à 25°C (Micro désigne le décompte microbien)

Cependant, les contrôles abiotiques, non représentés sur ces figures, démontrent qu'il n'y a aucune dégradation abiotique des MÉ présents en solution, avec des variations moyennes de concentrations de 10%, 8% et 4% respectivement pour le DNAN, NTO et HMX.

4.5.4 Séquençage ARN16s

Les tableaux 4-9 et 4-10 présentent les souches microbiennes (phylum) retrouvées dans les inoculas des sols A et B à 8 et 25°C. Il est important de spécifier que ces souches ont eu 533 jours d'acclimatation entre le début des essais en colonnes et l'échantillonnage à la surface des colonnes. Les inoculas exposés au PAX-48 sont comparés aux contrôles biotiques (J_B) afin d'évaluer si la présence du PAX-48 affecte la biodiversité.

Tableau 4-9: Souches microbiennes retrouvées dans les inoculas du sol A au début et à la fin de l'essai

Phylum	Sol A (8°C)				Sol A (25°C)			
	J0	J0 _B	J30	J30 _B	J0	J0 _B	J30	J30 _B
Protéobactérie	55,0%	66,0%	23,0%	31,0%	47,0%	70,0%	82,0%	79,0%
Actinobactérie	32,0%	26,0%	42,0%	52,0%	39,0%	18,0%	3,0%	9,0%
Acidobactérie	4,0%	0,0%	0,0%	0,0%	4,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Chloroflexi	4,0%	0,0%	0,0%	0,0%	3,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Firmicutes	2,0%	0,0%	34,0%	17,0%	5,0%	12,0%	15,0%	12,0%
Autres/ Non-assigné	3,0%	8,0%	1,0%	0,0%	2,0%	0,0%	0,0%	0,0%

Tableau 4-10: Souches microbiennes retrouvées dans les inoculas du sol B au début et à la fin de l'essai

Phylum	Sol B (8°C)				Sol B (25°C)			
	J0	J0 _B	J30	J30 _B	J0	J0 _B	J30	J30 _B
Protéobactérie	48,0%	47,0%	81,0%	70,0%	42,0%	49,0%	90,0%	85,0%
Actinobactérie	24,0%	23,0%	9,0%	18,0%	26,0%	19,0%	0,0%	0,0%

Acidobactérie	3,0%	2,0%	0,0%	0,0%	6,0%	2,0%	0,0%	0,0%
Chloroflexi	9,0%	10,0%	0,0%	0,0%	10,0%	15,0%	0,0%	0,0%
Firmicutes	6,0%	6,0%	9,0%	12,0%	3,0%	4,0%	9,0%	14,0%
Autres/ Non-assigné	10,0%	11,0%	1,0%	0,0%	13,0%	11,0%	1,0%	1,0%

Il est observé que les conditions de culture semblent avoir forcé une sélection vers des microorganismes résistants aux matériaux énergétiques à faible concentration. Une perte de diversité est observée au cours des 30 jours d'expérimentation par la disparition de certains phylums. Cette perte de diversité fut d'ailleurs marquée à température plus élevée et peut être expliquée par plusieurs facteurs. Certains microorganismes peuvent être acclimatés aux températures plus basses du sol, s'acclimatant mieux aux essais à 8°C. Également, le métabolisme des microorganismes présents est possiblement plus rapide à haute température menant à une mort plus rapide. Il est également observé que la présence de PAX-48 n'affecte pas les souches microbiennes retrouvées dans les inoculas. En effet, il n'y a pas de différences significatives entre les contrôles biotiques et les solutions avec PAX-48.

Afin de déterminer précisément les variations des diversités microbiennes, l'application sur le site web <https://www.microbiomeanalyst.ca/> est utilisée. Les diversités Alpha sont présentées au Tableau 4-11. Elles représentent la mesure des moyennes du nombre d'espèces présentes dans un milieu fixe. Une variation négative signifie ainsi un changement dans la diversité microbienne présente dans le milieu observé.

Tableau 4-11: Diversité Alpha au début et à la fin de l'expérience

	Diversité Alpha J0	Diversité Alpha J30	Variation de la diversité
Sol A (8°C)	2,60	1,91	-26,59%
Sol A (25°C)	2,76	0,79	-71,38%
Sol B (8°C)	2,96	1,06	-64,36%
Sol B (25°C)	2,93	0,86	-70,60%

Selon les résultats obtenus, les inoculas avec le sol A à 8°C furent celles qui ont maintenu la plus haute diversité, avec une variation de -26,59%.

Les détails sur les familles de bactéries présentes peuvent être retrouvés à l'Annexe E. Il est démontré que le genre *Rhodonobacter* fut prédominant parmi les protéobactéries. Les membres de ce groupe sont reconnus comme étant acido-tolérant et pouvant croître en présence de métaux lourds. Ceci les rend sujet à survivre dans des champs de tir. Selon la littérature, plusieurs auraient un rôle dans la bioremédiation des sols et dans la dénitrification (Dahal & Kim, 2017; Green *et al.*, 2012; Van Den Heuvel *et al.*, 2010). Le genre *Pseudoarthrobacter* fut dominant parmi les actinobactéries et a parmi son groupe certaines bactéries associées à la bioremédiation de plusieurs polluants environnementaux (Guo *et al.*, 2019). Dans les firmicutes, les genres *Bacillus* et *Paenibacillus* furent particulièrement présents. Elles permettent de dégrader plusieurs contaminants (Djokic *et al.*, 2013; Pepi *et al.*, 2009).

Même si les bactéries présentes ne semblent pas être en mesure de biodégrader le DNAN et le NTO dans les conditions expérimentales de cet essai, elles sont tout de même résistantes à la présence du PAX-48. Ceci est encourageant, considérant que la souche bactérienne sera peu affectée à des concentrations de 20 mg/L de PAX-48. Cette concentration a été utilisée afin de respecter la solubilité du HMX pour s'assurer la solubilisation totale de ce composé.

4.6 Adsorption – Coefficient de partition Eau-Sol

L'objectif de cette expérience était d'investiguer le coefficient d'adsorption (K_D) pour les constituants du PAX-48 (NTO, DNAN et HMX). Pour ce faire, des essais en lot ont été réalisés, mais dus à une adsorption faible et non constante, ceux-ci ont été remplacés par des essais en colonnes. Ceci a permis d'évaluer les facteurs de retard (R) des composantes du PAX-48 dans les sols A et B en milieu saturé. Les résultats analytiques des expériences de K_D en lot et en colonnes peuvent être retrouvés à l'Annexe A. Les propriétés des sols utilisés se retrouvent à l'Annexe C.

Les facteurs de retard sont estimés pour chacun des composés énergétiques dans les colonnes de sols en utilisant les courbes de concentration relative (C/C_0) des MÉ en fonction du nombre de volumes des pores. Un volume des pores pour une source de contamination continue est déterminé lorsque le traceur conservatif (Br^-) atteint graphiquement la valeur de $C/C_0 = 0,5$. Ici, la concentration initiale (C_0) est celle des composés dans l'eau injectée.

Aux figures 4-22 et 4-23 se retrouvent les courbes d'arrivée pour les différentes composantes de la formulation PAX-48 et celui du traceur (Br^-) en fonction du volume injecté dans les sols A et B.

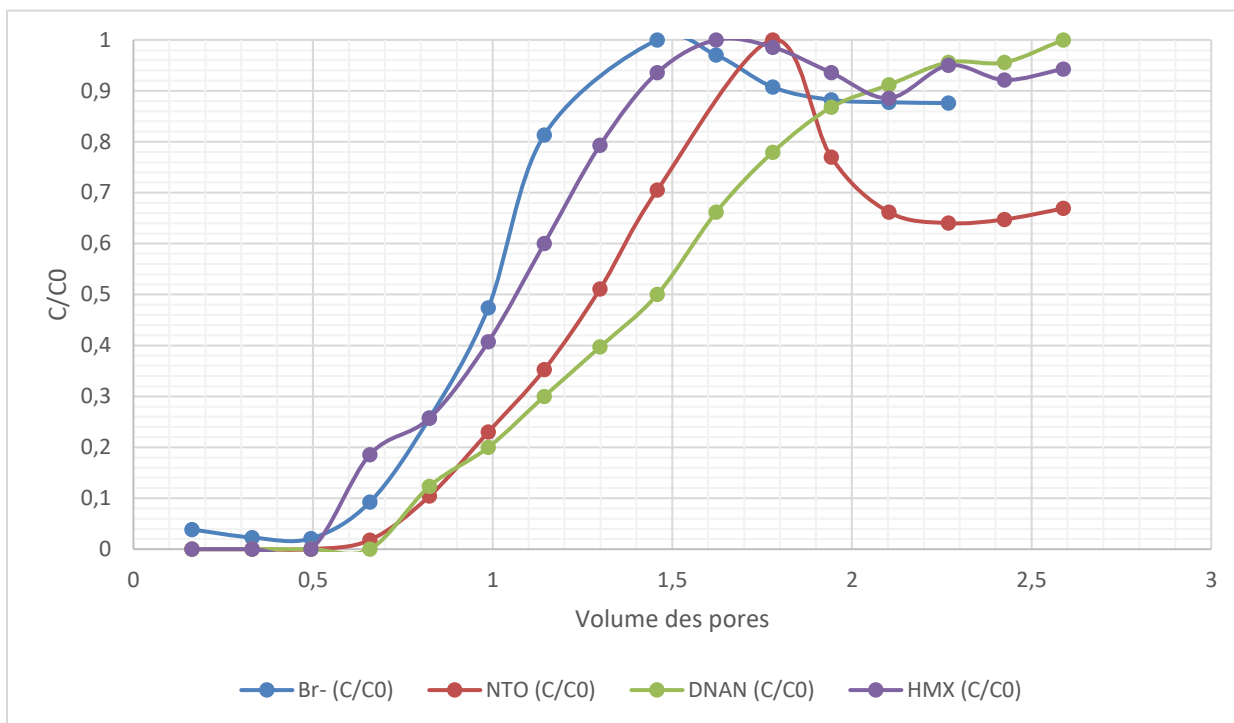


Figure 4-22: Courbes d'arrivee pour les differents composants de la formulation PAX-48 et du traceur (Br) en fonction du nombre de volume des pores injecte dans le sol A

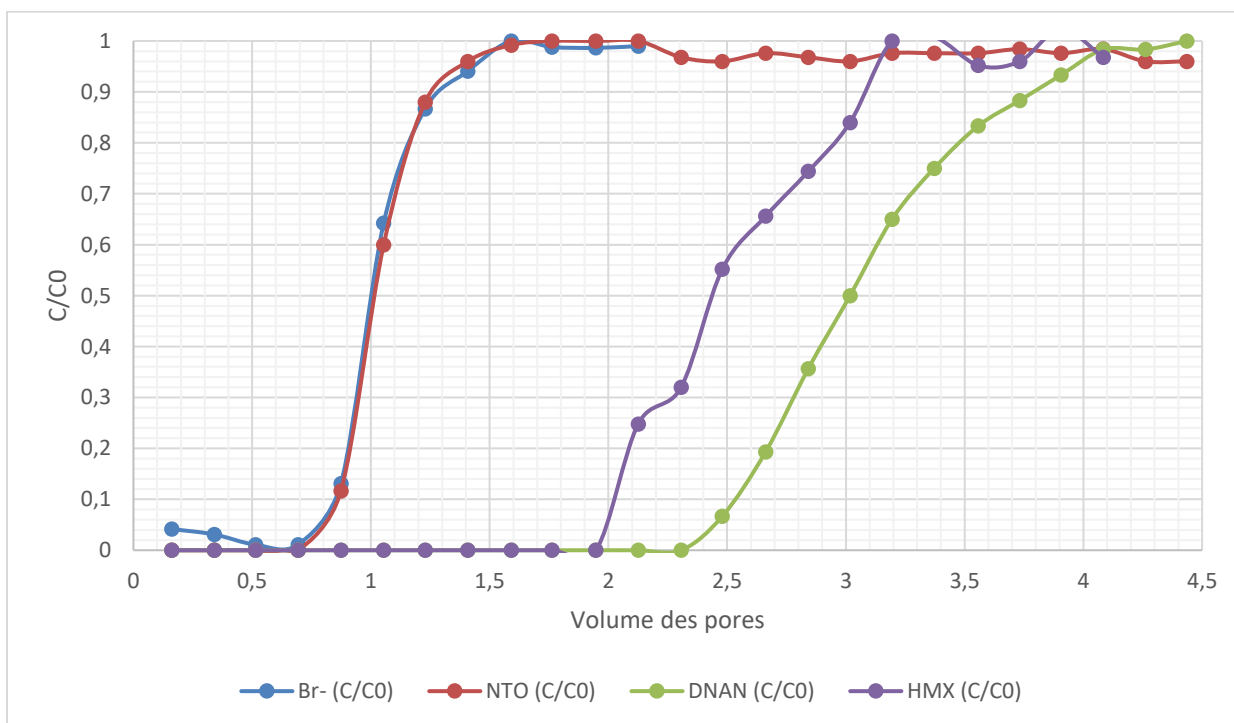


Figure 4-23: Courbes d'arrivee pour les differents composants de la formulation PAX-48 et du traceur (Br) en fonction du nombre de volumes de pores injecte dans le sol B

Le Tableau 4-12 présente les facteurs de retards estimés selon les courbes d'arrivée présentées aux figures 4-22 et 4-23. Les facteurs de retard sont systématiquement plus élevés dans le sol B que dans le sol A pour le DNAN et le HMX dû à la présence de matière organique agissant comme site d'adsorption pour les composés organiques. Pour ce qui est du NTO, les facteurs de retard sont semblables dans les sols A et B, suggérant qu'il n'y a pas d'adsorption de ce composé. Ceci est confirmé par la courbe d'arrivée qui est semblable à celle du traceur conservatif Br⁻. Ces résultats indiquent que les résidus de NTO et HMX sont très mobiles lorsqu'ils se retrouvent dans les eaux souterraines, mais que le DNAN est retardé.

Tableau 4-12: Facteurs de retard calculés selon les essais en colonnes saturées

Type de sol	Facteur de retard (R)		
	NTO	DNAN	HMX
Sol A	1,35	1,45	1,1
Sol B	1,0	3,0	2,45

Les coefficients d'adsorption (K_D) ont été déterminés à partir des facteurs de retard en utilisant l'équation 14. Le Tableau 4-13 présente les K_D pour les composantes du PAX-48 (Pour les sols A et B).

Tableau 4-13: Coefficients d'adsorption (K_D) des composantes du PAX-48 dans les sols A et B

Type de sol	Coefficients d'adsorption (K_D)		
	NTO	DNAN	HMX
Sol A	0,07	0,09	0,02
Sol B	0	0,49	0,35

Le NTO possède un K_D compris entre 0 et 0,07 mL/g respectivement pour les sols A et B. Linker *et al.* (2015) démontre que le NTO pur s'adsorbe sur les oxydes de fer (goethite; $K_D = 11,1$) et de manganèse (birnessite; $K_D = 18,5$) à partir d'essais en lot. Ils suggèrent que cette adsorption provient de la présence de charges positives à la surface de ces minéraux, facilitant l'adsorption du NTO anionique à la surface. Il est également démontré que le minéral montmorillonite chargé négativement agit comme répulsif envers le NTO anionique, avec des coefficients d'adsorption

de -3,0 à -5,3 selon le type de montmorillonite. La charge en surface de l'adsorbant peut jouer un grand rôle dans l'adsorption du NTO. Mark *et al.* (2016) ont évalué l'adsorption du NTO pur dans plusieurs types de sols, tels que des sables limoneux, limons argileux, limons et limons fins, avec des fractions en carbone organique comprises entre 0,34 et 5,28. Les auteurs démontrent que le coefficient d'adsorption (K_D) se situe entre 0,02 et 0,51 mL/g pour le NTO pur à partir d'essais en lot. Les valeurs obtenues lors des expériences se situent entre 0 et 0,07 mL/g pour le NTO dans le PAX-48 et se retrouvent dans la gamme de celles estimées pour un sable limoneux (0,02 mL/g). Mark *et al.* (2017) ont réalisé des essais en colonnes saturées sur les mêmes sols que dans l'étude de Mark *et al.* (2016) avec le NTO pur et ont obtenu des facteurs de retard compris entre 1,07 et 3,01, correspondant à des K_D compris entre 0,02 et 0,62 mL/g. Ces valeurs obtenues par essais en colonnes saturées sont semblables aux valeurs obtenues par essais en lot.

Le DNAN possède un K_D de 0,09 et 0,49 mL/g respectivement pour les sols A et B. Ceci était prévisible, considérant que le sol B possède une teneur plus élevée en MO que le sol A (3,04 vs 0,25). Linker *et al.* (2015) démontre que le DNAN pur est très adsorbé sur le minéral montmorillonite, avec des K_D allant de 29 à 517 selon le type de montmorillonite (Na^+ ou K^+). Cependant, l'oxyde de fer (goethite) et l'oxyde de manganèse (birnessite) agit comme un répulsif, avec des coefficients d'adsorption respectivement de -0,04 et -0,50. Les auteurs suggèrent que l'adsorption du DNAN sur le minéral montmorillonite se fait par interactions électrostatiques des groupes nitro du DNAN avec les cations échangeables (Na^+ ou K^+). Hawari *et al.* (2015) ont réalisé des essais en lot afin d'évaluer l'adsorption du DNAN pur sur deux types de sols, soit un sol limoneux et un sol sableux. Ils ont déterminé que le DNAN possède un K_D de 9,1 pour le sol limoneux et 73 pour le sol sableux. Cette différence provient du fait que le sol sableux contenait une plus grande teneur en MO que le sol limoneux. Arthur *et al.* (2017) ont étudié l'adsorption du DNAN pur sur les mêmes sols que dans l'article de Mark *et al.* (2016), qui ont étudié l'adsorption du NTO. À partir d'essais en lot, ils ont déterminé que les coefficients d'adsorption (K_D) sont compris entre 0,5 et 6,3 mL/g, correspondant à des facteurs de retard de 3,1 à 27,5. Les auteurs suggèrent que l'adsorption du DNAN pur est principalement affectée par la teneur en matière organique et en argile et qu'elle est influencée par la capacité d'échange cationique (CEC). Selon leur étude, une relation empirique a été établie entre le coefficient d'adsorption (K_D) et la capacité d'échange cationique (CEC) selon $K_D = 0,2622 \cdot \text{CEC} + 0,3239$. En utilisant les CEC des sols A (1,43 Meq/100g) et B (6,33 Meq/100g), les K_D selon cette formule empirique seraient respectivement de 0,699 et 1,98 mL/g, représentant une adsorption au moins 4 fois plus grande que celle obtenue expérimentalement avec du DNAN dans le PAX-48. Ceci suggère une plus grande adsorption sur les sols du DNAN pur que du DNAN dans le PAX-48. Afin de valider cette

hypothèse, des essais supplémentaires en colonnes saturées avec du DNAN pur devraient être réalisés.

Pour ce qui est du HMX, le K_D déterminé est de 0,02 et 0,35 mL/g respectivement pour les sols A et B. Martel *et al.* (2009) ont déterminé par des essais en lot un K_D de 0,08 mL/g pour le HMX d'une formulation d'Octol dans un sol sableux de Valcartier avec 0,13% de matière organique. Cette valeur se trouve dans la même gamme d'adsorption que celle déterminée par les présents essais. Pichtel (2012) recense dans la littérature que les valeurs de K_D du HMX pur peuvent s'étendre de 0 à 17,7. Ce coefficient dépend de la provenance et du type de sol. Un matériel provenant d'un aquifère démontre généralement un K_D plus faible qu'un sol de surface contenant de la matière organique. Monteil-Rivera *et al.* (2003) ont déterminé par des essais en lot avec du HMX pur un K_D de 0,7 et 2,5 mL/g respectivement pour un sol sableux avec 0,33% de MO et un sol sableux avec 8,4% de MO. Lorsque comparé aux valeurs obtenues dans cette étude, il est possible de conclure que la présence de MO affecte l'adsorption du HMX, mais qu'elle n'est pas le seul paramètre affectant l'adsorption. Des essais supplémentaires en colonnes saturées avec du HMX pur devraient être réalisés afin d'évaluer l'impact du mélange sur l'adsorption du HMX sur les sols.

4.7 Photodégradation

Les expériences de photodégradation réalisées sur les solutions aqueuses de formulation PAX-48 visaient à estimer le taux de dégradation des composés dissous dans les eaux de surface. Cependant, cette expérience ne prend pas en considération d'autres facteurs tels que la présence de matière organique ou de particules en suspension dans l'eau ainsi que la hauteur de la colonne d'eau (Spanggard *et al.*, 1983) qui pourrait influencer le taux de photodégradation. L'ensemble des résultats analytiques est fourni à l'Annexe A.

4.7.1 Photodégradation des poudres de MÉ en solution

Les figures 4-24 à 4-26 présentent l'effet de la photodégradation sur du NTO pur, DNAN pur et HMX pur irradiés individuellement dans des béchers de 200 mL (lignes rouges), de ces composés dans la solution de formulation PAX-48 en flacons de 1 L (lignes jaunes, noires et vertes) et dans un bécher de 200 mL (lignes bleues et violettes) sous la lumière naturelle du soleil en fonction des jours d'ensoleillement (j). Les représentations graphiques de l'effet de la photodégradation sur le NTO pur, le DNAN pur et le HMX pur ou dans la formulation de PAX-48 en fonction du rayonnement cumulé (MJ/m^2) sont présentées à l'Annexe D. Ces représentations permettent de

comparer les expériences réalisées à l'extérieur à des expériences réalisées au laboratoire en se basant sur la radiation cumulée d'une solution calculée à partir du temps et de la longueur d'onde de la radiation. Cependant, les représentations graphiques illustrées dans cette section sont présentées en fonction des jours d'ensoleillement (j) afin de simplifier la compréhension de la cinétique de photodégradation.

La dégradation totale du NTO et du DNAN dans la formulation de PAX-48 s'est produite en moins de 59 et 72 jours dans les bouteilles de 1L et en moins de 23 et 14 jours dans les béchers de 200 mL en raison de la plus petite quantité initiale de matériaux énergétiques en solution. La dégradation totale du HMX s'est produite en moins de 45 jours dans les bouteilles de 1L et en moins de 18 jours dans les béchers de 200 mL.

Pendant toute la durée de l'expérience en 2017, aucune dégradation n'a été observée dans les solutions contrôles avec des variations moyennes de concentrations de 0%, -2% et -4% enregistrées pour les contrôles de NTO, DNAN et HMX, respectivement. Pour l'expérience de 2018, aucune dégradation n'a été observée dans les solutions contrôles avec des variations moyennes de concentrations de -2% enregistrées pour les contrôles de NTO, DNAN et HMX, respectivement. Les variations les plus élevées ont été enregistrées pour les contrôles de HMX, ce qui peut s'expliquer par la faible concentration initiale utilisée en raison de la faible solubilité du HMX.

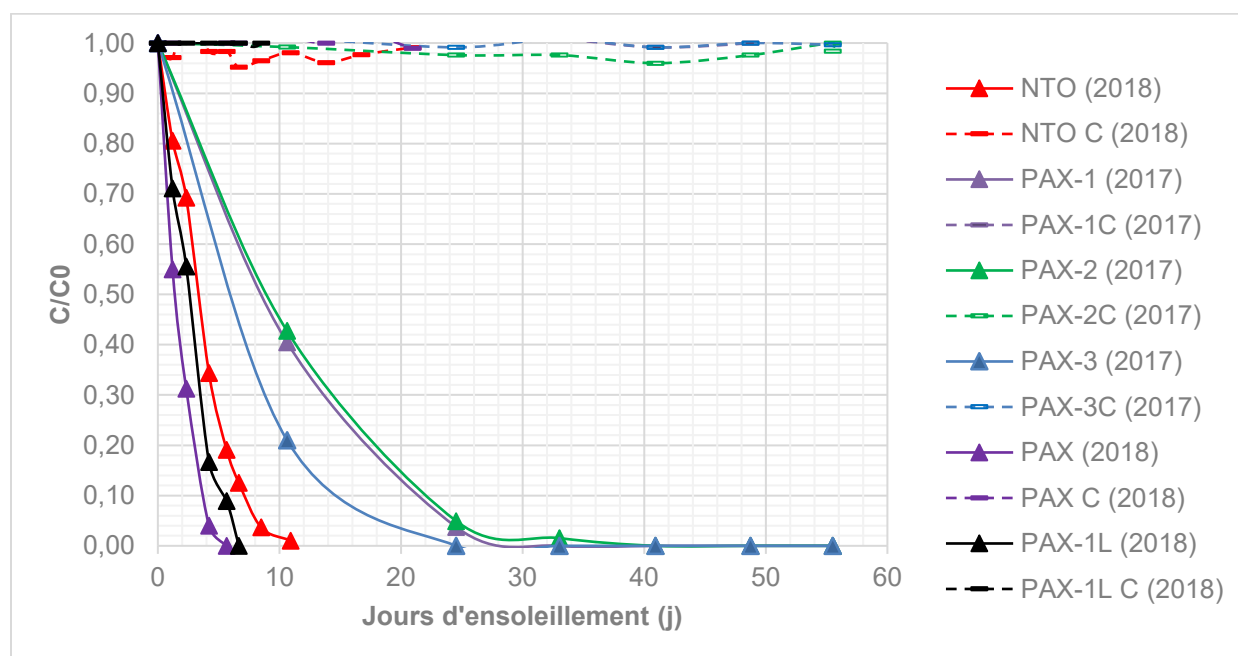


Figure 4-24: Évolution de la concentration en NTO dans la formulation de PAX-48 (lignes vertes, jaunes, violettes, noires et bleues) et les solutions de NTO pur (lignes rouges) exposées à la lumière naturelle du soleil. Les lignes pointillées représentent les solutions contrôles.

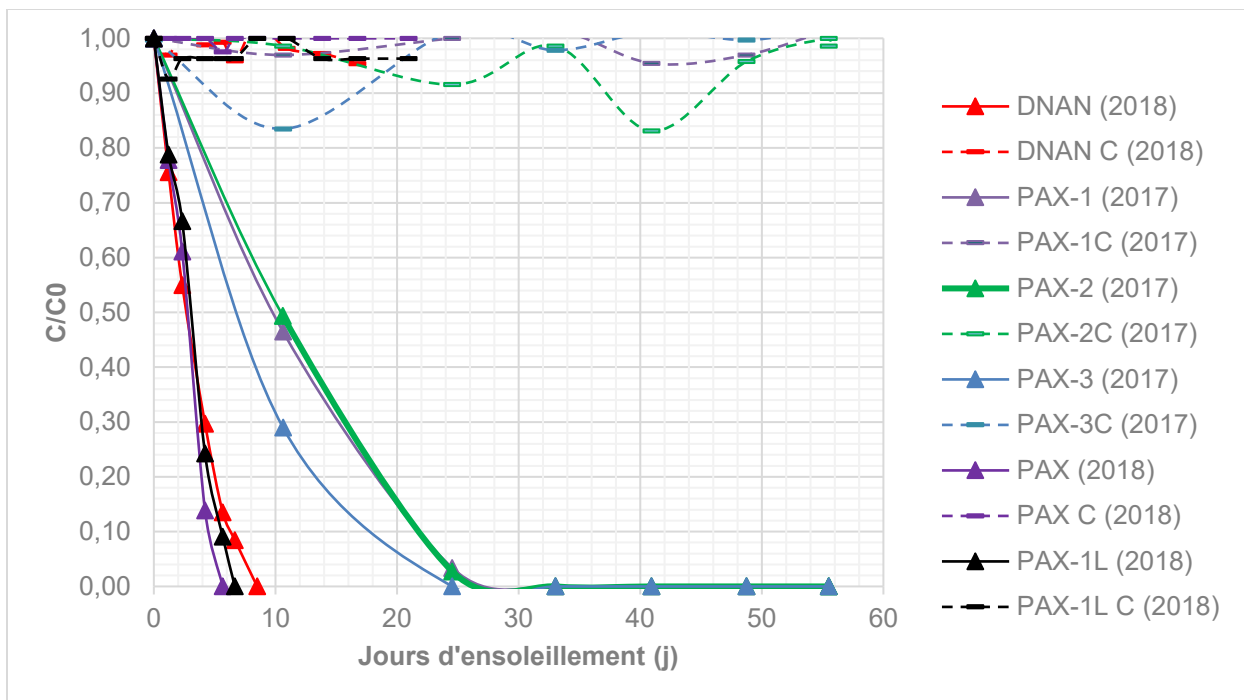


Figure 4-25: Évolution de la concentration en DNAN dans la formulation de PAX-48 (lignes vertes, jaunes, violettes, noires et bleues) et les solutions de DNAN pur (lignes rouges) exposées à la lumière naturelle du soleil. Les lignes pointillées représentent les solutions contrôles.

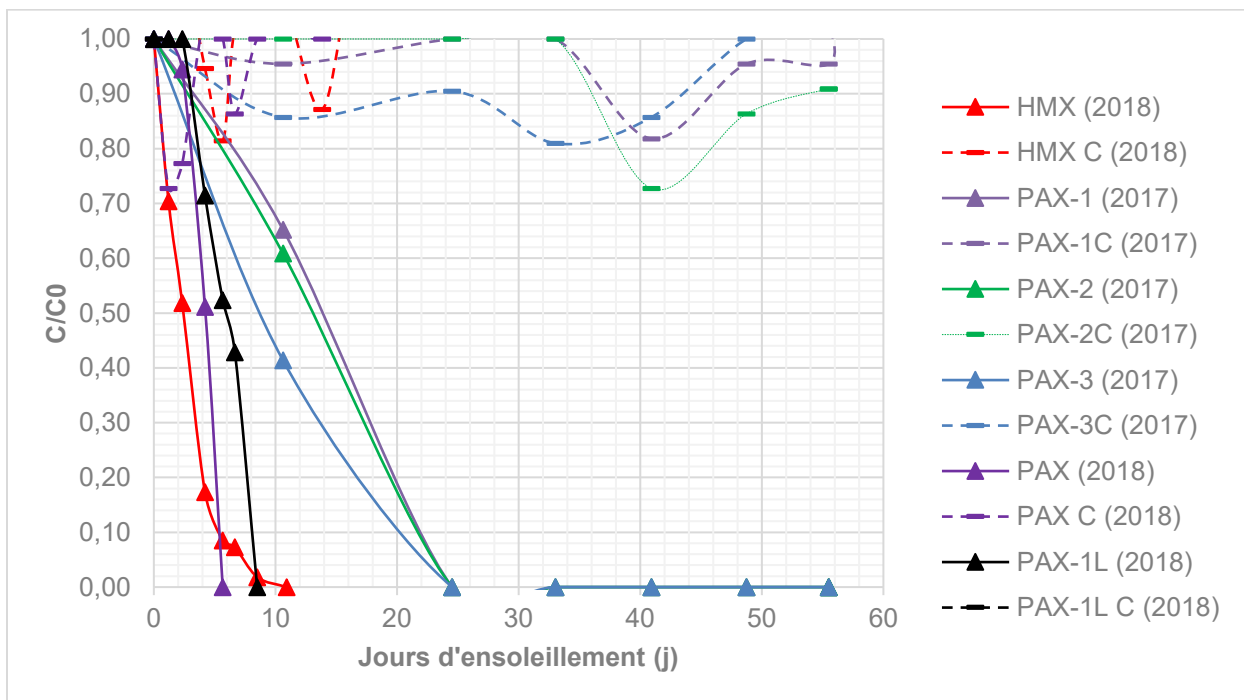


Figure 4-26: Évolution de la concentration en HMX dans la formulation de PAX-48 (lignes vertes, jaunes, violettes, noires et bleues) et les solutions de HMX pur (lignes rouges) exposées à la lumière naturelle du soleil. Les lignes pointillées représentent les solutions contrôles.

Les figures 4-27 à 4-29 présentent les mêmes données que sur les figures 4-24 à 4-26, mais sous forme de logarithme naturel afin d'évaluer la cinétique de dégradation. Selon ces figures, la photodégradation des solutions de poudre pure de NTO, DNAN et HMX suit une cinétique de pseudo-premier ordre avec un coefficient de corrélation (R^2) de 0,97 pour le NTO, 0,95 pour le DNAN et 0,98 pour le HMX. Un coefficient de corrélation de 0,96, 0,98 et 0,99 a été obtenu respectivement pour NTO, DNAN et HMX lors de la détermination de la constante de photodégradation en fonction du rayonnement cumulé exprimé en MJ/m² au lieu des jours d'ensoleillement (Annexe D). Les coefficients élevés indiquent une bonne régression linéaire et une corrélation forte dans les taux de dégradation estimés pour l'ensemble des données.

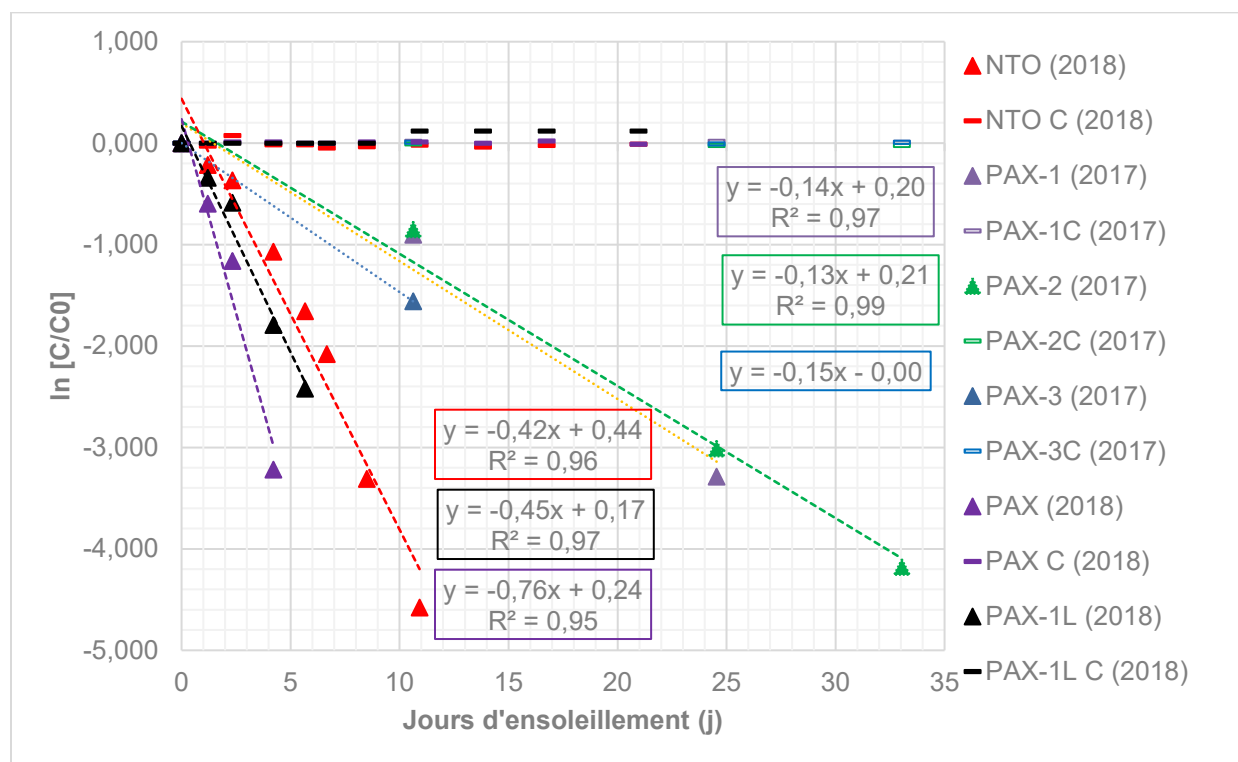


Figure 4-27: Photodégradation du NTO en solution sous la lumière naturelle du soleil - Analyse de régression linéaire

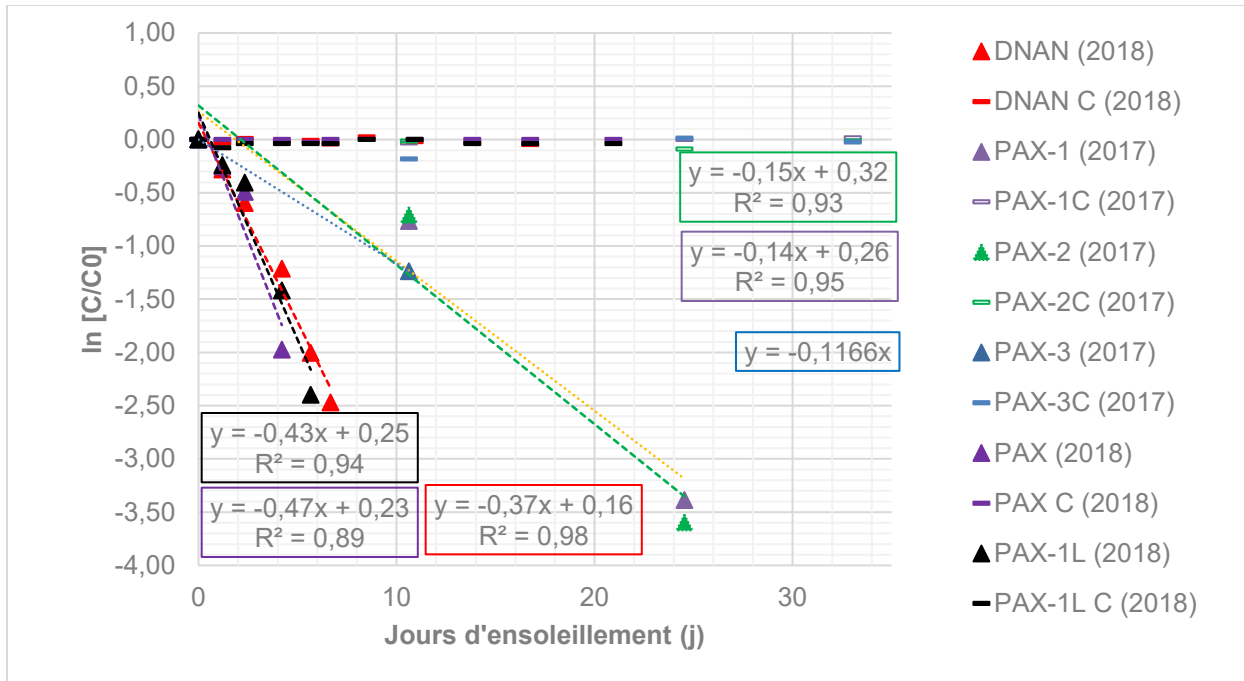


Figure 4-28: Photodégradation du DNAN en solution sous la lumière naturelle du soleil - Analyse de régression linéaire

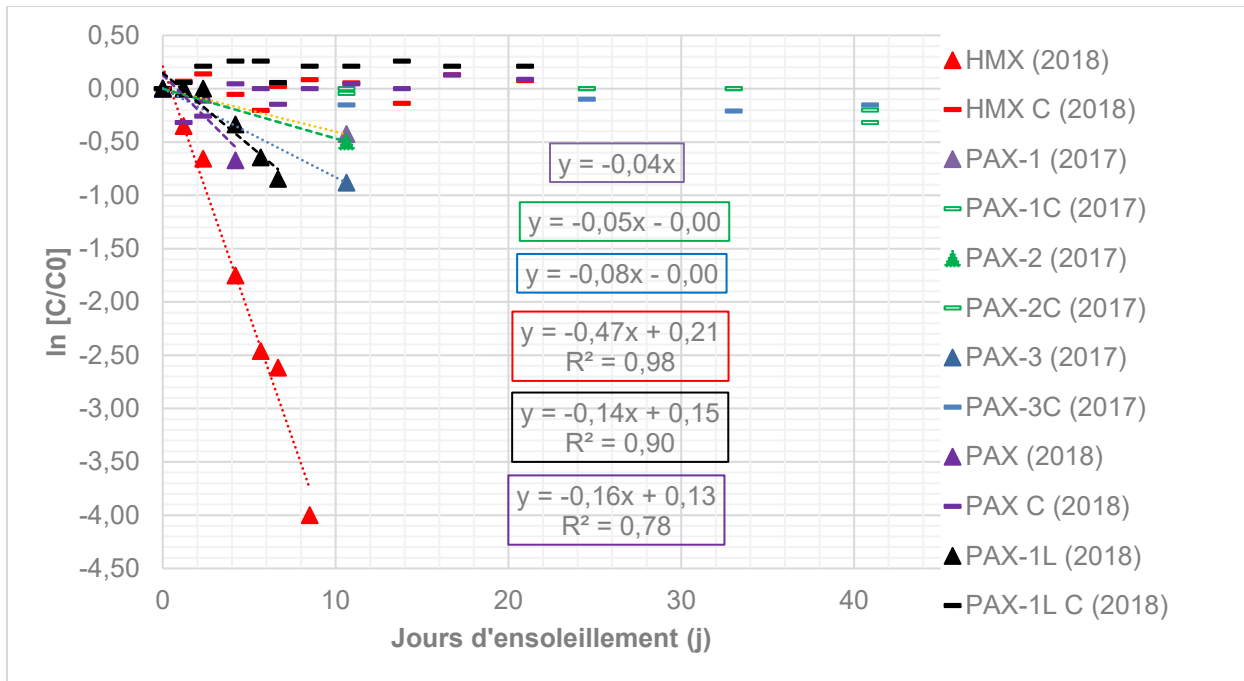


Figure 4-29: Photodégradation du HMX en solution sous la lumière naturelle du soleil - Analyse de régression linéaire

Les constantes de dégradation de pseudo-premier ordre ainsi que du temps de demi-vie du NTO, DNAN et HMX en solution sont rapportés dans le Tableau 4-14.

Tableau 4-14: Taux de photodégradation et temps de demi-vie pour NTO, DNAN et HMX dans les solutions exposées au soleil

		K		t _{1/2}		r ²	K'	Φ _{1/2}	r ²
		j ⁻¹	h ⁻¹	j	h				
NTO									
NTO	Solution 200 mL de poudre pure (2018)	0,42	0,017	1,7	40	0,96	0,0139	49,87	0,96
PAX	Solution 200 mL PAX-48 (2018)	0,76	0,03	0,9	21,89	0,95	0,0253	27,40	0,99
PAX-1L	Solution 1L PAX-48 (2018)	0,44	0,018	1,6	38	0,97	0,0144	48,14	0,99
PAX-1	Solution 1L PAX-48 (2017)	0,15	0,006	4,6	111	0,97	0,0044	157,53	0,99
PAX-2		0,13	0,005	5,3	128	0,99	0,0043	161,20	0,99
PAX-3	Solution 200 mL PAX-48 (2017)	0,14	0,006	5,0	119	-	0,0054	128,36	-
	<i>Moyenne (pour solutions PAX-48) (2018)</i>	0,60	0,025	1,2	30	0,96	0,02	37,77	0,99
	<i>Écart-type (pour solutions PAX-48) (2018)</i>	0,23	0,009	0,469	11	0,01	0,01	14,66	0,00
	<i>Moyenne (pour solutions PAX-48) (2017)</i>	0,14	0,006	5,0	119	0,98	0,0047	149,03	0,99
	<i>Écart-type (pour solutions PAX-48) (2017)</i>	0,01	0,000	0,356	9	0,01	0,0001	2,59	0,00
DNAN									
DNAN	Solution 200 mL de poudre pure (2018)	0,37	0,015	1,87	45	0,98	0,0120	57,76	0,98
PAX	Solution 200 mL PAX-48 (2018)	0,47	0,020	1,47	35	0,89	0,0158	43,87	0,96
PAX-1L	Solution 1L PAX-48 (2018)	0,43	0,018	1,61	39	0,94	0,0138	50,23	0,96
PAX-1	Solution 1L PAX-48 (2017)	0,14	0,006	4,93	118	0,95	0,0046	150,68	0,97
PAX-2		0,15	0,006	4,63	111	0,93	0,0049	141,46	0,96
PAX-3	Solution 200 mL PAX-48 (2017)	0,12	0,005	5,78	139	-	0,0043	161,20	-
	<i>Moyenne (pour solutions PAX-48) (2018)</i>	0,45	0,019	1,54	37	0,92	0,01	47,05	0,96
	<i>Écart-type (pour solutions PAX-48) (2018)</i>	0,03	0,001	0,097	2	0,04	0,00	4,50	0,00
	<i>Moyenne (pour solutions PAX-48) (2017)</i>	0,14	0,006	5,11	123	0,94	0,0046	151,11	0,97
	<i>Écart-type (pour solutions PAX-48) (2017)</i>	0,02	0,001	0,594	14	0,01	0,0002	6,52	0,01
HMX									
HMX	Solution 200 mL de poudre pure (2018)	0,47	0,020	1,47	35	0,98	0,015	46,21	0,99
PAX	Solution 200 mL PAX-48 (2018)	0,16	0,007	4,33	104	0,78	0,0055	126,03	0,87
PAX-1L	Solution 1L PAX-48 (2018)	0,14	0,006	4,95	119	0,90	0,0044	157,53	0,93
PAX-1	Solution 1L PAX-48 (2017)	0,04	0,002	17,33	416	-	0,0015	462,10	-
PAX-2		0,05	0,002	14,75	354	-	0,0017	407,73	-
PAX-3	Solution 200 mL PAX-48 (2017)	0,08	0,003	8,35	200	-	0,003	231,05	-
	<i>Moyenne (pour solutions PAX-48) (2018)</i>	0,15	0,006	4,64	111	0,84	0,00	141,78	0,90
	<i>Écart-type (pour solutions PAX-48) (2018)</i>	0,01	0,001	0,438	11	0,08	0,00	22,28	0,04
	<i>Moyenne (pour solutions PAX-48) (2017)</i>	0,06	0,002	13,48	323	-	0,0021	366,96	-
	<i>Écart-type (pour solutions PAX-48) (2017)</i>	0,02	0,001	4,62	111	-	0,0001	38,44	-

La photodégradation du NTO dans la solution de PAX-48 est cinétiquement plus rapide que lorsque le NTO est pur en solution (Tableau 4-14). En 2018, la constante de dégradation du NTO dans la solution de poudre pure de NTO était de $0,42 \text{ j}^{-1}$, correspondant à un temps de demi-vie ($t_{1/2}$) de 1,7 jour d'ensoleillement, alors que la constante de dégradation du NTO dans les solutions de formulation de PAX-48 est en moyenne de $0,60 \text{ j}^{-1}$, correspondant à un $t_{1/2}$ de 1,2 jour d'ensoleillement, signifiant une dégradation plus rapide que dans la solution de poudre pure de NTO. Pour les solutions de 2017, la constante de dégradation du NTO dans les solutions de PAX-48 est en moyenne de $0,14 \text{ j}^{-1}$, correspondant à $t_{1/2}$ de 4,9 jours d'ensoleillement, indiquant une dégradation plus lente qu'en 2018. Cette différence entre les résultats de 2017 et 2018 pourrait s'expliquer par le reflet de la planche qui n'a pas été peinte en noir en 2018. Le test non paramétrique de Kolmogorov-Smirnov a montré qu'il y a de 11,5 à 70% de chances que les deux échantillons suivent la même distribution avec un niveau de signification (α) de 0,05, signifiant que les résultats suivent possiblement la même tendance. Halasz *et al.* (2018) ont rapporté des observations similaires lors de la réalisation d'expériences de photodégradation sur la formulation IMX-101 au laboratoire avec une irradiation totale de 590 W/m^2 . Ils ont observé que la dégradation des constituants de la formulation IMX-101 photolysés individuellement dans des conditions similaires était légèrement plus rapide que lorsque photodégradés dans la formulation. Ceci peut provenir d'une interaction multi-composant ralentissant la photodégradation des composés.

La constante de dégradation obtenue pour la poudre de NTO pure en solution est environ quatre fois plus petite que le résultat présenté par Dontsova *et al.* (2014) qui ont obtenu un taux de $2,02 \text{ j}^{-1}$ dans une solution de NTO pure à pH 7 et 35°C au laboratoire. Cependant, ils ont utilisé un rayonnement quotidien moyen de 765 W/m^2 , avec des longueurs d'ondes comprises entre 300-800 nm, alors que le rayonnement quotidien moyen était de 220 W/m^2 et 187 W/m^2 dans la présente expérience (presque quatre fois plus petit). Becher *et al.* (2019) ont déterminé un temps de demi-vie d'au plus 6 jours pour le NTO pur lorsqu'exposé à des rayons UV-A (350 nm) comparativement à 1,7 jours d'ensoleillement dans la présente expérience. Moores *et al.* (2020a) ont démontré que le NTO possède un temps de demi-vie de 4,4 jours après exposition aux rayonnements solaires (Vickburgs, Mississippi, $32,4^\circ\text{N}$) comparativement à 1,7 jours d'ensoleillement. Il est possible que cette différence provienne de la variation en rayonnements solaires au moment même de l'essai.

La photodégradation du DNAN dans la solution de PAX-48 est cinétiquement plus rapide que lorsque le DNAN est pur en solution (Tableau 4-14). En 2018, la constante de dégradation du DNAN dans la solution de poudre pure de DNAN était de $0,37 \text{ j}^{-1}$, correspondant à un temps de

demi-vie ($t_{1/2}$) de 1,9 jour d'ensoleillement, alors que la constante de dégradation du DNAN dans les solutions de formulation de PAX-48 est en moyenne de $0,45 \text{ j}^{-1}$, correspondant à un $t_{1/2}$ de 1,5 jour d'ensoleillement, signifiant une dégradation plus rapide que dans la solution de poudre pure de DNAN. Pour les solutions de 2017, la constante de dégradation du DNAN dans les solutions de PAX-48 est en moyenne de $0,14 \text{ j}^{-1}$, correspondant à $t_{1/2}$ de 4,9 jours d'ensoleillement, indiquant une dégradation plus lente qu'en 2018. Cette différence entre les résultats de 2017 et 2018 pourrait s'expliquer par le reflet de la planche qui n'a pas été peinte en noir en 2018. Le test non paramétrique de Kolmogorov-Smirnov a montré qu'il y a de 18,4 à 100% de chances que les deux échantillons suivent la même distribution avec un niveau de signification (α) de 0,05, signifiant que les résultats suivent possiblement la même tendance. Les taux de photodégradation obtenus dans cette étude sont deux fois plus élevés que ceux obtenus par Hawari *et al.* (2015) lors d'essais en conditions de laboratoire sur du DNAN pur en solution avec une irradiation totale de 590 W/m^2 , ce qui représente une irradiation trois fois plus grande que celle dans la présente expérience. De plus, ces taux sont 8 fois inférieurs aux taux de dégradation établis par Dontsova *et al.* (2014) à pH 7 et 35°C dans une solution pure de DNAN avec une irradiation totale de 765 W/m^2 et deux fois inférieures à celle établie par Rao *et al.* (2013) avec une irradiation simulant le rayonnement solaire typique. Moores *et al.* (2020a) ont démontré que le DNAN possède un temps de demi-vie de 0,83 jour après exposition aux rayonnements solaires (Vickburgs, Mississippi, $32,4^\circ\text{N}$), ce qui est semblable aux résultats obtenus par Rao *et al.* (2013).

La photodégradation du HMX dans la solution de PAX-48 est cinétiquement plus rapide que lorsque le HMX est pur en solution (Tableau 4-14). En 2018, la constante de dégradation du HMX dans la solution de poudre pure de HMX était de $0,47 \text{ j}^{-1}$, correspondant à un temps de demi-vie ($t_{1/2}$) de 1,5 jour d'ensoleillement, alors que la constante de dégradation du HMX dans les solutions de formulation de PAX-48 est en moyenne de $0,15 \text{ j}^{-1}$, correspondant à un $t_{1/2}$ de 4,6 jours d'ensoleillement, signifiant une dégradation plus lente que dans la solution de poudre pure de HMX. Pour les solutions de 2017, la constante de dégradation du HMX dans les solutions de PAX-48 est en moyenne de $0,06 \text{ j}^{-1}$, correspondant à $t_{1/2}$ de 13,3 jours d'ensoleillement, indiquant une dégradation plus lente qu'en 2018. Le test non paramétrique de Kolmogorov-Smirnov a montré qu'il y a de 62,2% de chances que les deux échantillons suivent la même distribution avec un niveau de signification (α) de 0,05, signifiant que les résultats suivent possiblement la même tendance. Ces taux de photodégradation obtenus sont presque trois fois plus élevés que ceux obtenus par Spanggord *et al.* (1983) lors d'essais de photodégradation extérieurs (Menlo Park, Californie, $37,4^\circ\text{N}$) du HMX pur en solution.

Halasz *et al.* (2018) ont rapporté un taux de dégradation plus élevé pour le DNAN ($4,16 \text{ mg.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$) que pour le NTO ($3,01 \text{ mg.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$) dans la formulation. Spanggard *et al.* (1983) ont constaté que le taux de photodégradation du RDX était ralenti par la présence d'autres matériaux énergétiques comme le HMX, mais que le taux de photodégradation du HMX n'était pas affecté par la présence du RDX. Ici, il est démontré que la présence d'autres matériaux énergétiques altère la constante de photodégradation de chacune des composantes du PAX-48. La photodégradation du NTO et DNAN est favorisée cinétiquement par la présence des autres composantes, tandis que celle du HMX est défavorisée cinétiquement.

La Figure 4-30 présentent l'effet de la photodégradation sur les matériaux énergétiques totaux en solution irradiée individuellement dans des béchers de 200 mL (lignes rouge, rose et grise), dans les solutions de formulation de PAX-48 en bouteilles de 1 L (lignes jaune, noir et verte) et dans les solutions de formulation de PAX-48 en béchers de 200 mL (lignes bleu et violette) sous la lumière naturelle du soleil. L'interprétation des résultats basée sur la masse totale de MÉ plutôt que sur les concentrations individuelles de composés énergétiques conduits aux mêmes conclusions. La Figure 4-31 présente la Figure 4-30 sous forme de logarithme naturel afin d'évaluer la cinétique de dégradation. Selon la Figure 4-31, la photodégradation de la formulation de PAX-48 suit une dégradation de vitesse de pseudo-premier ordre. Les taux de dégradation de chaque composé sont identiques dans les solutions dans le duplicata de 2017, mais sont différents des solutions de 2018. Cela peut s'expliquer par un composé inconnu dans la formulation de PAX-48, par une interaction entre les composants qui ralentit la photodégradation ou par l'utilisation d'une table non peinte en noire en 2018.

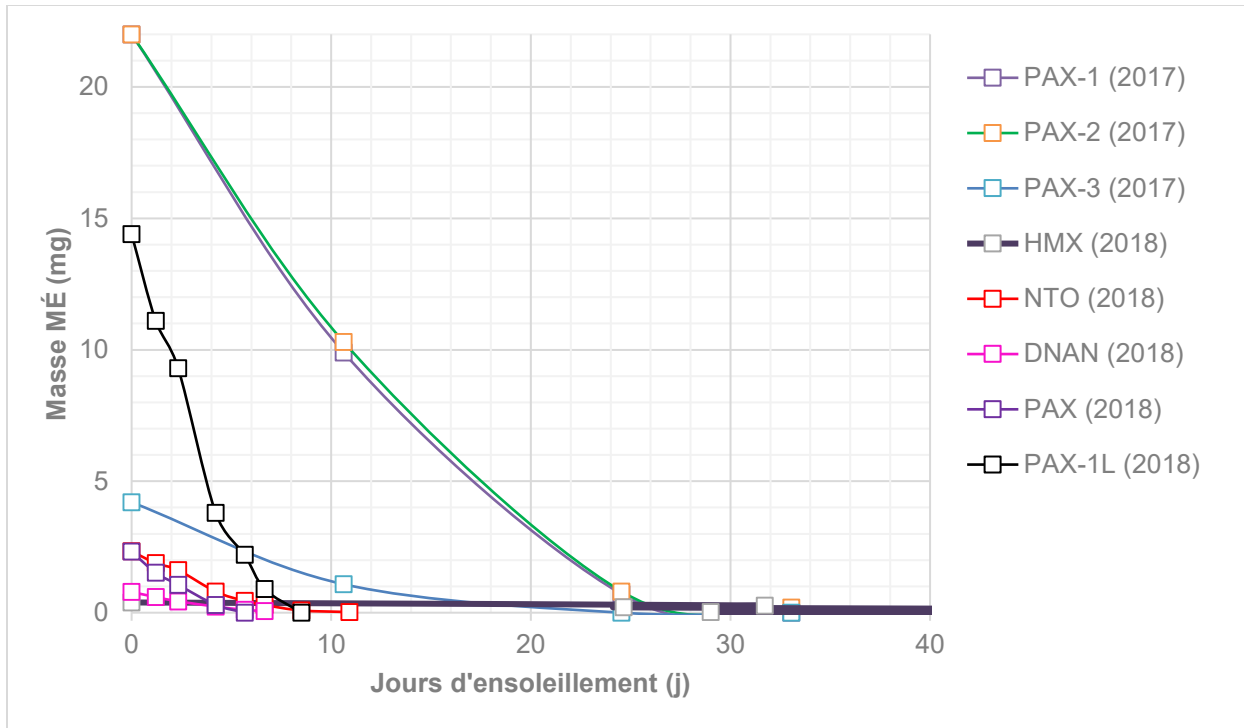


Figure 4-30: Bilan énergétique total des matériaux énergétiques dans la formulation PAX-48 (lignes verte, jaune, violette, noire et bleue) et les solutions de poudre pure (lignes rouge, rose et grise) exposées à la lumière naturelle du soleil

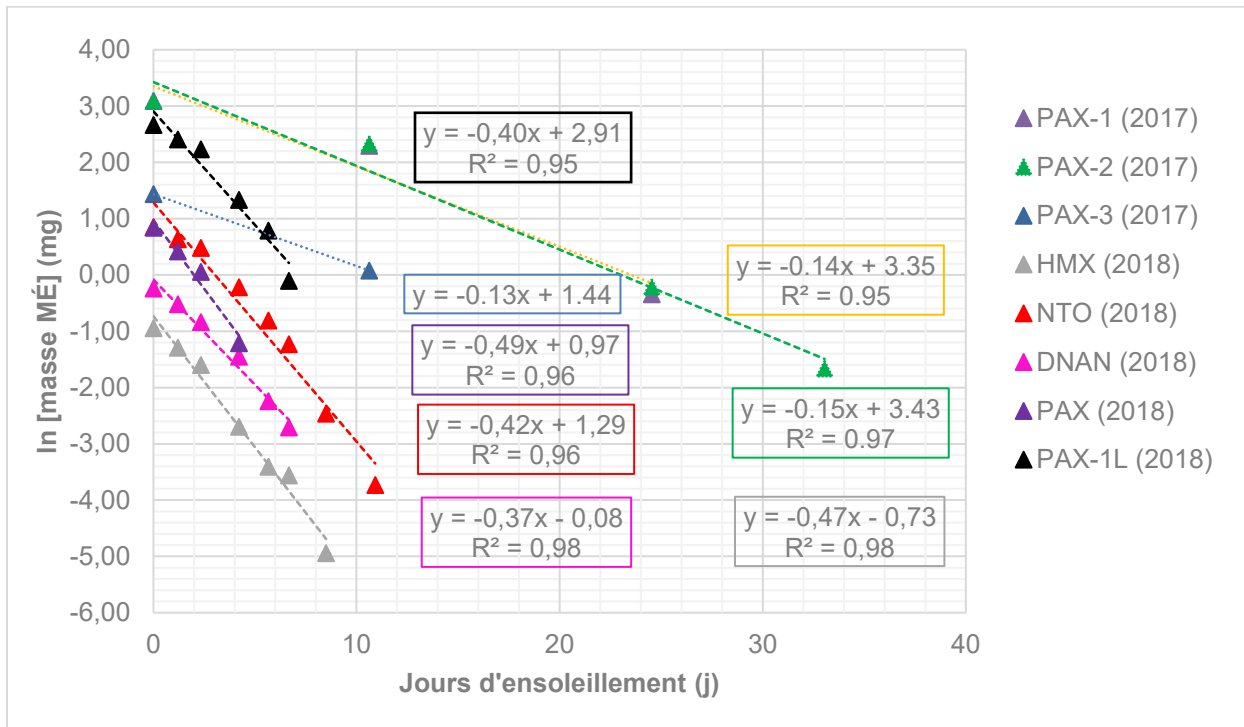


Figure 4-31: Photodégradation des matériaux énergétiques en solution sous la lumière naturelle du soleil - analyse de régression linéaire.

4.7.2 Évolution de la couleur des solutions de matériaux énergétiques

Les solutions de PAX-48, NTO et DNAN présentait à l'origine une coloration jaune tandis que la solution de HMX était incolore (Figure 4-32). Les solutions de HMX exposées au soleil sont restées incolores tout au long des expériences de 2017 et 2018. Une décoloration relativement rapide de jaunâtre à incolore a été observée sur les solutions de PAX-48, de NTO et de DNAN exposées au soleil. À la fin des essais, toutes les solutions aqueuses en matériaux énergétiques étaient incolores. La transparence des solutions correspond au moment où les MÉ sont devenus non-détectés dans presque toutes les solutions. Cette observation appuie celle de Dontsova *et al.* (2014) qui concluent que le degré de coloration de la solution est corrélé à la concentration de NTO et qu'il pourrait potentiellement être un outil sur le terrain pour reconnaître la présence de formulation d'énergétiques dans l'eau.

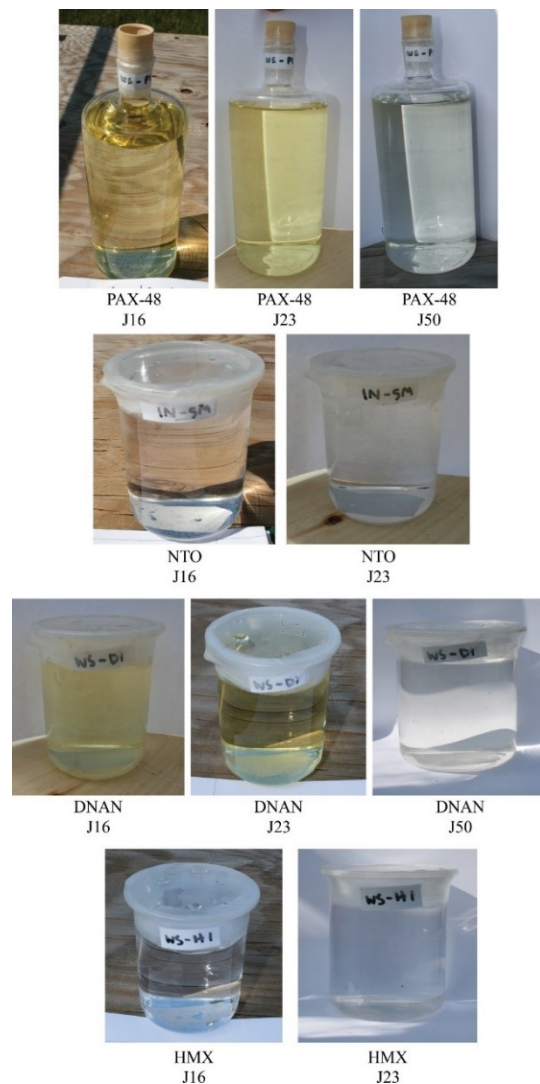


Figure 4-32: Évolution de la coloration des solutions de matériaux énergétiques exposées au soleil

4.7.3 Production de nitrite-nitrate

Les concentrations de nitrite et de nitrate présentées dans cette section ne sont pas corrigées pour la dégradation des matériaux énergétiques qui pourrait se produire pendant l'analyse et ainsi, elles pourraient être surestimées. Cependant, l'écart en concentration provenant de la possible surestimation est le même dans toutes les séries d'échantillons, permettant de négliger la surestimation provenant de la dégradation des matériaux énergétiques.

Le nitrite et le nitrate sont les principaux produits finaux de photodégradation du NTO, DNAN et HMX avec le formaldéhyde, l'acétamide, l'ammoniac et l'oxyde de diazote (Halasz *et al.*, 2018; Hawari *et al.*, 2015; Spanggord *et al.*, 1983). La production de nitrite (NO_2) et de nitrate (NO_3) a été enregistrée en fonction du temps dans toutes les solutions, mais plus régulièrement dans une bouteille de 1 L contenant une solution de PAX-48. En effet, un suivi plus fréquent de la production de nitrite-nitrate dans des béchers plus petits (De 200 mL) n'était pas possible sans affecter considérablement le volume de la solution. Dans cette section, les masses de NO_2 et NO_3 sont rapportées comme azote total de NO_2 et NO_3 et étiquetées N-(NO_2+NO_3). La Figure 4-33 et la Figure 4-34 montrent une forte relation linéaire entre la production de N-(NO_2+NO_3) et la dégradation des matériaux énergétiques qui est marquée par un coefficient de corrélation supérieur à 0,99 pour les expériences de 2017. De plus, la production de N-(NO_2+NO_3) reste stable lorsque la masse de MÉ dans la solution devient nulle. Cela pourrait indiquer que les produits de dégradation intermédiaires étaient déjà entièrement dégradés au moment de l'échantillonnage. Pour les expériences de 2018, une relation linéaire entre la production de N-(NO_2+NO_3) et la dégradation des MÉ est observée avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,88. Cependant, la production de N-(NO_2+NO_3) n'est pas restée stable lorsque la masse de MÉ dans la solution devient nulle, ce qui pourrait indiquer la présence de produits de dégradation intermédiaires au moment de l'échantillonnage.

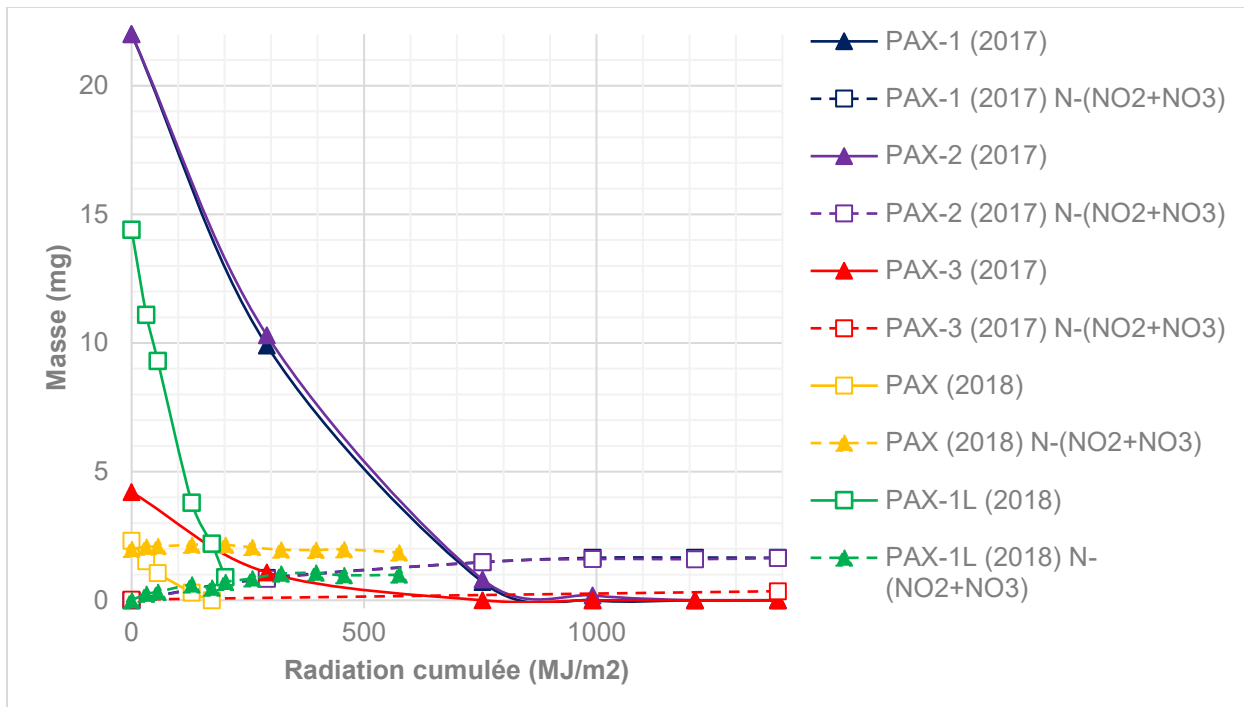


Figure 4-33: Production de nitrite-nitrate en fonction du rayonnement cumulé. Les lignes pointillées représentent la masse de N-(NO2+NO3) dans la solution tandis que les lignes pleines montrent la diminution de la masse de ME total dans les solutions par photodégradation.

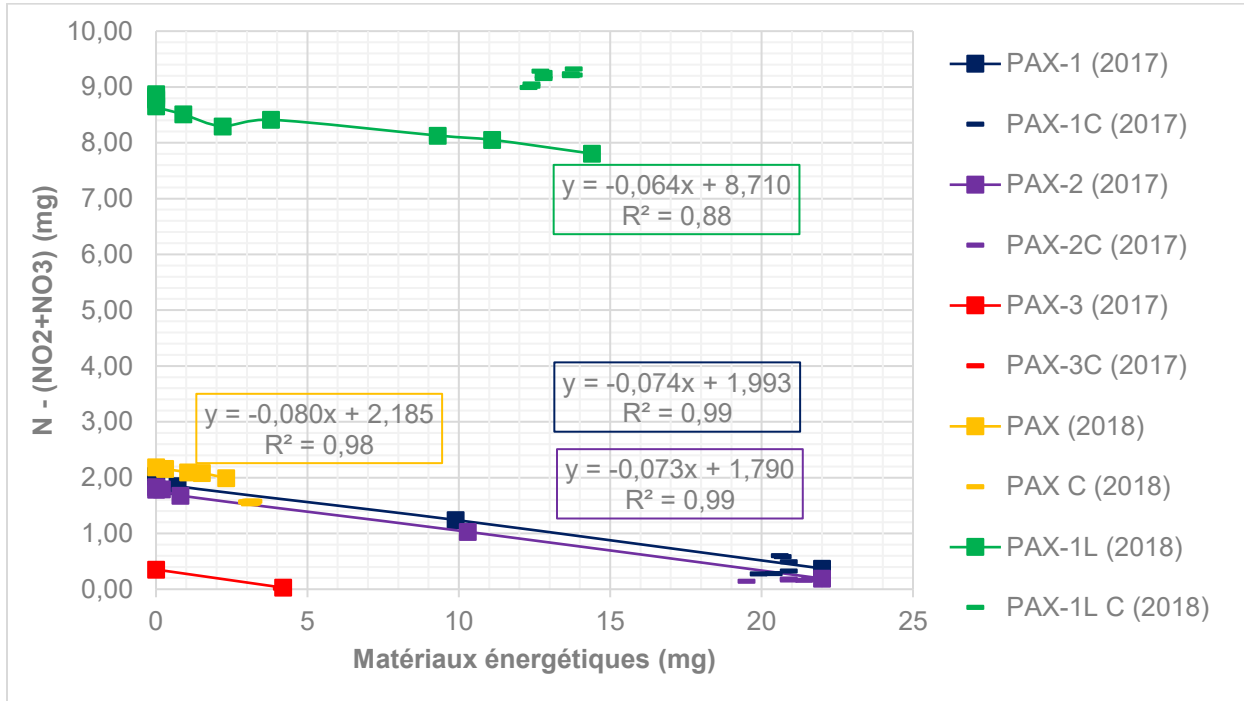


Figure 4-34: Corrélation entre la dégradation des matériaux énergétiques et la production de N-(NO2+NO3) dans des solutions de formulation de PAX-48 1L (lignes verte, bleue et violette) et dans des solutions de formulation PAX-48 200 mL (lignes rouge et jaune). Les tirets uniques représentent les solutions contrôles non exposées au soleil.

Les ratios $R_{MÉ}$ calculés à partir de la dégradation en MÉ sont présentés au Tableau 4-15. Le ratio de N-(NO₂+NO₃) produit par N-(NO₂+NO₃) qui aurait pu potentiellement être produit par groupe fonctionnel nitro (-NO₂) était très faible dans les solutions témoins (<2%), ce qui confirme qu'aucune dégradation se produisait dans les contrôles tout au long des expériences. Dans les solutions exposées au soleil, le ratio N-(NO₂+NO₃) produit par N-(NO₂+NO₃) potentiellement produit était en moyenne de 83,4%, ce qui pourrait indiquer qu'il y avait un clivage presque complet du groupe fonctionnel nitro (-NO₂) de chaque MÉ présent. Le N-(NO₂+NO₃) peut transformer le nitrite/nitrate en espèces gazeuses (N_{2(g)}). Ceci peut entraîner une perte potentielle de N-(NO₂+NO₃) et une sous-estimation subséquente des valeurs obtenues ou suggérant que la photodégradation entraîne la formation de produits de nitrodégradation stables. Une production partielle de nitrite et nitrate est également obtenue par Hawari *et al.* (2015) et Spanggord *et al.* (1983), qui ont observée respectivement que seulement 35% et 50% des groupes nitro présents pouvaient être comptabilisés comme des anions nitrites et nitrates par mole de DNAN et HMX consommé. Rao *et al.* (2013) ont rapporté que la production de nitrite et nitrate représentait plus de 60% de la fraction en N perdue du DNAN.

Tableau 4-15: Ratio de N-(NO₂+NO₃) produit par N-(NO₂+NO₃) potentiellement produit par groupe fonctionnel nitro (-NO₂) d'un composé MÉ (%) selon leurs concentrations initiales

ID de l'échantillon	Description de l'échantillon	$m_{N(NO_2+NO_3)}$ attendu du NTO	$m_{N(NO_2+NO_3)}$ attendu du DNAN	$m_{N(NO_2+NO_3)}$ attendu du HMX	$m_{N(NO_2+NO_3)}$ attendu des MÉ	$R_{MÉ}$
Unité		mg N	mg N	mg N	mg N	%
PAX-1	Solution exposée de formulation de PAX-48 de 1L	1,4	0,5	0,1	2,0	84,0
PAX-2		1,3	0,5	0,1	2,0	83,7
PAX-1L		1,0	0,2	0,1	1,3	81,8

4.8 Résumé des propriétés physicochimiques et des processus de dégradation étudiés

Le Tableau 4-16 résume les principales propriétés mesurées ainsi que les principaux processus de dégradation pour le NTO, DNAN et HMX, à la fois sous forme pure et dans la formulation de PAX-48.

Tableau 4-16: Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour chacune des expériences réalisées lors de cette étude

Expériences		NTO		DNAN		HMX		
		Pur	Dans le PAX-48	Pur	Dans le PAX-48	Pur	Dans le PAX-48	
Solubilité aqueuse (mg/L)	T = 3,3°C	-	12800 (±1400)	-	180 (±12)	-	5,0 (±1,2)	
	T = 19,2°C	-	15800 (±800)	-	209 (±11)	-	5,5 (±0,4)	
	T = 39,7°C	-	34000 (±1000)	-	730 (±40)	-	19,8 (±1,8)	
Taux de dissolution (mg/mL/cm ²)		-	>0,08	-	0,0047	-	0,00011	
Coefficient de partition Octanol-Eau (K _{ow})	pH = 8,97	-	-	1,43 (±0,04)	-	-	-	
	pH = 2,1-2,4	-0,30 (±0,02)	-0,34 (±0,03)	-	n.d.	-	-0,07 (±0,08)	
	pH = 4,3-4,5	-0,62 (±0,01)	-1,51 (±0,49)	-	n.d.	-	-0,58 (±0,25)	
	pH = 6,8-7,2	-1,03 (±0,08)	-1,37 (±0,20)	-	n.d.	-0,1 (±0,1)	0,16 (±0,04)	
Facteur de retard (R) déterminé selon le K _{ow}	Sol A	pH = 8,97	-	-	1,44 - 1,75	-	-	
		pH = 2,1-2,4	1,06 - 1,07	1,06 - 1,07	-	n.d.	-	1,09
		pH = 4,3-4,5	1,04 - 1,05	1,01 - 1,02	-	n.d.	-	1,04 - 1,06
		pH = 6,8-7,2	1,02 - 1,03	1,01 - 1,02	-	n.d.	1,08 - 1,09	1,12
	Sol B	pH = 8,97	-	-	5,69 - 8,92	-	-	-
		pH = 2,1-2,4	1,64 - 1,78	1,61 - 1,75	-	n.d.	-	1,89 - 1,99
		pH = 4,3-4,5	1,40 - 1,56	1,11 - 1,22	-	n.d.	-	1,43 - 1,58
		pH = 6,8-7,2	1,22 - 1,37	1,14 - 1,26	-	n.d.	1,86 - 1,96	2,25 - 2,26
Facteur de retard (R) selon les essais en colonnes	Sol A	T = 21°C	-	1,35	-	1,45	-	1,1
	Sol B	T = 21°C	-	1,0	-	3,0	-	2,45
Temps de demi-vie par photodégradation (Jours d'ensoleillement)		En solution	1,7	0,9 – 1,6	1,9	1,5 – 1,6	1,5	4,3 – 5,0
Constante de biodégradation (j ⁻¹)		Sol A (8°C)	X	X	X	X	X	0,1928*

		Sol B (8°C)	X	X	X	X	X	0,2003*
Constante d'hydrolyse alcaline (j ⁻¹)	pH 8	T = 5°C	-	X	-	X	-	exp
		T = 15°C	-	X	-	X	-	exp
		T = 25°C	-	X	-	X	-	exp
	pH 9	T = 5°C	-	X	-	X	-	exp
		T = 15°C	-	X	-	X	-	N-S
		T = 25°C	-	X	-	X	-	X
	pH 10	T = 5°C	-	X	-	X	-	exp
		T = 15°C	-	N-S	-	4,88E-04	-	exp
		T = 25°C	-	N-S	-	1,67 (±0,32) E-03	-	N-S
	pH 3,5	T = 5°C	-	X	-	X	-	N-S
		T = 15°C	-	X	-	X	-	N-S
		T = 25°C	-	X	-	X	-	X
	pH 10 (avec NaOH)	T = 5°C	-	X	-	X	-	exp
		T = 15°C	-	X	-	3,29E-04	-	exp
		T = 25°C	-	X	-	3,33E-03	-	exp

*Biodégradation du HMX seulement dans les premiers jours

N-S: Tendence non-significative observée

exp: Tendence exponentielle observée

X: Aucune dégradation

n.d.: Aucune constante ne peut être calculée

- : Non testée

Les résultats présents au Tableau 4-16 démontrent qu'il y a un effet multi-composant sur les propriétés physicochimiques et sur les processus de dégradation. Ces résultats permettent de donner une idée sur les constantes de dégradation et sur les propriétés physicochimiques du PAX-48 qui pourraient être mesurés dans l'environnement.

Une comparaison du PAX-48 avec la Composition B (RDX et TNT) et l'Octol (HMX et TNT) a été effectuée afin d'établir la différence d'atténuation naturelle entre les formulations. Le PAX-48, développé en vue de remplacer la Composition B, démontre un comportement différent pour la dissolution et la solubilité. Il est démontré qu'il y a un effet matriciel lors de la dissolution de la Composition B et de l'Octol. La présence d'autres composés résulte à une variation du taux de dissolution du HMX. Dans cette étude, il est démontré que la matrice cristalline peut influencer l'ordre de dissolution des constituants, allant du plus soluble au moins soluble, soit du NTO, suivi du DNAN et du HMX (Tableau 4-16). Pour ce qui est de la solubilité, aucun effet significatif n'est observable sur la solubilité des composantes du PAX-48 lorsque comparée à la littérature (Tableau 4-16).

Les essais de coefficient de partition Octanol-Eau (K_{ow}) effectués dans le cadre de ce mémoire ont permis d'évaluer les K_{ow} des composantes du PAX-48 et l'effet du pH et du mélange de PAX-48 sur cette propriété physicochimique (Tableau 4-16). À partir de ces valeurs, des facteurs de retard ont été déterminés à partir d'équations théoriques (Tableau 4-16). En comparant les valeurs de K_{ow} obtenues à celles d'autres études, une différence est constatée qui peut sans doute provenir de la variation du pH ou d'un effet multicomposantes. Également, une différence est observable entre les K_{ow} obtenues en solution pur et dans le PAX-48, pouvant varier d'une échelle de grandeur.

Ce mémoire a permis de comprendre les processus régis lors d'essais en colonne de sols extérieurs. Ces résultats, non présentés dans ce mémoire, démontrent que les constituants du PAX-48 sont très mobiles dans les sols A et B de Valcartier, ayant des facteurs de retard compris entre 2,4 et 8 pour le NTO, DNAN et HMX (Martel *et al.*, 2020). Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues par les essais d'adsorption en colonnes saturées au laboratoire comprises entre 1,0 et 3,0 (Tableau 4-16). Ces valeurs sont dans la même échelle de grandeur que celle déterminées théoriquement à partir des K_{ow} (Tableau 4-16). Ceci suggère que l'utilisation du coefficient de partition Octanol-Eau (K_{ow}) d'un composé organique dans un sol contenant de la matière organique peut être un moyen d'estimer le facteur de retard pour des essais d'adsorption en colonnes saturées. Cependant, les facteurs de retard déterminés au laboratoire ne sont pas comparables aux essais en colonnes extérieures effectuées en parallèle à ce projet, ne

permettant pas d'utiliser ces valeurs dans un modèle conceptuel. Les facteurs de retard déterminés à l'extérieur pour les sols A/B sont de 2,4/2,6 pour le NTO, 5,6/7,6 pour le DNAN et 8,0/7,6 pour le HMX. Il est ainsi impératif d'effectuer des essais en colonnes extérieures pour obtenir un facteur de retard précis.

Les expériences de photodégradation extérieures du PAX-48 en solution aqueuse ont permis d'établir des constantes de photodégradation (Tableau 4-16). Ces expériences ont démontré que les temps de demi-vie étaient de moins de 2 jours d'ensoleillement pour le DNAN et le NTO et moins de 5 jours d'ensoleillement pour le HMX. Elles ont également démontré qu'il y a une différence entre les solutions pures et les solutions de PAX-48. Les temps de demi-vie pour le HMX sont trois fois plus long lorsque celui-ci se retrouve dans une solution de PAX-48. Ces expériences extérieures sont représentatives de la photodégradation des composantes du PAX-48 dans les eaux de surface. Cependant, sous les conditions de terrain, la couleur, la turbidité et la hauteur de la colonne d'eau peuvent possiblement diminuer les taux de dégradation estimés des composantes du PAX-48.

Des essais de biodégradation aérobie sur la formulation de PAX-48 ont été réalisés en microcosmes de 125 mL. Ces essais consistaient à suivre les concentrations des composantes du PAX-48 sur une période de 30 jours afin de déterminer des taux de biodégradation (Tableau 4-16), de réaliser les décomptes microbiens à chaque échantillonnage et de réaliser un séquençage RNA16 aux jours 0 et 30. Les courbes de décomptes microbiens indiquent que la présence du PAX-48 n'affecte pas la croissance microbienne des bactéries inoculées. Le séquençage démontre que les familles microbiennes changent en nature et en proportion selon les conditions testées. La présence de *Rhodonobactéries*, *Pseudoarthrobactéries*, *Bacillus* et *Paenibacillus* a été observée. Ces familles de bactéries sont toutes candidates à dégrader les matériaux énergétiques. Les courbes de biodégradation du PAX-48 suggèrent qu'il n'y a pas de dégradation à 8°C du DNAN et du NTO, mais qu'une dégradation apparente est visible pour le HMX au début des essais.

Les expériences d'hydrolyse alcaline ont été réalisées à pH 8, 9 et 10 et à des températures de 5°C, 15°C et 25°C. Les essais démontrent que l'hydrolyse alcaline du NTO est non significative aux conditions testées (Tableau 4-16). Le DNAN possède des temps de demi-vie de 208 et 2107 jours à pH 10 et à respectivement 15°C et 25°C. Les essais d'hydrolyse alcaline sur le PAX-48 démontrent que le HMX a une dégradation non-linéaire ou non-significative qui ne suit pas la température ou le pH. Il n'était donc pas possible de déterminer des constantes de dégradation pour le HMX et le NTO. Sous les conditions typiques des sols canadiens, il est peu probable que

l'hydrolyse alcaline contribue à la dégradation du PAX-48 excepté à pH 10 (Alberta), où le DNAN et le HMX peuvent possiblement se dégrader. Ces expériences ont également permis de conclure que l'utilisation d'un tampon pH n'était pas favorable pour ce genre d'essai.

5 CONCLUSION

5.1 Conclusions générales

L'objectif principal du mémoire était d'apporter une meilleure compréhension du devenir environnemental de la formulation PAX-48 à la défense nationale en vue de son utilisation. Il est important de rappeler que dans ce mémoire, le devenir environnemental du PAX-48 n'a pas été étudié dans son ensemble puisque les efforts ont été dirigés vers les propriétés physicochimiques importantes ainsi qu'aux principaux processus d'atténuation naturelle. Les propriétés physicochimiques étudiées étant la solubilité, la dissolution par précipitation et le coefficient de partition Octanol-Eau. Les processus d'atténuation naturelle ciblés étaient la photodégradation, la biodégradation, l'adsorption et l'hydrolyse alcaline. Une importance a été mise sur l'interaction entre les différents constituants et leurs solutions pures.

Ce projet démontre qu'il y a un effet de mélange non négligeable sur certaines propriétés physicochimiques et certains processus de dégradation. Selon les résultats de solubilité, il n'y a peu ou pas d'effet, cependant un effet sur la dissolution est observé. Il est démontré que l'ordre de dissolution d'une formulation suit la solubilité des composantes, soit de la plus grande solubilité à la plus faible. Le coefficient de partition octanol-eau est affecté par un effet de mélange et par un effet de pH. Il est impératif d'évaluer cette propriété à différentes conditions (pH et mélange) afin d'obtenir un aperçu du potentiel de partition entre la phase organique et la phase aqueuse des MÉ. La cinétique de photodégradation est affectée par un effet de mélange. Il est donc important de prendre en considération cet effet afin d'estimer l'atténuation naturelle des MÉ. En somme, l'évaluation des propriétés physicochimiques et des processus de dégradation devrait toujours être réalisée sur les formulations afin de mieux comprendre le devenir et comportement environnemental. L'utilisation de composés purs afin de prédire le devenir et comportement environnemental d'une formulation n'est pas recommandée selon les résultats de ce mémoire.

5.2 Perspectives

Les résultats illustrés dans ce mémoire traitent de plusieurs aspects environnementaux et chimiques d'une formulation de PAX-48. Cette étude est une première pour cette formulation et s'apparente aux études antérieures réalisées sur d'autres formulations énergétiques. Cependant, plusieurs essais peuvent être envisagés afin d'enrichir les connaissances sur le devenir et le comportement environnemental du PAX-48.

Il est mentionné à la section 3.1.2 de ce mémoire que les échantillons de MÉ n'ont pas été filtrés avant l'analyse sur chromatographie ionique (IC). De manière analogue à l'étude de Bordeleau *et al.* (2012b), les concentrations en $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ présents dans les solutions pourraient être surestimées. Afin de s'assurer qu'il n'y est aucune surestimation des concentrations en $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ présents dans les solutions, des facteurs de correction selon la concentration des analytes du PAX-48 pourraient être développés. Ceci permettrait de prendre en considération la surestimation des concentrations en $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ par la dégradation du PAX-48 lors des analyses sur IC. Dans cette même voie, un prétraitement des échantillons pourrait être développé pour retirer les MÉ en solution, atténuant ainsi l'effet de la dégradation des MÉ lors de l'analyse IC.

Une étude du suivi de la production de nitrate par une approche isotopique pourrait être développée et permettrait de suivre la contamination en nitrate issue de la dégradation du PAX-48 dans un aquifère. L'article de Bordeleau *et al.* (2008) illustre ce type d'étude pour le RDX. Cette étude, jumelée à l'étude proposée précédemment sur la surestimation des concentrations en nitrate, permettrait d'identifier précisément à partir d'une approche isotopique les sources de nitrate dans l'eau. En complément à cette étude, les mécanismes de dégradation pourraient être évalués afin d'identifier les sous-produits de dégradation à partir d'une approche multi-isotopique ($\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$). En identifiant ces sous-produits, il est possible d'approximer par des modèles leurs toxicités et leurs persistances dans l'environnement.

Des essais écotoxicologiques sur le PAX-48 ainsi que ces produits de dégradations permettraient de générer des informations par rapport aux dangers relatifs de ces composés. Plusieurs études écotoxicologiques ont été réalisées sur d'autres formulations d'énergétiques, mais aucune sur le PAX-48 (Kennedy *et al.*, 2017; Moores *et al.*, 2020b). Des essais semblables à ceux de Dodard *et al.* (2013) pourraient être envisagés afin d'évaluer la toxicité du PAX-48 sur des vers de terre *E. andrei*.

Des essais de photodégradation sur particules solides peuvent également être effectués afin d'évaluer la possible atténuation naturelle par ce processus. Ceci permettrait d'établir des constantes de photodégradation et de permettre l'identification de produits de dégradation. Afin de réaliser ces essais, une méthode d'extraction devrait être établie afin d'évaluer la teneur en PAX-48 dans les sols. Avec cette méthode, l'analyse pourrait être également effectuée sur des échantillons de terrain réels afin de faire le suivi de la contamination des sols en vue d'utilisation future.

Plusieurs méthodes de traitement des sols/eaux contaminés aux MÉ pourraient être des avenues de recherche très intéressante pour le PAX-48. Gurtowski *et al.* (2019) ont développé un matériel

adsorbant afin de remédier de manière in situ le NTO, DNAN et TNT. Richard and Weidhaas (2014b) ont démontré par phytoremédiation qu'un mélange de gazon spécifique permet de dégrader les constituants du IMX-101 en moins de 225 jours. La photodégradation a également démontré un très bon pouvoir de dégradation des formulations explosives insensibles (Halasz *et al.*, 2018; Moores *et al.*, 2020a). Un système de traitement par recirculation avec lumière UV permettrait de facilement traiter les eaux contaminées en IMX. Également, Mai *et al.* (2019) ont démontré que la dégradation par réduction utilisant des alliages métalliques à base de magnésium est un moyen efficace pour traiter les eaux contenant du DNAN.

6 BIBLIOGRAPHIE

Arnot JA & Gobas FA (2006) A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. *Environmental Reviews* 14(4):257-297.

Arthur JD, Mark NW, Taylor S, Simunek J, Brusseau ML & Dontsova KM (2017) Batch soil adsorption and column transport studies of 2,4-dinitroanisole (DNAN) in soils. *Journal of Contaminant Hydrology* 199:14-23.

Atkins P, De Paula J & Keeler J (2018) *Atkins' physical chemistry*. Oxford university press,

Bachmann WE, Horton WJ, Jenner EL, MacNaughton NW & Scott LB (1951) Cyclic and Linear Nitramines Formed by Nitrolysis of Hexamine. *Journal of the American Chemical Society* 73(6):2769-2773.

Bachmann WE & Sheehan JC (1949) A new method of preparing the high explosive RDX. *Journal of the American Chemical Society* 71(5):1842-1845.

Balakrishnan VK, Halasz A & Hawari J (2003) Alkaline hydrolysis of the cyclic nitramine explosives RDX, HIVIX, and CL-20: New insights into degradation pathways obtained by the observation of novel intermediates. *Environmental Science & Technology* 37(9):1838-1843.

Banzhaf S & Hebig KH (2016) Use of column experiments to investigate the fate of organic micropollutants—a review. *Hydrology & Earth System Sciences* 20(9):3719-3737.

Becher J, Beal S, Taylor S, Dontsova K & Wilcox D (2019) Photo-transformation of aqueous nitroguanidine and 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one: Emerging munitions compounds. *Chemosphere*.

Boddu VM, Abburi K, Maloney SW & Damavarapu R (2008) Thermophysical properties of an insensitive munitions compound, 2,4-dinitroanisole. *Journal of Chemical and Engineering Data* 53(5):1120-1125.

Bordeleau G, Martel R, Ampleman G & Thiboutot S (2013a) Photolysis of RDX and nitroglycerin in the context of military training ranges. *Chemosphere* 93(1):14-19.

Bordeleau G, Martel R, Ampleman G, Thiboutot S & Poulin I (2012a) The fate and transport of nitroglycerin in the unsaturated zone at active and legacy anti-tank firing positions. *Journal of Contaminant Hydrology* 142:11-21.

Bordeleau G, Martel R, Drouin M, Ampleman G & Thiboutot S (2014) Biodegradation of Nitroglycerin from Propellant Residues on Military Training Ranges. *Journal of Environmental Quality* 43(2):441-449.

Bordeleau G, Martel R, Lévesque R, Ampleman G, Thiboutot S & Marois A (2012b) Overestimation of nitrate and nitrite concentrations in water samples due to the presence of nitroglycerin or hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine. *Journal of Chromatography A* 1252:130-135.

Bordeleau G, Savard MM, Martel R, Ampleman G & Thiboutot S (2008) Determination of the origin of groundwater nitrate at an air weapons range using the dual isotope approach. *Journal of Contaminant Hydrology* 98(3):97-105.

Bordeleau G, Savard MM, Martel R, Smirnoff A, Ampleman G & Thiboutot S (2013b) Stable Isotopes of Nitrate Reflect Natural Attenuation of Propellant Residues on Military Training Ranges. *Environmental Science & Technology* 47(15):8265-8272.

Borriukwisitsak S, Keenan HE & Gauchotte-Lindsay C (2012) Effects of salinity, pH and temperature on the octanol-water partition coefficient of bisphenol A. *International Journal of Environmental Science and Development* 3(5):460.

Briggs GG (1981) Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 29(5):1050-1059.

Canada H (2019) Health Canada Guidelines for Canadian Drinking Water Quality - Summary Tables.).

Chatterjee S, Deb U, Datta S, Walther C & Gupta D (2017) Common explosives (TNT, RDX, HMX) and their fate in the environment: Emphasizing bioremediation. *Chemosphere* 184:438-451.

Chipen GI, Bokalder RP & Grinshtein VY (1966) 1, 2, 4-Triazol-3-one and its nitro and amino derivatives. *Chemistry of heterocyclic compounds* 2(1):79-83.

Choi JK, Son HS, Kim TS, Stenstrom MK & Zoh KD (2006) Degradation kinetics and mechanism of RDX and HMX in TiO₂ photocatalysis. *Environmental technology* 27(2):219-232.

Chudgar RJ & Oakes J (2003) Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. *John Wiley & Sons Inc., New York* 1.

Clark ID & Fritz P (1997) *Environmental isotopes in hydrogeology*. CRC press,

Crocker FH, Indest KJ & Fredrickson HL (2006) Biodegradation of the cyclic nitramine explosives RDX, HMX, and CL-20. *Applied microbiology and biotechnology* 73(2):274-290.

Dahal RH & Kim J (2017) *Rhodanobacter humi* sp. nov., an acid-tolerant and alkalitolerant gammaproteobacterium isolated from forest soil. *International journal of systematic and evolutionary microbiology* 67(5):1185-1190.

Davies PJ & Provas A (2006) Characterisation of 2, 4-dinitroanisole: an ingredient for use in low sensitivity melt cast formulations. (Defence science and technology organisation Edinburgh (Australia) Weapons systems division).

Djokic L, Narancic T, Biocanin M, Saljnikov E, Casey E, Vasiljevic B & Nikodinovic-Runic J (2013) Phenol removal from four different natural soil types by *Bacillus* sp. PS11. *Applied soil ecology* 70:1-8.

Dodard SG, Sarrazin M, Hawari J, Paquet L, Ampleman G, Thiboutot S & Sunahara GI (2013) Ecotoxicological assessment of a high energetic and insensitive munitions compound: 2,4-Dinitroanisole (DNAN). *Journal of Hazardous Materials* 262:143-150.

Dontsova K, Taylor S, Pesce-Rodriguez R, Brusseau M, Arthur J, Mark N, Walsh M, Lever J & Simunek J (2014) Dissolution of NTO, DNAN, and insensitive munitions formulations and their fates in soils. (Engineer research and development center Hanover NH Cold Regions research and engineering lab).

Dorman DC, Beckman EJ, Beak P, Cura JJ, Fairbrother A, Greene N, Henry C, Holder H, Hutchison JE, Paoli GM & Quint JB (2014) *A Framework to Guide Selection of Chemical Alternatives*. National Research Council,

Draize JH, Alvarez E, Whitesell MF, Woodard G, Hagan EC & Nelson AA (1948) Toxicological investigations of compounds proposed for use as insect repellents: A. Local and systemic effects following topical skin application; B. Acute oral toxicity; C. Pathological examination. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics* 93(1):26-39.

- Fewtrell L (2004) Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: a discussion. *Environmental health perspectives* 112(14):1371.
- Fida TT, Palamuru S, Pandey G & Spain JC (2014) Aerobic biodegradation of 2, 4-dinitroanisole by *Nocardioides* sp. strain JS1661. *Applied and environmental microbiology* 80(24):7725-7731.
- Fung V, Price D, LeClaire E, Morris J, Tucker N & Carrillo A (2010) Further development and optimization of IM ingredients at Holston Army Ammunition Plant. *2010 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, Munich, Germany*.
- Gawlik BM, Sotiriou N, Feicht EA, Schulte-Hostede S & Kettrup A (1997) Alternatives for the determination of the soil adsorption coefficient, KOC, of non-ionic organic compounds — a review. *Chemosphere* 34(12):2525-2551.
- Glover DJ & Hoffsommer JC (1979) Photolysis of RDX in aqueous solution, with and without ozone. (Naval surface weapons center White Oak lab Silver Spring MD).
- Gong P, Donohue KB, Mayo AM, Wang Y, Hong H, Wilbanks MS, Barker ND, Guan X & Gust KA (2018) Comparative toxicogenomics of three insensitive munitions constituents 2, 4-dinitroanisole, nitroguanidine and nitrotriazolone in the soil nematode *Caenorhabditis elegans*. *BMC systems biology* 12(7):92.
- Gorontzy T, Drzyzga O, Kahl MW, Bruns-Nagel D, Breitung J, Loew Ev & Blotevogel K-H (1994) Microbial degradation of explosives and related compounds. *Critical reviews in Microbiology* 20(4):265-284.
- Green SJ, Prakash O, Jasrotia P, Overholt WA, Cardenas E, Hubbard D, Tiedje JM, Watson DB, Schadt CW & Brooks SC (2012) Denitrifying bacteria from the genus *Rhodanobacter* dominate bacterial communities in the highly contaminated subsurface of a nuclear legacy waste site. *Appl. Environ. Microbiol.* 78(4):1039-1047.
- Guo X, Xie C, Wang L, Li Q & Wang Y (2019) Biodegradation of persistent environmental pollutants by *Arthrobacter* sp. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26(9):8429-8443.
- Gurtowski LA, Shukla MK, Martin DP & Griggs CS (2019) In situ testing apparatus for detecting and removing munitions compounds from water. (Google Patents).
- Halasz A, Hawari J & Perreault NN (2018) New insights into the photochemical degradation of the insensitive munition formulation IMX-101 in water. *Environmental science & technology* 52(2):589-596.
- Hawari J (2014) *Environmental Fate and Ecological Impact of Emerging Energetic Chemicals (ADN, DNAN and Its Amino-Derivatives, PETN, NTO, NQ, FOX-7, and FOX-12) and an Insensitive Formulation*. National Research Council, Energy Mine and Environment, Ottawa, Canada
- Hawari J, Beaudet S, Halasz A, Thiboutot S & Ampleman G (2000) Microbial degradation of explosives: biotransformation versus mineralization. *Applied Microbiology and Biotechnology* 54(5):605-618.
- Hawari J, Monteil-Rivera F, Perreault NN, Halasz A, Paquet L, Radovic-Hrapovic Z, Deschamps S, Thiboutot S & Ampleman G (2015) Environmental fate of 2,4-dinitroanisole (DNAN) and its reduced products. *Chemosphere* 119:16-23.
- Haynes WM (2016) CRC handbook of chemistry and physics. (Taylor & Francis).
- Heilmann HM, Stenstrom MK, Hesselmann RPX & Wiesmann U (1994) Kinetics of the aqueous alkaline homogenous hydrolysis of high explosive 1, 3, 5, 7-tetraaza-1, 3, 5, 7-tetranitrocyclooctane (HMX). *Water Science and Technology* 30(3):53-61.

Heilmann HM, Wiesmann U & Stenstrom MK (1996) Kinetics of the alkaline hydrolysis of high explosives RDX and HMX in aqueous solution and adsorbed to activated carbon. *Environmental Science & Technology* 30(5):1485-1492.

Heisler J, Glibert P, Burkholder J, Anderson D, Cochlan W, Dennison W, Gobler C, Dortch Q, Heil C, Humphries E, Lewitus A, Magnien R, Marshall H, Sellner K, Stockwell D, Stoecker D & Suddleson M (2008) Eutrophication and Harmful Algal Blooms: A Scientific Consensus. *Harmful algae* 8(1):3-13.

Hill FC, Sviatenko LK, Gorb L, Okovytyy SI, Blaustein GS & Leszczynski J (2012) DFT M06-2X investigation of alkaline hydrolysis of nitroaromatic compounds. *Chemosphere* 88(5):635-643.

Indest KJ, Hancock DE, Crocker FH, Eberly JO, Jung CM, Blakeney GA, Brame J & Chappell MA (2017) Biodegradation of insensitive munition formulations IMX101 and IMX104 in surface soils. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 44:987-995.

Jardine PM, Jacobs GK & Wilson GV (1993) Unsaturated transport processes in undisturbed heterogeneous porous media: I. Inorganic contaminants. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57(4):945-953.

Jenkins TF, Hewitt AD, Grant CL, Thiboutot S, Ampleman G, Walsh ME, Ranney TA, Ramsey CA, Palazzo AJ & Pennington JC (2006) Identity and distribution of residues of energetic compounds at army live-fire training ranges. *Chemosphere* 63(8):1280-1290.

Kaiser KLE & Valdmanis I (1982) Apparent octanol/water partition coefficients of pentachlorophenol as a function of pH. *Canadian Journal of Chemistry* 60(16):2104-2106.

Kalderis D, Juhasz Albert L, Boopathy R & Comfort S (2011) Soils contaminated with explosives: Environmental fate and evaluation of state-of-the-art remediation processes (IUPAC Technical Report). in *Pure and Applied Chemistry*, p 1407-1484.

Kennedy AJ, Lounds CD, Melby NL, Laird JG, Winstead B, Brasfield SM & Johnson MS (2013) Development of environmental health criteria for insensitive munitions: Aquatic ecotoxicological exposures using 2, 4-Dinitroanisole. (ENGINEER RESEARCH AND DEVELOPMENT CENTER VICKSBURG MS ENVIRONMENTAL LAB).

Kennedy AJ, Poda AR, Melby NL, Moores LC, Jordan SM, Gust KA & Bednar AJ (2017) Aquatic toxicity of photo-degraded insensitive munition 101 (IMX-101) constituents. *Environmental toxicology and chemistry* 36(8):2050-2057.

Kim-Shapiro DB, Gladwin MT, Patel RP & Hogg N (2005) The reaction between nitrite and hemoglobin: the role of nitrite in hemoglobin-mediated hypoxic vasodilation. *Journal of inorganic biochemistry* 99(1):237-246.

Kim KJ, Kim MJ, Lee JM, Kim SH, Kim HS & Park BS (1998) Solubility, density, and metastable zone width of the 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one+ water system. *Journal of Chemical & Engineering Data* 43(1):65-68.

Koutsospyros A, Pavlov J, Fawcett J, Strickland D, Smolinski B & Braida W (2012) Degradation of high energetic and insensitive munitions compounds by Fe/Cu bimetal reduction. *Journal of Hazardous Materials* 219-220:75-81.

Krzmarzick MJ, Khatiwada R, Olivares CI, Abrell L, Sierra-Alvarez R, Chorover J & Field JA (2015) Biotransformation and Degradation of the Insensitive Munitions Compound, 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one, by Soil Bacterial Communities. *Environmental Science & Technology* 49(9):5681-5688.

Lapointe M, Martel R & Diaz E (2017) A Conceptual Model of Fate and Transport Processes for RDX Deposited to Surface Soils of North American Active Demolition Sites. *Journal of Environmental Quality* 46(6):1444-1454.

- Lapointe M, Martel R, Lange SF & Coté S (2016) Effect of energetic materials wettability on their outdoor effective elution rate. *Journal of hazardous materials* 311:194-202.
- Le Campion L, Adeline MT & Ouazzani J (1997) Separation of NTO related 1,2,4-triazole-3-one derivatives by a high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis. *Propellants Explosives Pyrotechnics* 22(4):233-237.
- Le Campion L, de Suzzoni-Dezard S, Robic N, Vandais A, Varenne P, Noel JP & Ouazzani J (1999a) Synthesis of [3-¹⁴C]- and [5-¹⁴C]-labelled 5-nitro-1,2,4-triazol-3-one (NTO) and study of its chemical decomposition. *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals* 42(12):1203-1213.
- Le Campion L, Vandais A & Ouazzani J (1999b) Microbial remediation of NTO in aqueous industrial wastes. *FEMS Microbiology Letters* 176(1):197-203.
- Lee K, Chapman LB & Cobura MD (1987) 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one, a less sensitive explosive. *Journal of Energetic Materials* 5(1):27-33.
- Linker BR, Khatiwada R, Perdrial N, Abrell L, Sierra-Alvarez R, Field JA & Chorover J (2015) Adsorption of novel insensitive munitions compounds at clay mineral and metal oxide surfaces. *Environmental Chemistry* 12(1):74-84.
- Lundberg JO, Weitzberg E, Cole JA & Benjamin N (2004) Nitrate, bacteria and human health. *Nature Reviews Microbiology* 2:593.
- Lützhøft H-CH, Vaes WHJ, Freidig AP, Halling-Sorensen. B & Hermens. JLM (2000) 1-Octanol/water distribution coefficient of oxolinic acid: influence of pH and its relation to the interaction with dissolved organic carbon. *Chemosphere* 40(7):711-714.
- Lynch JC, Brannon JM & Delfino JJ (2002a) Dissolution rates of three high explosive compounds: TNT, RDX, and HMX. *Chemosphere* 47(7):725-734.
- Lynch JC, Brannon JM & Delfino JJ (2002b) Effects of component interactions on the aqueous solubilities and dissolution rates of the explosive formulations octol, composition B, and LX-14. *Journal of Chemical Engineering Data* 47(3):542-549.
- Lynch JC, Myers KF, Brannon JM & Delfino JJ (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(6):1549-1555.
- Mackay D (1982) Correlation of bioconcentration factors. *Environmental Science & Technology* 16(5):274-278.
- Madeira CL, Speet SA, Nieto CA, Abrell L, Chorover J, Sierra-Alvarez R & Field JA (2017) Sequential anaerobic-aerobic biodegradation of emerging insensitive munitions compound 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO). *Chemosphere* 167:478-484.
- Mahbub P & Nesterenko P (2016) Application of photo degradation for remediation of cyclic nitramine and nitroaromatic explosives. *RSC Advances* 6(81):77603-77621.
- Mai A, Hadnagy E, Menacherry S, Smolinski B & Koutsospyros A (2019) Kinetics of Reductive Degradation of 2,4-dinitroanisole (DNAN) Using Mg-Based Bimetals. *Environmental Processes* 6(4):951-967.
- Makarov A, LoBrutto R, Christodoulatos C & Jerkovich A (2009) The use of ultra high-performance liquid chromatography for studying hydrolysis kinetics of CL-20 and related energetic compounds. *Journal of hazardous materials* 162(2):1034-1040.

- Mark N, Arthur J, Dontsova K, Brusseau M & Taylor S (2016) Adsorption and attenuation behavior of 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO) in eleven soils. *Chemosphere* 144:1249-1255.
- Mark N, Arthur J, Dontsova K, Brusseau M, Taylor S & Šimůnek J (2017) Column transport studies of 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO) in soils. *Chemosphere* 171:427-434.
- Martel R, Mailloux M, Gabriel U, Lefebvre R, Thiboutot S & Ampleman G (2009) Behavior of Energetic Materials in Ground Water at an Anti-Tank Range. *Journal of Environmental Quality* 38(1):75-92.
- Martel R, Robert T, Batailler E, Fillion M-A, Gosselin J-S, Houle K & Lévesque R (2020) Environmental fate of the PAX-48 energetic formulation (small and intermediate laboratory tests) – Final. (Institut National de la Recherche Scientifique - Eau, Terre et Environnement, (Yet to be published)).
- Martel R, Trépanier L, Batailler E, Benguit M-H & Lévesque R (2019) Water treatment study of bullet catchers effluent at the Nicosie small arm range (CFB Valcartier) - Final. (Institut National de la Recherche Scientifique - Eau, Terre et Environnement).
- MELCC MdiEedLlclCC (2020) *Critères de qualité de l'eau de surface*. http://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau/index.asp (Consulté le 21 avril)
- Monteil-Rivera F, Deschamps S, Ampleman G, Thiboutot S & Hawari J (2010) Dissolution of a new explosive formulation containing TNT and HMX: Comparison with octol. *Journal of hazardous materials* 174(1):281-288.
- Monteil-Rivera F, Groom C & Hawari J (2003) Sorption and Degradation of Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine in Soil. *Environmental Science & Technology* 37(17):3878-3884.
- Monteil-Rivera F, Halasz A, Groom C, Zhao JS, Thiboutot S, Ampleman G & Hawari J (2009) Fate and transport of explosives in the environment: a chemist's view. (CRC Press: Boca Raton, FL), p 5-33.
- Monteil-Rivera F, Paquet L, Deschamps S, Balakrishnan VK, Beaulieu C & Hawari J (2004) Physico-chemical measurements of CL-20 for environmental applications - Comparison with RDX and HMX. *Journal of Chromatography A* 1025(1):125-132.
- Moore LC, Jones SJ, George GW, Henderson DL & Schutt TC (2020a) Photo degradation kinetics of insensitive munitions constituents nitroguanidine, nitrotriazolone, and dinitroanisole in natural waters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 386:112094.
- Moore LC, Kennedy AJ, May L, Jordan SM, Bednar AJ, Jones SJ, Henderson DL, Gurtowski L & Gust KA (2020b) Identifying degradation products responsible for increased toxicity of UV-Degraded insensitive munitions. *Chemosphere* 240:124958.
- Motzer WE (2001) Perchlorate: problems, detection, and solutions. *Environmental Forensics* 2(4):301-311.
- Mulligan CN & Yong RN (2004) Natural attenuation of contaminated soils. *Environment international* 30(4):587-601.
- National Research Council (1993) *In situ bioremediation: When does it work?* National Academies Press,
- Olivares C, Liang J, Abrell L, Sierra-Alvarez R & Field JA (2013) Pathways of reductive 2,4-dinitroanisole (DNAN) biotransformation in sludge. *Biotechnology and Bioengineering* 110(6):1595-1604.

- Olivares CI, Abrell L, Khatiwada R, Chorover J, Sierra-Alvarez R & Field JA (2016) (Bio) transformation of 2, 4-dinitroanisole (DNAN) in soils. *Journal of hazardous materials* 304:214-221.
- Pace M, Fan L & Burkey T (1995) Free Radicals From Photolysis of (NTO) 5-Nitro-2, 4-Dihydro-3H-1, 2, 4-triazol-3-one Studied by EPR Spin Trapping. *MRS Proceedings* 418:127-133.
- Pennington JC, Brannon JM, Gunnison D, Harrelson DW, Zakikhani M, Miyares P, Jenkins TF, Clarke J, Hayes C, Ringleberg D, Perkins E & Fredrickson H (2001) Monitored Natural Attenuation of Explosives. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 10(1):45-70.
- Pepi M, Lobianco A, Renzi M, Perra G, Bernardini E, Marvasi M, Gasperini S, Volterrani M, Franchi E, Heipieper HJ & Focardi SE (2009) Two naphthalene degrading bacteria belonging to the genera *Paenibacillus* and *Pseudomonas* isolated from a highly polluted lagoon perform different sensitivities to the organic and heavy metal contaminants. *Extremophiles* 13(5):839-848.
- Perreault NN, Manno D, Halasz A, Thiboutot S, Ampleman G & Hawari J (2012) Aerobic biotransformation of 2,4-dinitroanisole in soil and soil *Bacillus* sp. *Biodegradation* 23(2):287-295.
- Phelan JM, Romero JV, Barnett JL & Parker DR (2002) Solubility and dissolution kinetics of Composition B explosive in water. *SAND Report SAND2002-2420*. Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM.
- Pichtel J (2012) Distribution and fate of military explosives and propellants in soil: a review. *Applied and Environmental Soil Science* 2012:1-33.
- Pope DF & Jones JN (1999) Monitored natural attenuation of chlorinated solvents. US EPA Remedial Technology Fact Sheet.
- Pouretedal HR, Keshavarz MH, Yosefi MH, Shokrollahi A & Zali A (2009) Photodegradation of HMX and RDX in the presence of nanocatalyst of zinc sulfide doped with copper. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)* 28(4):13-19.
- Québec Cdeeaed (2015) Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie. DR-12-VMC, Québec, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques:29.
- Rao B, Wang W, Cai Q, Anderson T & Gu B (2013) Photochemical transformation of the insensitive munitions compound 2, 4-dinitroanisole. *Science of the Total Environment* 443:692-699.
- Richard T & Weidhaas J (2014a) Biodegradation of IMX-101 explosive formulation constituents: 2,4-Dinitroanisole (DNAN), 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO), and nitroguanidine. *Journal of Hazardous Materials* 280:372-379.
- Richard T & Weidhaas J (2014b) Dissolution, sorption, and phytoremediation of IMX-101 explosive formulation constituents: 2,4-dinitroanisole (DNAN), 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO), and nitroguanidine. *Journal of Hazardous Materials* 280:561-569.
- Roy WR, Krapac IG, Chou SFJ & Griffin RA (1991) Batch type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. (USEPA).
- Salter-Blanc AJ, Bylaska EJ, Ritchie JJ & Tratnyek PG (2013) Mechanisms and Kinetics of Alkaline Hydrolysis of the Energetic Nitroaromatic Compounds 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) and 2,4-Dinitroanisole (DNAN). *Environmental Science & Technology* 47(13):6790-6798.
- Sarlauskas J, Nemeikaite-Ceniene A, Anusevicius Z, Miseviciene L, Maroziene A, Markevicius A & Cenas N (2004) Enzymatic Redox Properties of Novel Nitrotriazole Explosives. Implications for their Toxicity. *Zeitschrift fur Naturforschung C-Journal of Biosciences* 59(5-6):399-404.

- Shukla MK, Boddu VM, Steevens JA, Damavarapu R & Leszczynski J (2017) *Energetic Materials: From Cradle to Grave*. Springer,
- Singh G, Kapoor IPS, Tiwari SK & Felix PS (2001) Studies on energetic compounds Part 16. Chemistry and decomposition mechanisms of 5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-one (NTO). *Journal of Hazardous Materials* 81(1-2):67-82.
- Singh SN (2013) *Biological remediation of explosive residues*. Springer,
- Smith MW & Cliff MD (1999) NTO-based explosive formulations: a technology review. (Defense science and technology organisation Canberra (Australia)).
- Sokkalingam N, Potoff JJ, Boddu VM, Maloney SW & Baird JC (2010) Prediction of Environmental Impact of High-Energy Materials with Atomistic Computer Simulations. (Engineer research and development center Champaign IL Construction engineering research lab).
- Spalding RF & Exner ME (1993) Occurrence of nitrate in groundwater—a review. *Journal of environmental quality* 22(3):392-402.
- Spangford RJ, Mabey WR, Chou TW, Lee S, Alferness P, Tse D & Mill T (1983) Environmental fate studies of HMX; Phase II: Detailed studies. *Contract No. DAMD17-82-C 2100*.
- Spear RJ, Louey CN & Wolfson MG (1989) A preliminary assessment of 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO) as an insensitive high explosive. (Materials research labs Ascot Vale (Australia)).
- Stanley JK, Lotufo GR, Biedenbach JM, Chappell P & Gust KA (2015) Toxicity of the conventional energetics TNT and RDX relative to new insensitive munitions constituents DNAN and NTO in *Rana pipiens* tadpoles. *Environmental toxicology and chemistry* 34(4):873-879.
- Sviatenko L, Kinney C, Gorb L, Hill FC, Bednar AJ, Okovytyy S & Leszczynski J (2014) Comprehensive Investigations of Kinetics of Alkaline Hydrolysis of TNT (2,4,6-Trinitrotoluene), DNT (2,4-Dinitrotoluene), and DNAN (2,4-Dinitroanisole). *Environmental Science & Technology* 48(17):10465-10474.
- Sviatenko LK, Gorb L, Hill FC, Leszczynska D, Shukla MK, Okovytyy SI, Hovorun D & Leszczynski J (2016) In Silico Alkaline Hydrolysis of Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine: Density Functional Theory Investigation. *Environmental Science & Technology* 50(18):10039-10046.
- Taylor S, Dontsova K, Walsh ME & Walsh MR (2015a) Outdoor dissolution of detonation residues of three insensitive munitions (IM) formulations. *Chemosphere* 134:250-256.
- Taylor S, Lever JH, Fadden J, Perron N & Packer B (2009) Simulated rainfall-driven dissolution of TNT, Tritonal, Comp B and Octol particles. *Chemosphere* 75(8):1074-1081.
- Taylor S, Park E, Bullion K & Dontsova K (2015b) Dissolution of three insensitive munitions formulations. *Chemosphere* 119:342-348.
- Taylor S, Walsh ME, Becher JB, Ringelberg DB, Mannes PZ & Gribble GW (2017) Photo-degradation of 2,4-dinitroanisole (DNAN): An emerging munitions compound. *Chemosphere* 167:193-203.
- Thiboutot S, Ampleman G, Brochu S, Poulin I, Marois A & Gagnon A (2012) Guidance Document: Surface Soils Sampling for Munitions Residues in Military Live Fire Training Ranges: Canadian Protocol. (Defence Research and Development Canada Valcartier (RDDC-Valcartier) (Quebec)).
- Ulrich BA, Palatucci M, Bolotin J, Spain JC & Hofstetter TB (2018) Different Mechanisms of Alkaline and Enzymatic Hydrolysis of the Insensitive Munition Component 2,4-Dinitroanisole Lead to Identical Products. *Environmental Science & Technology Letters* 5(7):456-461.

USEPA (1999) Use of monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action, and underground storage tank sites.

USEPA (2018) 2018: Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories Tables.).

Van Den Heuvel RN, Van Der Biezen E, Jetten MSM, Hefting MM & Kartal B (2010) Denitrification at pH 4 by a soil-derived Rhodanobacter-dominated community. *Environmental microbiology* 12(12):3264-3271.

Viswanath DS, Ghosh TK & Boddu VM (2018) *Emerging Energetic Materials: Synthesis, Physicochemical, and Detonation Properties*. Springer,

Walsh ME (2016) Analytical Methods for Detonation Residues of Insensitive Munitions. *Journal of Energetic Materials* 34(1):76-91.

Walsh ME, Jenkins TF & Thorne PG (1995) Laboratory and analytical methods for explosives residues in soil. *Journal of Energetic Materials* 13(3-4):357-383.

Walsh MR, Walsh ME, Ampleman G, Thiboutot S, Brochu S & Jenkins TF (2012) Munitions Propellants Residue Deposition Rates On Military Training Ranges. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 37(4):393-406.

Xing X, Zhao F, Ma S, Xu K, Xiao L, Gao H, An T & Hu R (2012) Specific Heat Capacity, Thermal Behavior, and Thermal Hazard of 2, 4-Dinitroanisole. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 37(2):179-182.

ANNEXES

ANNEXES

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU A-1: RÉSULTATS CHIMIQUES POUR LES ESSAIS DE SOLUBILITÉ	120
TABLEAU A-2: RÉSULTATS CHIMIQUES DES ESSAIS DE COEFFICIENT DE PARTITION OCTANOL-EAU.....	121
TABLEAU A-3: RÉSULTATS POUR LES ESSAIS D'HYDROLYSE ALCALINE.....	123
TABLEAU A-4: PARAMÈTRES DES ESSAIS DE DISSOLUTION AUX GOUTTES À GOUTTES	130
TABLEAU A-5: CARACTÉRISTIQUES DES CYLINDRES EXPOSÉES AUX ESSAIS DE DISSOLUTION AUX GOUTTES À GOUTTES	131
TABLEAU A-6: RÉSULTATS DES ESSAIS DE DISSOLUTION AUX GOUTTES À GOUTTES	131
TABLEAU A-7: RÉSULTATS ANALYTIQUES ET DES DÉCOMPTES MICROBIENS DES ESSAIS DE BIODÉGRADATION	133
TABLEAU A-8: ÉVALUATION DE LA TENEUR EN EAU DES SOLS.....	136
TABLEAU A-9: RÉSULTATS CHIMIQUES DES ESSAIS D'ADSORPTION EN LOT.....	137
TABLEAU A-10: RÉSULTATS CHIMIQUES DES ESSAIS D'ADSORPTION EN COLONNES..	140
TABLEAU A-11: RÉSULTATS DES ESSAIS DE PHOTODÉGRADATION EN SOLUTION.....	143
TABLEAU C-1: CARBONE ORGANIQUE TOTAL (COT), CARBONE INORGANIQUE TOTAL (CIT) ET LA FRACTION DE MATIÈRE ORGANIQUE DANS LES SOLS	159
TABLEAU C-2: CAPACITÉ D'ÉCHANGE CATIONIQUE ÉCHANGEABLE (CECE) SELON LA MÉTHODE EN LABORATOIRE ANALYTIQUE	159
TABLEAU C-3: CAPACITÉ D'ÉCHANGE CATIONIQUE (CEC) SELON LE CONTENU EN ARGILE ET EN MATIÈRE ORGANIQUE	160
TABLEAU E-1: DÉTAILS SUR LES PROTÉOBACTÉRIES RETROUVÉES DANS LES INOCULAS DE SOL A AU DÉBUT ET À LA FIN DE L'ESSAI	163
TABLEAU E-2: DÉTAILS SUR LES PROTÉOBACTÉRIES RETROUVÉES DANS LES INOCULAS DE SOL B AU DÉBUT ET À LA FIN DE L'ESSAI	163
TABLEAU E-3: DÉTAILS SUR LES ACTINOBACTÉRIES RETROUVÉES DANS LES INOCULAS DE SOL A AU DÉBUT ET À LA FIN DE L'ESSAI	164

TABLEAU E-4: DÉTAILS SUR LES ACTINOBACTÉRIES RETROUVÉES DANS LES INOCULAS DE SOL B AU DÉBUT ET À LA FIN DE L'ESSAI 164

TABLEAU E-5: DÉTAILS SUR LES FIRMICUTES RETROUVÉES DANS LES INOCULAS DE SOL A AU DÉBUT ET À LA FIN DE L'ESSAI 165

TABLEAU E-6: DÉTAILS SUR LES FIRMICUTES RETROUVÉES DANS LES INOCULAS DE SOL B AU DÉBUT ET À LA FIN DE L'ESSAI 165

LISTE DES FIGURES

FIGURE B-1: SUIVI DU PH DES EFFLUENTS DES ESSAIS DE DISSOLUTION ET DE L'EAU DE PLUIE	155
FIGURE B-2: SUIVI DU PH DES ESSAIS D'HYDROLYSE ALCALINE À 5°C.....	155
FIGURE B-3: SUIVI DU PH DES ESSAIS D'HYDROLYSE ALCALINE À 15°C.....	156
FIGURE B-4: SUIVI DU PH DES ESSAIS D'HYDROLYSE ALCALINE À 25°C.....	156
FIGURE B-5: SUIVI DU PH DES ESSAIS D'HYDROLYSE ALCALINE À PH NEUTRE.....	157
FIGURE B-6: SUIVI DU PH DES ESSAIS D'HYDROLYSE ALCALINE AVEC AJOUT DE NAOH	157
FIGURE C-1: COMPARAISON DES COURBES DE FRÉQUENCES CUMULATIVES DE LA MASSE PASSANTE POUR LES SOLS A ET B	158

LISTE DES ABRÉVIATIONS

DAQ : DNAN en solution aqueuse sans ajout

DNAN : 2,4-dinitroanisole

HA : Hydrolyse alcaline

HAQ : HMX en solution aqueuse sans ajout

HMX : Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, High Melting Explosive

n.a. : non analysé

n.d. : non détecté

NAQ : NTO en solution aqueuse sans ajout

NAQT : NTO en solution aqueuse avec ajout d'acide (HCl)

NBAQ : NTO en solution aqueuse avec ajout de base (NaOH)

NTO : 3-Nitro-1,2,4-triazole-5-one

PAQ : PAX-48 en solution aqueuse sans ajout

PAQT : PAX-48 en solution aqueuse avec ajout d'acide (HCl)

PAX : Picatinny Arsenal eXplosive

PBAQ : PAX-48 en solution aqueuse avec ajout de base (NaOH)

So : Solubilité

US EPA : United States Environmental Protection Agency

WS : Water sample

ANNEXE A : RÉSULTATS BRUTS

Tableau A-1: Résultats chimiques pour les essais de solubilité

Code éch.	Jour	Température (°C)	HMX (mg/L)	NTO (mg/L)	DNAN (mg/L)
So-5C-1	11	5	3,9	11000	186
So-5C-2			3,5	12000	187
So-5C-3			4,6	12200	171
So-5C-1	14	5	6	12000	186
So-5C-2			4,7	12300	164
So-5C-3			6,5	13000	200
So-5C-1	19	5	5	14400	170
So-5C-2			4	15100	170
So-5C-3			6,9	21000	186
So-20C-1	11	20	5,4	15300	215
So-20C-2			5,4	14800	209
So-20C-3			5,1	15200	230
So-20C-1	14	20	5,2	15500	214
So-20C-2			5,1	14700	201
So-20C-3			5,2	15500	202
So-20C-1	19	20	5	15500	199
So-20C-2			5,8	16800	207
So-20C-3			5,3	17100	197
So-20C-1	21	20	5,9	17100	217
So-20C-2			5,8	15900	194
So-20C-3			6,4	15900	218
So-40C-1	18	40	18,4	33000	730
So-40C-2			18,8	34000	730
So-40C-3			19,2	33000	710
So-40C-1	21	40	20,4	34000	760
So-40C-2			21	34000	770
So-40C-3			15,5	33000	730
So-40C-1	25	40	19,8	34000	800
So-40C-2			19,5	33000	710
So-40C-3			22	37000	770
So-40C-1	28	40	21,2	34000	750
So-40C-2			21,7	36000	660
So-40C-3			20,1	35000	660

Tableau A-2: Résultats chimiques des essais de coefficient de partition Octanol-Eau

Code éch.	Condition	pH	HMX aq. (mg/L)	NTO aq. (mg/L)	DNAN aq. (mg/L)
NAQ 1-1	Aucun ajout	4,30	n.d.	11,7	n.d.
NAQ 1-2			n.d.	11,8	n.d.
NAQ 1-3			n.d.	11,9	n.d.
NAQ 2-1	Aucun ajout	4,32	n.d.	10,7	n.d.
NAQ 2-2			n.d.	12,5	n.d.
NAQ 2-3			n.d.	10,8	n.d.
NAQ 3-1	Aucun ajout	4,35	n.d.	9,8	n.d.
NAQ 3-2			n.d.	9,8	n.d.
NAQ 3-3			n.d.	9,8	n.d.
NBAQ 1-1	Ajout base	6,99	n.d.	15,6	n.d.
NBAQ 1-2			n.d.	15,7	n.d.
NBAQ 1-3			n.d.	15,5	n.d.
NBAQ 2-1	Ajout base	7,02	n.d.	11,9	n.d.
NBAQ 2-2			n.d.	11,9	n.d.
NBAQ 2-3			n.d.	11,9	n.d.
NBAQ 3-1	Ajout base	6,79	n.d.	10,5	n.d.
NBAQ 3-2			n.d.	10,4	n.d.
NBAQ 3-3			n.d.	10,4	n.d.
NAQT 1-1	Ajout acide	2,37	n.d.	11,7	n.d.
NAQT 1-2			n.d.	4,1	n.d.
NAQT 1-3			n.d.	12	n.d.
NAQT 2-1	Ajout acide	2,40	n.d.	11,4	n.d.
NAQT 2-2			n.d.	11,4	n.d.
NAQT 2-3			n.d.	11,5	n.d.
NAQT 3-1	Ajout acide	2,43	n.d.	10,9	n.d.
NAQT 3-2			n.d.	10,6	n.d.
NAQT 3-3			n.d.	10,7	n.d.
PAQ 1-1	Aucun ajout	4,29	0,43	7,3	n.d.
PAQ 1-2			0,47	7	n.d.
PAQ 1-3			0,41	7	n.d.
PAQ 2-1	Aucun ajout	4,49	0,63	6,5	n.d.
PAQ 2-2			0,38	6,6	n.d.
PAQ 2-3			Interf.	6,6	n.d.
PAQ 3-1	Aucun ajout	4,70	0,43	0,42	n.d.
PAQ 3-2			0,33	5,7	n.d.
PAQ 3-3			0,3	5,7	n.d.
PBAQ 1-1	Ajout base	6,79	0,71	7,1	n.d.
PBAQ 1-2			0,75	7	n.d.

PBAQ 1-3			0,69	7	n.d.
PBAQ 2-1	Ajout base	6,90	0,71	5,9	n.d.
PBAQ 2-2			0,73	6	n.d.
PBAQ 2-3			0,7	6	n.d.
PBAQ 3-1	Ajout base	6,86	0,76	5,3	n.d.
PBAQ 3-2			0,74	5,3	n.d.
PBAQ 3-3			0,81	5,4	n.d.
PAQT 1-1	Ajout acide	2,09	0,62	7,5	n.d.
PAQT 1-2			0,63	7,4	n.d.
PAQT 1-3			0,67	7,4	n.d.
PAQT 2-1	Ajout acide	2,17	0,73	6,9	n.d.
PAQT 2-2			0,69	6,9	n.d.
PAQT 2-3			0,61	6,9	n.d.
PAQT 3-1	Ajout acide	2,20	0,7	6,5	n.d.
PAQT 3-2			0,7	6,3	n.d.
PAQT 3-3			0,7	6,5	n.d.
HAQ 1-1	Aucun ajout	n.a.	0,79	n.d.	n.d.
HAQ 1-2			0,91	n.d.	n.d.
HAQ 1-3			0,85	n.d.	n.d.
HAQ 2-1	Aucun ajout	n.a.	0,81	n.d.	n.d.
HAQ 2-2			0,83	n.d.	n.d.
HAQ 2-3			0,88	n.d.	n.d.
HAQ 3-1	Aucun ajout	n.a.	0,95	n.d.	n.d.
HAQ 3-2			0,93	n.d.	n.d.
HAQ 3-3			0,67	n.d.	n.d.
DAQ 1-1	Aucun ajout	n.a.	n.d.	n.d.	0,56
DAQ 1-2			n.d.	n.d.	0,5
DAQ 1-3			n.d.	n.d.	0,5
DAQ 2-1	Aucun ajout	n.a.	n.d.	n.d.	0,55
DAQ 2-2			n.d.	n.d.	0,55
DAQ 2-3			n.d.	n.d.	0,54
DAQ 3-1	Aucun ajout	n.a.	n.d.	n.d.	0,64
DAQ 3-2			n.d.	n.d.	0,61
DAQ 3-3			n.d.	n.d.	0,62
Eau (avec octanol)	Eau seulement	n.a.	n.d.	n.d.	n.d.
Sol. DNAN	Aucun ajout	n.a.	n.d.	n.d.	19,9
Sol. HMX	Aucun ajout	n.a.	2,4	n.d.	n.d.
Sol. PAQT	Ajout acide	n.a.	1,91	16	8,8
Sol. PBAQ	Ajout base	n.a.	8,1	10,9	2,6
Sol. PAX	Aucun ajout	n.a.	0,78	11,6	7,7
Sol. NTO	Aucun ajout	n.a.	n.d.	22	n.d.

Sol. NAQT	Ajout acide	n.a.	n.d.	27	n.d.
Sol. NBAQ	Ajout base	n.a.	n.d.	22	n.d.

Tableau A-3: Résultats pour les essais d'hydrolyse alcaline

Code éch.	Jour	pH	Temp. (C)	HMX (mg/L)	NTO (mg/L)	DNAN (mg/L)	N-(NO ₂ +NO ₃) (mg/L)
HA 5-8-1	0	n.a.	5	2,31	9,54	5,76	0,31
HA 5-8-1	1	8,16	5	2,5	9,4	5,65	0,29
HA 5-8-1	2	n.a.	5	1,41	9,88	5,89	n.a.
HA 5-8-1	3	n.a.	5	1,57	9,23	5,67	n.a.
HA 5-8-1	4	n.a.	5	1,51	9,43	5,63	n.a.
HA 5-8-1	7	8,23	5	0,85	10,5	6,2	0,28
HA 5-8-1	14	8,24	5	0,9	9,76	5,89	0,29
HA 5-8-1	28	n.a.	5	0,87	9	5,3	0,30
HA 5-8-1	50	8,11	5	1	9,2	5,7	0,31
HA 5-8-1	90	8,22	5	0,75	9,1	5,6	0,30
HA 5-8-1	140	8,32	5	0,88	9,1	5,5	n.a.
HA 5-8-1	200	8,4	5	1,25	9,13	5,73	0,29
HA 5-8-1	270	8,12	5	1,04	8,8	5,2	0,36*
HA 5-8-2	0	n.a.	5	2,25	8,16	4,59	1,66
HA 5-8-2	1	8,09	5	2,42	8,1	4,46	1,58
HA 5-8-2	2	n.a.	5	1,41	8,4	4,65	n.a.
HA 5-8-2	3	n.a.	5	1,47	7,94	4,56	n.a.
HA 5-8-2	4	n.a.	5	1,36	7,9	4,51	n.a.
HA 5-8-2	7	8,19	5	1,12	8,2	4,6	1,54
HA 5-8-2	14	8,13	5	0,87	5,28	3,83	1,60
HA 5-8-2	28	n.a.	5	0,83	7,9	4,1	1,58
HA 5-8-2	50	8,11	5	1,06	7,9	4,6	1,57
HA 5-8-2	90	8,04	5	1,17	7,8	4,5	1,54
HA 5-8-2	140	8,14	5	1,05	7,5	4,3	n.a.
HA 5-8-2	200	8,13	5	1,27	7,73	4,58	1,57
HA 5-8-2	270	8	5	0,8	7,8	4,3	1,63*
HA 15-8-1	0	n.a.	15	1,96	6,82	2,55	6,64
HA 15-8-1	1	8,28	15	2,03	6,9	2,5	6,87
HA 15-8-1	2	n.a.	15	1,68	7,17	2,61	n.a.
HA 15-8-1	3	n.a.	15	1,62	6,84	2,55	n.a.
HA 15-8-1	4	n.a.	15	1,61	6,8	2,5	n.a.
HA 15-8-1	7	8,28	15	1,12	7,4	2,7	6,71
HA 15-8-1	14	8,27	15	1,06	7,8	2,7	6,88

HA 15-8-1	28	n.a.	15	1,39	6,2	2,5	7,04
HA 15-8-1	50	8,23	15	1,2	6,6	2,5	6,88
HA 15-8-1	90	8,26	15	1,29	6,6	2,5	6,88
HA 15-8-1	140	8,37	15	1,68	6,4	2,4	n.a.
HA 15-8-1	200	8,43	15	1,43	6,98	2,54	6,84
HA 15-8-1	270	8,11	15	0,93	6,3	2,2	6,73*
HA 15-8-2	0	n.a.	15	2,19	8,39	3,67	4,10
HA 15-8-2	1	7,82	15	2,26	8,19	3,54	4,22
HA 15-8-2	2	n.a.	15	1,64	8,39	3,74	n.a.
HA 15-8-2	3	n.a.	15	1,66	8,06	3,52	n.a.
HA 15-8-2	4	n.a.	15	1,6	8,04	3,51	n.a.
HA 15-8-2	7	7,99	15	0,87	7,9	3,6	3,96
HA 15-8-2	14	7,94	15	1,2	8,4	3,6	3,96
HA 15-8-2	28	n.a.	15	1,68	8	3,3	3,94
HA 15-8-2	50	7,93	15	1,52	7,6	3,5	3,92
HA 15-8-2	90	7,84	15	1,31	7,8	3,6	3,94
HA 15-8-2	140	8	15	1,48	7,5	3,5	n.a.
HA 15-8-2	200	8,05	15	1,76	8,03	3,64	3,84
HA 15-8-2	270	7,9	15	1,69	7,2	3,2	4,02*
HA 25-8-1	0	n.a.	25	2,22	8,97	4,87	1,41
HA 25-8-1	1	8,14	25	2,39	8,63	4,67	1,24
HA 25-8-1	2	n.a.	25	1,88	9,05	4,91	n.a.
HA 25-8-1	3	n.a.	25	1,89	8,53	4,75	n.a.
HA 25-8-1	4	n.a.	25	1,79	8,55	4,66	n.a.
HA 25-8-1	7	8,06	25	1,15	8,5	4,9	1,29
HA 25-8-1	14	8,15	25	1,35	8,8	5,1	1,29
HA 25-8-1	28	n.a.	25	1,62	8,4	4,9	1,31
HA 25-8-1	50	8,03	25	1,73	8,3	4,8	1,36
HA 25-8-1	90	8,08	25	1,78	8,5	4,8	1,32
HA 25-8-1	140	8,1	25	1,88	8,8	4,8	n.a.
HA 25-8-1	200	8,1	25	1,84	8,36	4,78	1,30
HA 25-8-1	270	7,97	25	1,64	8,3	4,5	1,48*
HA 25-8-2	0	n.a.	25	2,14	8,77	4,8	1,30
HA 25-8-2	1	8,17	25	2,32	8,66	4,68	1,22
HA 25-8-2	2	n.a.	25	1,83	8,95	4,89	n.a.
HA 25-8-2	3	n.a.	25	1,8	8,67	4,77	n.a.
HA 25-8-2	4	n.a.	25	1,78	8,53	4,72	n.a.
HA 25-8-2	7	8,07	25	1,36	8,4	4,8	1,24
HA 25-8-2	14	8,08	25	1,73	8,7	5,21	1,24
HA 25-8-2	28	n.a.	25	1,02	8	4,4	1,24
HA 25-8-2	50	8,14	25	1,66	8,3	4,8	1,26

HA 25-8-2	90	8,06	25	1,88	8,5	4,8	1,24
HA 25-8-2	140	8,13	25	1,83	7,5	4,6	n.a.
HA 25-8-2	200	8,09	25	1,78	8,22	4,77	1,23
HA 25-8-2	270	8,02	25	1,64	8,6	4,7	1,35*
HA 5-9-1	0	n.a.	5	1,83	7,59	3,72	3,11
HA 5-9-1	1	8,94	5	1,82	7,64	3,72	3,11
HA 5-9-1	2	n.a.	5	1,6	7,56	3,66	n.a.
HA 5-9-1	3	n.a.	5	1,57	7,24	3,65	n.a.
HA 5-9-1	4	n.a.	5	1,38	7,32	3,6	n.a.
HA 5-9-1	7	8,96	5	1,84	7,3	4	3,04
HA 5-9-1	14	8,96	5	1,02	7,94	4,13	3,13
HA 5-9-1	28	n.a.	5	1,21	7,4	3,6	3,04
HA 5-9-1	50	8,91	5	1,14	7,2	3,8	3,15
HA 5-9-1	90	8,9	5	1,27	7,3	3,7	3,02
HA 5-9-1	140	8,92	5	1,04	7	3,5	n.a.
HA 5-9-1	200	8,85	5	1,15	7,16	3,7	3,03
HA 5-9-1	270	8,56	5	0,69	7,4	3,6	3,05*
HA 5-9-2	0	n.a.	5	1,8	7,75	3,57	2,81
HA 5-9-2	1	9,03	5	1,75	7,86	3,58	2,84
HA 5-9-2	2	n.a.	5	1,49	7,49	3,5	n.a.
HA 5-9-2	3	n.a.	5	1,58	7,5	3,49	n.a.
HA 5-9-2	4	n.a.	5	1,31	7,53	3,52	n.a.
HA 5-9-2	7	8,96	5	1,08	7,6	3,7	2,79
HA 5-9-2	14	8,99	5	1,29	7,99	3,65	2,78
HA 5-9-2	28	n.a.	5	1,05	6,5	3,2	2,77
HA 5-9-2	50	8,96	5	0,92	7,6	3,6	2,79
HA 5-9-2	90	9	5	1,25	7,4	3,5	2,74
HA 5-9-2	140	9,05	5	1,13	7,8	3,6	n.a.
HA 5-9-2	200	9,09	5	0,99	7,45	3,67	2,76
HA 5-9-2	270	8,9	5	0,94	7,4	3,4	2,82*
HA 15-9-1	0	n.a.	15	1,92	8,7	4,9	1,86
HA 15-9-1	1	8,97	15	1,85	8,5	4,77	1,81
HA 15-9-1	2	n.a.	15	2,06	8,78	5	n.a.
HA 15-9-1	3	n.a.	15	1,67	8,32	4,73	n.a.
HA 15-9-1	4	n.a.	15	1,48	8,18	4,73	n.a.
HA 15-9-1	7	9,08	15	1,24	8,3	5	1,85
HA 15-9-1	14	9,02	15	1,78	8,69	4,92	1,83
HA 15-9-1	28	n.a.	15	1,13	8,6	5	1,85
HA 15-9-1	50	8,95	15	1,26	8,2	4,9	1,89
HA 15-9-1	90	9,04	15	1,71	8,3	4,8	1,85
HA 15-9-1	140	9,1	15	0,93	7,7	4,6	n.a.

HA 15-9-1	200	9,09	15	1,72	7,83	4,77	1,84
HA 15-9-1	270	9,08	15	0,6	8,5	4,8	1,95*
HA 15-9-2	0	n.a.	15	1,98	6,77	2,22	7,36
HA 15-9-2	1	8,76	15	1,92	6,54	2,07	7,25
HA 15-9-2	2	n.a.	15	1,94	6,63	2,12	n.a.
HA 15-9-2	3	n.a.	15	1,41	6,54	2,08	n.a.
HA 15-9-2	4	n.a.	15	1,45	6,32	2,06	n.a.
HA 15-9-2	7	8,83	15	1,38	6,2	2,04	7,23
HA 15-9-2	14	8,78	15	1,71	6,53	2,02	7,27
HA 15-9-2	28	n.a.	15	1,39	6,5	2	7,24
HA 15-9-2	50	8,73	15	1,11	6,2	2,08	7,33
HA 15-9-2	90	8,77	15	1,36	6,4	1,99	7,19
HA 15-9-2	140	8,85	15	1,29	6,4	1,97	n.a.
HA 15-9-2	200	8,83	15	1,74	6,21	1,98	7,14
HA 15-9-2	270	8,7	15	1,13	6,5	1,94	7,30*
HA 25-9-1	0	n.a.	25	2,11	9,37	5,22	1,32
HA 25-9-1	1	9,08	25	2,03	9,39	5,27	1,24
HA 25-9-1	2	n.a.	25	1,97	9,59	5,39	n.a.
HA 25-9-1	3	n.a.	25	1,97	9,3	5,33	n.a.
HA 25-9-1	4	n.a.	25	1,94	9,17	5,19	n.a.
HA 25-9-1	7	9,07	25	1,26	9,2	5,5	1,29
HA 25-9-1	14	9,01	25	2,07	9,54	5,39	1,31
HA 25-9-1	28	n.a.	25	1,11	8,7	4,9	1,36
HA 25-9-1	50	8,98	25	1,99	9	5,3	1,36
HA 25-9-1	90	9,08	25	2,03	9	5,2	1,32
HA 25-9-1	140	9,14	25	2,06	9,2	5,2	n.a.
HA 25-9-1	200	9,13	25	1,75	8,68	4,99	1,30
HA 25-9-1	270	8,95	25	1,65	8,5	4,4	1,33*
HA 25-9-2	0	n.a.	25	1,86	8,71	4,81	1,59
HA 25-9-2	1	9,05	25	1,91	8,68	4,72	1,56
HA 25-9-2	2	n.a.	25	1,85	8,99	4,91	n.a.
HA 25-9-2	3	n.a.	25	1,75	8,66	4,73	n.a.
HA 25-9-2	4	n.a.	25	1,78	8,48	4,68	n.a.
HA 25-9-2	7	9,05	25	1,09	8,1	4,7	1,58
HA 25-9-2	14	9,03	25	1,57	8,84	4,8	1,54
HA 25-9-2	28	n.a.	25	1,73	9,2	4,9	1,64
HA 25-9-2	50	8,97	25	1,78	8,4	4,8	1,61
HA 25-9-2	90	9,01	25	1,96	8,4	4,7	1,59
HA 25-9-2	140	9,09	25	1,42	8,3	4,5	n.a.
HA 25-9-2	200	9,12	25	1,95	8,22	4,52	1,65
HA 25-9-2	270	9	25	1,55	9,1	4,7	1,62*

HA 5-10-1	0	n.a.	5	1,88	7,84	4,1	2,68
HA 5-10-1	1	9,77	5	1,84	7,68	4,03	2,66
HA 5-10-1	2	n.a.	5	1,58	7,7	4,04	n.a.
HA 5-10-1	3	n.a.	5	1,53	7,43	4,01	n.a.
HA 5-10-1	4	n.a.	5	1,39	7,42	3,97	n.a.
HA 5-10-1	7	9,77	5	1,2	7,4	4,1	2,64
HA 5-10-1	14	9,75	5	0,91	7,77	4,18	2,71
HA 5-10-1	28	n.a.	5	1,11	7,7	4,9	2,68
HA 5-10-1	50	9,71	5	1,17	7,4	4,1	2,65
HA 5-10-1	90	9,82	5	1,15	7,6	4,1	2,63
HA 5-10-1	140	9,89	5	1,05	7,5	4,1	n.a.
HA 5-10-1	200	9,89	5	0,93	9	3,96	2,65
HA 5-10-1	270	9,7	5	0,39	7,6	4,1	2,67*
HA 5-10-2	0	n.a.	5	1,78	8,57	4,31	2,32
HA 5-10-2	1	9,8	5	1,71	8,39	4,43	2,24
HA 5-10-2	2	n.a.	5	1,28	8,49	4,21	n.a.
HA 5-10-2	3	n.a.	5	1,43	8,16	4,2	n.a.
HA 5-10-2	4	n.a.	5	1,35	8,27	4,14	n.a.
HA 5-10-2	7	9,79	5	1,53	11,6	4,6	2,21
HA 5-10-2	14	9,78	5	1,1	8,31	3,98	2,28
HA 5-10-2	28	n.a.	5	0,98	9,4	4,7	2,21
HA 5-10-2	50	9,78	5	1,02	8,3	4,3	2,23
HA 5-10-2	90	9,78	5	1,1	8,4	4,2	2,22
HA 5-10-2	140	9,75	5	1,07	8,5	4,2	n.a.
HA 5-10-2	200	9,72	5	0,96	8,04	4,12	2,25
HA 5-10-2	270	9,48	5	0,75	8,3	4,4	2,28*
HA 15-10-1	0	n.a.	15	2,11	7,77	3,2	6,71
HA 15-10-1	1	9,66	15	1,97	7,49	3,01	6,39
HA 15-10-1	2	n.a.	15	1,52	7,47	3,03	n.a.
HA 15-10-1	3	n.a.	15	1,69	7,47	3,07	n.a.
HA 15-10-1	4	n.a.	15	1,58	7,31	2,97	n.a.
HA 15-10-1	7	9,6	15	1,56	8,3	3,4	6,51
HA 15-10-1	14	9,62	15	0,97	7,35	2,96	6,48
HA 15-10-1	28	n.a.	15	1,52	6,8	2,9	6,54
HA 15-10-1	50	9,71	15	1,48	7,2	3	6,61
HA 15-10-1	90	9,66	15	1,63	7,3	3	6,68
HA 15-10-1	140	9,71	15	1,38	7,3	2,9	n.a.
HA 15-10-1	200	9,69	15	1,74	7,32	2,92	6,35
HA 15-10-1	270	9,48	15	0,98	6,5	2,7	6,42*
HA 15-10-2	0	n.a.	15	2,04	8,23	3,98	3,70
HA 15-10-2	1	9,73	15	1,94	8,14	3,9	3,61

HA 15-10-2	2	n.a.	15	1,77	8,23	4,01	n.a.
HA 15-10-2	3	n.a.	15	1,79	7,93	3,85	n.a.
HA 15-10-2	4	n.a.	15	1,56	7,8	3,83	n.a.
HA 15-10-2	7	9,76	15	1,43	7,3	3,9	3,66
HA 15-10-2	14	9,72	15	1,99	7,4	2,36	3,59
HA 15-10-2	28	n.a.	15	1,48	7,9	3,9	3,60
HA 15-10-2	50	9,67	15	1,6	7,8	4	3,67
HA 15-10-2	90	9,8	15	1,52	7,9	3,9	3,65
HA 15-10-2	140	9,83	15	0,6	8	3,8	n.a.
HA 15-10-2	200	9,83	15	1,74	7,65	3,63	3,71
HA 15-10-2	270	9,64	15	0,99	7,1	3,4	3,73*
HA 25-10-1	0	n.a.	25	2,08	8,56	4,78	1,96
HA 25-10-1	1	9,89	25	1,96	8,27	4,68	1,85
HA 25-10-1	2	n.a.	25	1,87	8,55	4,9	n.a.
HA 25-10-1	3	n.a.	25	1,91	8,11	4,59	n.a.
HA 25-10-1	4	n.a.	25	1,8	8,11	4,64	n.a.
HA 25-10-1	7	9,83	25	1,6	8,8	5,1	1,85
HA 25-10-1	14	9,78	25	0,77	8,36	4,57	1,87
HA 25-10-1	28	n.a.	25	1,29	6,5	3,9	1,94
HA 25-10-1	50	9,67	25	1,79	8	4,4	2,02
HA 25-10-1	90	9,76	25	1,59	8,1	4,2	1,85
HA 25-10-1	140	9,75	25	1,69	8,1	3,9	n.a.
HA 25-10-1	200	9,7	25	1,83	7,74	3,9	1,94
HA 25-10-1	270	9,42	25	1,32	7,1	3,1	2,04*
HA 25-10-2	0	n.a.	25	1,96	8,94	5,07	1,50
HA 25-10-2	1	9,91	25	2,01	8,62	5,05	1,40
HA 25-10-2	2	n.a.	25	1,89	8,77	5,08	n.a.
HA 25-10-2	3	n.a.	25	1,83	8,5	4,94	n.a.
HA 25-10-2	4	n.a.	25	1,72	8,51	4,97	n.a.
HA 25-10-2	7	9,94	25	1,71	8,5	5,1	1,45
HA 25-10-2	14	9,8	25	1,22	5,83	3,76	1,38
HA 25-10-2	28	n.a.	25	1,19	7,4	4,5	1,33
HA 25-10-2	50	9,78	25	1,66	8,6	4,8	1,36
HA 25-10-2	90	9,9	25	1,69	8,6	4,3	1,35
HA 25-10-2	140	9,97	25	1,36	9,1	4	n.a.
HA 25-10-2	200	9,98	25	1,37	8,43	3,5	1,46
HA 25-10-2	270	9,72	25	1,04	8,1	3	1,46*
HA 5C7	0	n.a.	5	1,84	8,75	4,61	1,77
HA 5C7	1	3,47	5	1,89	8,85	4,71	1,81
HA 5C7	2	n.a.	5	1,47	8,77	4,58	n.a.
HA 5C7	3	n.a.	5	1,59	8,56	4,57	n.a.

HA 5C7	4	n.a.	5	1,53	8,55	4,43	n.a.
HA 5C7	7	3,34	5	0,77	8,7	4,9	1,85
HA 5C7	14	3,35	5	1,22	7,81	4,31	1,90
HA 5C7	28	n.a.	5	0,94	9	4,8	1,85
HA 5C7	50	3,27	5	1,12	8,4	4,7	1,83
HA 5C7	90	4,12	5	0,97	8,5	4,7	1,84
HA 5C7	140	4,14	5	0,26	8,8	4,7	n.a.
HA 5C7	200	4,11	5	1,18	7,99	4,68	1,87
HA 5C7	270	3,89	5	0,94	8,5	4,9	1,94*
HA 15C7	0	n.a.	15	2,07	7	2,36	8,45
HA 15C7	1	3,07	15	2,11	6,94	2,38	8,47
HA 15C7	2	n.a.	15	1,64	7,16	2,46	n.a.
HA 15C7	3	n.a.	15	1,6	6,94	2,4	n.a.
HA 15C7	4	n.a.	15	1,41	6,75	2,3	n.a.
HA 15C7	7	2,62	15	1,19	6,7	2,2	8,79
HA 15C7	14	2,59	15	0,92	9,67	4,78	8,61
HA 15C7	28	n.a.	15	1,27	6,7	2,4	8,78
HA 15C7	50	2,68	15	1,68	6,6	2,4	8,76
HA 15C7	90	3,6	15	1,77	6,7	2,3	0,01
HA 15C7	140	3,59	15	1,15	6,8	2,2	n.a.
HA 15C7	200	3,62	15	1,85	6,22	1,92	8,65
HA 15C7	270	3,3	15	0,47	6,5	2,3	8,56*
HA 25C7	0	n.a.	25	2,04	8,65	4,57	1,80
HA 25C7	1	3,4	25	2,14	8,54	4,74	1,74
HA 25C7	2	n.a.	25	2,11	8,62	4,89	n.a.
HA 25C7	3	n.a.	25	1,77	8,26	4,42	n.a.
HA 25C7	4	n.a.	25	1,64	8,39	4,62	n.a.
HA 25C7	7	3,59	25	1,22	8,8	5	1,74
HA 25C7	14	3,16	25	2,04	8,63	4,77	1,78
HA 25C7	28	n.a.	25	1,27	7,8	4,6	1,75
HA 25C7	50	3,32	25	2,01	8,1	4,7	1,74
HA 25C7	90	4,06	25	2,07	8,3	4,8	1,75
HA 25C7	140	4	25	1,89	8,7	4,1	n.a.
HA 25C7	200	4	25	2,04	7,97	4,64	1,79
HA 25C7	270	3,94	25	1,86	8	4,8	1,73*
HA 5C10	0	n.a.	5	1,83	8,59	4,35	2,38
HA 5C10	1	9,93	5	1,81	8,58	4,39	2,44
HA 5C10	2	n.a.	5	1,57	8,61	4,32	n.a.
HA 5C10	3	n.a.	5	1,56	8,43	4,39	n.a.
HA 5C10	4	n.a.	5	1,53	8,37	4,35	n.a.
HA 5C10	7	9,93	5	1,46	9,1	4,7	2,46

HA 5C10	14	9,69	5	0,75	8,53	4,7	2,43
HA 5C10	28	n.a.	5	1,11	7	4,5	2,47
HA 5C10	50	9,75	5	1,21	8,3	4,5	2,56
HA 5C10	90	9,74	5	1,13	8,5	4,4	2,47
HA 5C10	140	9,95	5	0,96	8,6	4,4	n.a.
HA 5C10	200	10,04	5	0,98	7,99	4,12	2,56
HA 5C10	270	9,6	5	0,98	8	4,2	2,62*
HA 15C10	0	n.a.	15	1,91	9,41	5,73	0,38
HA 15C10	1	10	15	1,92	9,36	5,75	0,38
HA 15C10	2	n.a.	15	1,38	9,51	5,75	n.a.
HA 15C10	3	n.a.	15	1,8	9,38	5,65	n.a.
HA 15C10	4	n.a.	15	1,73	9,19	5,6	n.a.
HA 15C10	7	9,81	15	1,44	9,7	6,1	0,39
HA 15C10	14	9,82	15	1,01	8,75	5,58	0,35
HA 15C10	28	n.a.	15	0,81	8,9	5,6	0,42
HA 15C10	50	9,82	15	1,56	9,2	5,6	0,43
HA 15C10	90	9,63	15	1,57	9,1	5,3	0,38
HA 15C10	140	8,49	15	1,44	9,5	5,5	n.a.
HA 15C10	200	8,64	15	1,54	9	5,28	0,40
HA 15C10	270	7,58	15	1,4	9,2	5,4	0,49*
HA 25C10	0	n.a.	25	2,05	8,73	5,04	1,34
HA 25C10	1	10,01	25	2,08	8,71	5,14	1,29
HA 25C10	2	n.a.	25	1,91	8,97	5,27	n.a.
HA 25C10	3	n.a.	25	1,92	8,61	5,06	n.a.
HA 25C10	4	n.a.	25	1,9	8,58	4,99	n.a.
HA 25C10	7	9,98	25	1,29	9	5,3	1,31
HA 25C10	14	9,94	25	1,44	7,02	5,01	1,31
HA 25C10	28	n.a.	25	1,14	8	4,6	1,38
HA 25C10	50	10,01	25	1,66	8,4	4,4	1,33
HA 25C10	90	9,87	25	1,58	8,6	3,7	1,28
HA 25C10	140	10,04	25	1,34	8,9	3,3	n.a.
HA 25C10	200	10,03	25	1,24	8,31	2,59	1,36
HA 25C10	270	9,65	25	0,36	8,4	2	1,51*

*Interférence NO₂⁻

Tableau A-4: Paramètres des essais de dissolution aux gouttes à gouttes

Jour	pH (eau de pluie)	Température laboratoire (°C)	Humidité relative (%)
0	5,23	21,3	47
3	5,09	21,6	51
6	5,03	20,9	34

9	5,1	21,1	37
12	5,08	20,7	32
15	5,02	22	35
18	5,08	21,2	45
21	5,1	21,7	61
24	5,21	21,3	36
27	5,16	20,9	52
30	5,2	21,4	46
33	5,17	21,9	60
36	5,2	21,8	63
39	5,21	20,9	55
42	5,16	21,4	59
45	5,16	21,4	50
48	5,21	21,4	63
51	5,24	21,1	48
54	5,21	21,3	60
57	5,18	21,5	65
60	5,16	20,8	67
63	5,26	21,1	64
66	5,19	21,8	67
69	5,16	20,2	69
72	5,23	21,6	65
75	5,3	21,6	59

Tableau A-5: Caractéristiques des cylindres exposées aux essais de dissolution aux gouttes à gouttes

Cylindre	Masse (mg)	Diamètre cylindre (cm)	Aire cylindre (cm ²)
#1	145,4	0,805	0,509
#2	113,5	0,8425	0,557
#3	97,5	0,8075	0,512

Tableau A-6: Résultats des essais de dissolution aux gouttes à gouttes

Code éch.	Jour	pH	Volume effluent (mL)	Précipitation (mm)	HMX (mg/L)	NTO (mg/L)	DNAN (mg/L)
D1-3	3	2,98	32,96	648	1,99	2000	91
D1-6	6	3,13	66,03	1297	2,4	920	98
D1-9	9	4,59	100,86	1982	2,3	10,3	107
D1-12	12	5,02	133,15	2616	1,74	4,7	105

D1-15	15	5,06	167,50	3291	2,11	4,5	112
D1-18	18	4,99	201,86	3966	1,93	3,9	139
D1-21	21	5,1	237,27	4662	2,5	0,66	166
D1-24	24	5,05	271,30	5331	2,16	0,64	143
D1-27	27	5,13	306,39	6020	2,3	0,63	113
D1-30	30	5,13	341,24	6705	2,4	0,61	101,5*
D1-33	33	5,13	375,74	7383	2,6	0,6	90
D1-36	36	5,19	410,95	8074	3	0,43	60
D1-39	39	5,15	447,09	8784	1,92	0,15	9,5
D1-42	42	5,23	483,53	9500	2	0,48	2,3
D1-45	45	5,21	518,39	10185	1,82	0,15	6,1
D1-48	48	5,28	554,48	10894	1,72	0,13	2,11
D1-51	51	5,55	589,99	11592	1,73	0,15	n.d.
D1-54	54	5,26	622,71	12235	1,71	0,15	n.d.
D2-3	3	2,94	32,14	577	3,20	2400	133
D2-6	6	5,88	65,44	1174	2,05	9	134
D2-9	9	5,33	99,09	1777	1,91	4,1	142
D2-12	12	5,04	130,55	2342	1,90	4,7	109
D2-15	15	5,25	164,59	2952	1,80	0,3	74
D2-18	18	5,08	197,80	3548	1,75	0,31	81
D2-21	21	5,13	232,21	4165	1,77	0,29	59
D2-24	24	5,08	265,68	4766	2,40	0,3	54
D2-27	27	5,2	299,70	5376	1,86	0,32	52
D2-30	30	5,19	333,41	5981	1,84	0,32	50
D2-33	33	5,17	366,77	6579	1,82	0,38	60
D2-36	36	5,2	400,83	7190	2,17	0,43	53
D2-39	39	5,12	436,43	7829	1,84	0,33	31
D2-42	42	5,21	472,44	8475	1,45	0,31	20
D2-45	45	5,21	506,49	9085	2,19	0,26	11
D2-48	48	5,22	540,99	9704	2,30	n.d.	0,69
D2-51	51	5,39	575,89	10330	1,64	n.d.	n.d.
D2-54	54	5,26	608,45	10914	1,52	n.d.	n.d.
D2-57	57	5,26	643,62	11545	2,01	n.d.	n.d.
D2-60	60	5,16	678,59	12172	1,96	0,16	n.d.
D2-63	63	5,33	715,65	12837	2,90	n.d.	n.d.
D2-66	66	5,48	750,54	13463	1,71	n.d.	n.d.
D2-69	69	5,3	783,71	14058	2,30	0,37	n.d.
D3-3	3	2,97	31,10	607	2,90	2000	126
D3-6	6	4,11	64,39	1257	2,40	44	131
D3-9	9	5,02	97,78	1909	1,88	1,59	118
D3-12	12	5,04	129,48	2528	1,89	0,54	86

D3-15	15	5,09	163,21	3187	2,40	0,35	69
D3-18	18	5,04	196,83	3843	1,79	0,4	57
D3-21	21	5,05	232,22	4535	1,93	0,31	50
D3-24	24	5,04	264,97	5174	1,67	0,24	47
D3-27	27	5,14	298,80	5835	1,97	0,19	41
D3-30	30	5,13	332,94	6501	1,89	0,2	41
D3-33	33	5,17	365,89	7144	2,01	0,21	47
D3-36	36	5,26	399,88	7808	2,11	0,3	57
D3-39	39	5,15	434,85	8491	2,05	0,26	43
D3-42	42	5,22	469,67	9171	2,19	0,33	37
D3-45	45	5,26	502,68	9816	3,00	0,24	30
D3-48	48	5,27	537,00	10486	1,85	0,19	34
D3-51	51	5,41	571,18	11153	1,94	n.d.	30
D3-54	54	5,2	602,86	11772	2,30	n.d.	17,8
D3-57	57	5,2	636,90	12437	2,90	n.d.	16,9
D3-60	60	5,13	671,00	13102	1,68	n.d.	3
D3-63	63	5,23	708,11	13827	1,53	n.d.	n.d.
D3-66	66	5,49	743,55	14519	1,51	n.d.	n.d.
D3-69	69	5,4	777,90	15190	1,47	n.d.	n.d.
D3-72	72	5,45	814,35	15902	1,92	n.d.	n.d.
D3-75	75	5,47	847,78	16554	1,93	0,15	n.d.

Tableau A-7: Résultats analytiques et des décomptes microbiens des essais de biodégradation

Code éch.	Jour	pH	Temp. (C)	Décompte microbiens (UFC)	HMX (mg/L)	NTO (mg/L)	DNAN (mg/L)	N-(NO ₂ +NO ₃) (mg/L)
A1J0	0	7,11	8	2,47E+04	1,12	11,1	3,9	0,79
A1J3	3	n.a.	8	1,22E+04	0,73	11,2	4,1	0,70
A1J9	9	n.a.	8	9,86E+05	0,7	10,9	4,2	0,69
A1J14	14	n.a.	8	1,88E+06	0,64	11,2	4,1	0,68
A1J20	20	n.a.	8	2,39E+06	0,63	11,1	4,1	0,72
A1J23	23	n.a.	8	5,57E+05	1,49	10,8	6,7	0,81
A1J30	30	7,06	8	1,87E+05	0,69	11	4,1	0,72
A2J0	0	7,11	8	2,90E+04	1,18	11,5	4,1	0,82
A2J3	3	n.a.	8	8,73E+03	0,56	11,1	3,7	0,71
A2J9	9	n.a.	8	5,29E+05	0,58	11,5	3,9	0,70
A2J14	14	n.a.	8	2,01E+06	0,57	11,9	3,9	0,69
A2J20	20	n.a.	8	2,53E+06	0,59	11,8	4	0,68
A2J23	23	n.a.	8	9,10E+05	0,6	11,9	4	0,68
A2J30	30	7,07	8	2,74E+05	0,69	11,6	4,2	0,66
A3J0	0	7,11	8	1,97E+04	1,12	11	6	0,78

A3J3	3	n.a.	8	1,37E+04	0,59	11,5	6	0,65
A3J9	9	n.a.	8	1,38E+06	0,552	12,9	5,91	0,68
A3J14	14	n.a.	8	1,92E+06	0,49	11,7	5,6	0,68
A3J20	20	n.a.	8	1,11E+06	0,5	12	5,8	0,69
A3J23	23	n.a.	8	8,40E+05	0,46	11,5	5,1	0,68
A3J30	30	7,04	8	2,56E+05	0,61	11,6	6,1	0,63
A4J0	0	7,11	8	1,00E+04	1,16	11,6	6	0,76
A4J3	3	n.a.	8	1,45E+04	0,66	11,9	6,1	0,66
A4J9	9	n.a.	8	1,25E+06	0,55	12,1	6	0,65
A4J14	14	n.a.	8	2,14E+06	0,51	11,6	5,7	0,65
A4J20	20	n.a.	8	1,12E+06	0,47	11,5	5,4	0,66
A4J23	23	n.a.	8	1,07E+06	0,48	11,9	5,3	0,66
A4J30	30	7,04	8	3,92E+05	0,59	11,6	5,8	0,61
A5J0	0	7,11	8	1,70E+04	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
A5J3	3	n.a.	8	1,17E+04	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
A5J9	9	n.a.	8	5,50E+05	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
A5J14	14	n.a.	8	1,62E+06	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
A5J20	20	n.a.	8	1,40E+06	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
A5J23	23	n.a.	8	7,37E+05	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
A5J30	30	7,06	8	1,53E+05	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
A6J0	0	7,11	8	9,00E+03	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
A6J3	3	n.a.	8	1,34E+04	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
A6J9	9	n.a.	8	6,28E+05	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
A6J14	14	n.a.	8	3,14E+06	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
A6J20	20	n.a.	8	1,77E+06	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
A6J23	23	n.a.	8	1,39E+06	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
A6J30	30	7,02	8	4,44E+05	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
A7J0	0	7,11	8	0,00E+00	0	0	0	0,06
A7J3	3	n.a.	8	0,00E+00	0	0	0	0,06
A7J9	9	n.a.	8	0,00E+00	0	0	0	0,06
A7J14	14	n.a.	8	0,00E+00	0	0	0	0,07
A7J20	20	n.a.	8	0,00E+00	0	0	0	0,07
A7J23	23	n.a.	8	0,00E+00	0	0	0	0,07
A7J30	30	7,03	8	0,00E+00	0	0	0	0,08
A8J0	0	n.a.	8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,78
A8J3	3	n.a.	8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,79
A8J9	9	n.a.	8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,80
A8J14	14	n.a.	8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,83
A8J20	20	n.a.	8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,81
A8J23	23	n.a.	8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,83
A8J30	30	n.a.	8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,79

B1J0	0	7,11	25	1,20E+04	1,15	11,2	3,6	0,79
B1J3	3	n.a.	25	n.a.	2,4	11,6	4,5	0,83
B1J9	9	n.a.	25	4,63E+05	2,3	11,6	4,1	0,86
B1J14	14	n.a.	25	1,86E+06	2,6	12,1	4,5	0,89
B1J20	20	n.a.	25	2,92E+06	2,8	12,6	4,7	0,92
B1J23	23	n.a.	25	1,67E+04	3,3	12,6	7,5	0,99
B1J30	30	7,15	25	1,30E+04	2,9	12,8	5	0,97
B2J0	0	7,11	25	1,67E+04	1,24	11,1	4,1	0,79
B2J3	3	n.a.	25	n.a.	2,2	11,6	4,3	0,83
B2J9	9	n.a.	25	2,13E+05	2,5	11,9	4,5	0,93
B2J14	14	n.a.	25	6,80E+05	2,6	12,3	4,7	0,89
B2J20	20	n.a.	25	3,09E+06	2,6	12,4	4,7	0,91
B2J23	23	n.a.	25	1,67E+04	2,3	12,2	4,7	1,14
B2J30	30	7,14	25	7,10E+04	1,54	13	5,1	0,93
B3J0	0	7,11	25	1,67E+04	1,17	11,3	6,7	0,72
B3J3	3	n.a.	25	n.d.	2,04	11,5	7,1	0,76
B3J9	9	n.a.	25	9,31E+05	2,3	10,9	7,3	0,77
B3J14	14	n.a.	25	2,44E+06	2,04	11,1	6,4	0,77
B3J20	20	n.a.	25	1,07E+06	2,6	11,6	8,2	0,85
B3J23	23	n.a.	25	5,00E+04	2,21	11,7	7,1	0,82
B3J30	30	7,15	25	1,40E+04	2,7	12,3	8,1	0,81
B4J0	0	7,11	25	3,67E+03	1,24	11	6,1	0,76
B4J3	3	n.a.	25	n.a.	1,88	10,7	6,7	0,78
B4J9	9	n.a.	25	3,37E+05	2,03	10,9	6,3	0,77
B4J14	14	n.a.	25	2,18E+06	2,19	11,2	6,6	0,79
B4J20	20	n.a.	25	8,67E+05	2,1	11,9	6,4	0,84
B4J23	23	n.a.	25	1,43E+05	2,24	12	6,4	0,88
B4J30	30	7,09	25	4,60E+04	2,6	12,6	7,4	0,87
B5J0	0	7,11	25	2,27E+04	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
B5J3	3	n.a.	25	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
B5J9	9	n.a.	25	3,41E+05	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
B5J14	14	n.a.	25	2,39E+06	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
B5J20	20	n.a.	25	4,23E+05	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
B5J23	23	n.a.	25	4,33E+04	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
B5J30	30	7,08	25	2,15E+04	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
B6J0	0	7,11	25	1,05E+04	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
B6J3	3	n.a.	25	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
B6J9	9	n.a.	25	1,14E+06	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
B6J14	14	n.a.	25	1,68E+06	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
B6J20	20	n.a.	25	2,56E+06	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
B6J23	23	n.a.	25	1,97E+05	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

B6J30	30	7,08	25	1,07E+05	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
B8J0	0	n.a.	25	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,82
B8J3	3	n.a.	25	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,78
B8J9	9	n.a.	25	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,83
B8J14	14	n.a.	25	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1,39
B8J20	20	n.a.	25	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,87
B8J23	23	n.a.	25	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,91
B8J30	30	n.a.	25	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,89
B9J9	9	n.a.	25	0,00E+00	1,19	10,5	3,9	0,70
B9J14	14	n.a.	25	0,00E+00	1,41	10,9	4,1	0,68
B9J20	20	n.a.	25	0,00E+00	1,27	10,8	3,7	0,70
B9J23	23	n.a.	25	0,00E+00	1,22	11,4	3,5	0,71
B9J30	30	7,06	25	0,00E+00	1,47	11,6	4,2	0,71
C1J0	0	n.a.	8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1,37
C1J3	3	n.a.	8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1,36
C1J9	9	n.a.	8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1,36
C1J14	14	n.a.	8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,72
C1J20	20	n.a.	8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2,7
C1J23	23	n.a.	8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1,35
C1J30	30	n.a.	8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1,37
C2J0	0	n.a.	25	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1,36
C2J3	3	n.a.	25	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1,30
C2J9	9	n.a.	25	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1,7
C2J14	14	n.a.	25	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1,5
C2J20	20	n.a.	25	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	4,7
C2J23	23	n.a.	25	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	18,7
C2J30	30	n.a.	25	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	26,8

Tableau A-8: Évaluation de la teneur en eau des sols

Code éch.	Nacelle vide (g)	Masse initiale (g)	Masse totale (g)	Masse finale (g)	Teneur en eau (w)
Sol A	1,2712	2,9754	4,2352	2,9640	0,00385
	1,2766	3,0073	4,2718	2,9952	0,00404
	1,2763	2,9991	4,2619	2,9856	0,00452
Sol B	1,2773	2,9208	4,1720	2,8947	0,00902
	1,2713	3,0614	4,3070	3,0357	0,00847
	0,9888	3,0541	4,0080	3,0192	0,01156

Tableau A-9: Résultats chimiques des essais d'adsorption en lot

Code éch.	NTO aq. (mg/L)	DNAN aq. (mg/L)	HMX aq. (mg/L)
Sol A P- 1:4	8,964	5,754	1,508
Sol A P- 1:10	9,39	6,094	1,532
Sol A P- 1:20	9,71	6,258	1,77
Sol A P- 1:40	9,844	6,376	1,45
Sol A P- 1:60	9,736	6,396	1,184
Sol A P- 1:100	11,056	4,682	1,26
Sol A P- 1:200	9,536	6,556	1,334
Sol A P- 1:500	9,374	6,366	1,524
Sol A H- 1:4	n.d.	n.d.	5,208
Sol A H- 1:10	n.d.	n.d.	5,724
Sol A H- 1:20	n.d.	n.d.	5,706
Sol A H- 1:40	n.d.	n.d.	5,36
Sol A H- 1:60	n.d.	n.d.	5,186
Sol A H- 1:100	n.d.	n.d.	5,42
Sol A H- 1:200	n.d.	n.d.	5,474
Sol A H- 1:500	n.d.	n.d.	5,33
Sol A D- 1:4	n.d.	3,966	n.d.
Sol A D- 1:10	n.d.	5,35	n.d.
Sol A D- 1:20	n.d.	4,416	n.d.
Sol A D- 1:40	n.d.	4,478	n.d.
Sol A D- 1:60	n.d.	3,228	n.d.
Sol A D- 1:100	n.d.	5,066	n.d.
Sol A D- 1:200	n.d.	5,15	n.d.
Sol A D- 1:500	n.d.	4,856	n.d.
Sol A N- 1:4	17,022	n.d.	n.d.
Sol A N- 1:10	18,156	n.d.	n.d.
Sol A N- 1:20	19,01	n.d.	n.d.
Sol A N- 1:40	19,148	n.d.	n.d.
Sol A N- 1:60	21,138	n.d.	n.d.
Sol A N- 1:100	19,086	n.d.	n.d.
Sol A N- 1:200	18,48	n.d.	n.d.
Sol A N- 1:500	18,112	n.d.	n.d.
Sol B P- 1:4	10,872	6,462	2
Sol B P- 1:10	11,486	7,106	2,126
Sol B P- 1:20	11,498	7,288	2,212

Sol B P- 1:40	11,694	7,476	2,132
Sol B P- 1:60	11,704	7,476	2,364
Sol B P- 1:100	11,642	7,61	2,046
Sol B P- 1:200	11,1	8,092	2,31
Sol B P- 1:500	11,124	8,08	2,016
Sol B H- 1:4	n.d.	n.d.	4,634
Sol B H- 1:10	n.d.	n.d.	5,098
Sol B H- 1:20	n.d.	n.d.	4,084
Sol B H- 1:40	n.d.	n.d.	4,124
Sol B H- 1:60	n.d.	n.d.	4,082
Sol B H- 1:100	n.d.	n.d.	3,412
Sol B H- 1:200	n.d.	n.d.	2,942
Sol B H- 1:500	n.d.	n.d.	2,376
Sol B D- 1:4	n.d.	5,33	n.d.
Sol B D- 1:10	n.d.	9,336	n.d.
Sol B D- 1:20	n.d.	9,676	n.d.
Sol B D- 1:40	n.d.	9,784	n.d.
Sol B D- 1:60	n.d.	9,806	n.d.
Sol B D- 1:100	n.d.	11,22	n.d.
Sol B D- 1:200	n.d.	19,546	n.d.
Sol B D- 1:500	n.d.	16,084	n.d.
Sol B N- 1:4	20,928	n.d.	n.d.
Sol B N- 1:10	3,282	n.d.	n.d.
Sol PAX G	10,628	6,28	0,972
Sol A 1 :4 R1-2	4,686	2,746	0,514
Sol A 1 :4 R1-3	3,142	1,77	0,322
Sol A 1 :4 R1-4	2,43	1,288	0,252
Sol A 1 :4 R1-5	1,97	0,988	0,196
Sol A 1 :4 R1-6	1,662	0,796	0,17
Sol A 1 :4 R1-8	1,292	0,546	0,128
Sol A 1 :4 R1-10	1,058	0,414	0,104
Sol A 1 :4 R1-12	0,914	0,296	0,092
Sol A 1 :4 R1-15	0,766	0,194	n.d.
Sol A 1 :4 R1-20	0,624	n.d.	n.d.
Sol B 1 :4 R1-2	5,032	2,408	0,462
Sol B 1 :4 R1-3	3,444	1,504	0,316
Sol B 1 :4 R1-4	2,612	1,038	0,236
Sol B 1 :4 R1-5	2,128	0,814	0,202

Sol B 1 :4 R1-6	1,804	0,626	0,15
Sol B 1 :4 R1-8	1,404	0,412	0,126
Sol B 1 :4 R1-10	1,138	0,298	0,102
Sol B 1 :4 R1-15	0,824	n.d.	n.d.
Sol B 1 :4 R1-20	0,658	n.d.	n.d.
Sol A J1-1/4 D1-3	2,724	1,55	0,282
Sol A J1-1/4 D1-6	1,47	0,906	0,152
Sol A J1-1/4 D1-10	0,944	0,69	0,094
Sol A J2-1/4 D1-3	2,794	1,548	0,326
Sol A J2-1/4 D1-6	1,492	0,886	0,148
Sol A J2-1/4 D1-10	0,954	0,682	0,058
Sol A J3-1/4 D1-3	2,782	1,484	0,282
Sol A J3-1/4 D1-6	1,474	0,92	0,134
Sol A J3-1/4 D1-10	0,954	0,674	0,104
Sol A J4-1/4 D1-3	2,74	1,49	0,27
Sol A J4-1/4 D1-6	1,46	0,92	0,128
Sol A J4-1/4 D1-10	0,968	0,674	0,126
Sol A J7-1/4 D1-3	3,076	2,028	0,474
Sol A J7-1/4 D1-6	1,644	1,082	0,234
Sol A J7-1/4 D1-10	1,056	0,84	0,106
Sol B J1-1/4 D1-3	2,958	1,456	0,246
Sol B J1-1/4 D1-6	1,546	0,862	0,146
Sol B J1-1/4 D1-10	0,994	0,598	0,124
Sol B J2-1/4 D1-3	2,928	1,264	0,282
Sol B J2-1/4 D1-6	1,556	0,8	0,172
Sol B J2-1/4 D1-10	1,002	0,642	0,118
Sol B J3-1/4 D1-3	2,918	1,25	0,262
Sol B J3-1/4 D1-6	1,536	0,772	0,162
Sol B J3-1/4 D1-10	0,99	0,616	0,104
Sol B J4-1/4 D1-3	2,95	1,258	0,282
Sol B J4-1/4 D1-6	1,568	0,762	0,17
Sol B J4-1/4 D1-10	0,992	0,624	0,172
Sol B J7-1/4 D1-3	3,3	1,518	0,426
Sol B J7-1/4 D1-6	1,696	0,9	0,258
Sol B J7-1/4 D1-10	1,066	0,678	0,15
Sol A 1 :10 R1-4	1,02	0,93	0,20
Sol A 1 :10 R1-10	1,07	0,91	0,19
Sol A 1 :10 R1-20	1,12	0,94	0,20

Sol A 1 :10 R1-40	1,15	0,97	0,19
Sol A 1 :10 R1-60	1,17	1,01	0,20
Sol A 1 :10 R1-100	1,18	0,99	0,20
Sol A 1 :10 R1-200	1,16	1,01	0,20
Sol A 1 :10 R1-500	1,13	1,01	0,20
Sol B 1 :10 R1-4	1,15	0,73	0,16
Sol B 1 :10 R1-10	1,15	0,84	0,19
Sol B 1 :10 R1-20	1,19	0,85	0,19
Sol B 1 :10 R1-40	1,17	0,89	0,19
Sol B 1 :10 R1-60	1,10	0,92	0,20
Sol B 1 :10 R1-100	1,11	0,9	0,20
Sol B 1 :10 R1-200	1,22	0,94	0,20
Sol B 1 :10 R1-500	1,16	0,95	0,20

Tableau A-10: Résultats chimiques des essais d'adsorption en colonnes

Code éch.	Br (mg/L)	NTO aq. (mg/L)	DNAN aq. (mg/L)	HMX aq. (mg/L)
C. S-A #1	2,46	n.d.	n.d.	n.d.
C. S-A #2	1,46	n.d.	n.d.	n.d.
C. S-A #3	1,34	n.d.	n.d.	n.d.
C. S-A #4	5,9	0,25	n.d.	0,26
C. S-A #5	16,4	1,45	0,84	0,36
C. S-A #6	30,2	3,2	1,36	0,57
C. S-A #7	51,8	4,9	2,04	0,84
C. S-A #8	-	7,1	2,7	1,11
C. S-A #9	63,7	9,8	3,4	1,31
C. S-A #10	61,8	-	4,5	1,4
C. S-A #11	57,8	13,9	5,3	1,38
C. S-A #12	56,2	10,7	5,9	1,31
C. S-A #13	55,9	9,2	6,2	1,24
C. S-A #14	55,8	8,9	6,5	1,33
C. S-A #15	n.a.	9	6,5	1,29
C. S-A #16	n.a.	9,3	6,8	1,32
C. S-B #1	2,47	n.d.	n.d.	n.d.
C. S-B #2	1,84	n.d.	n.d.	n.d.
C. S-B #3	0,64	n.d.	n.d.	n.d.
C. S-B #4	0,66	n.d.	n.d.	n.d.

C. S-B #5	7,77	1,46	n.d.	n.d.
C. S-B #6	38,1	7,5	n.d.	n.d.
C. S-B #7	51,4	11	n.d.	n.d.
C. S-B #8	55,8	12	n.d.	n.d.
C. S-B #9	59,3	12,4	n.d.	n.d.
C. S-B #10	58,6	12,5	n.d.	n.d.
C. S-B #11	58,5	12,5	n.d.	n.d.
C. S-B #12	58,7	12,5	n.d.	0,31
C. S-B #13	n.a.	12,1	n.d.	0,4
C. S-B #14	n.a.	12	0,4	0,69
C. S-B #15	n.a.	12,2	1,16	0,82
C. S-B #16	n.a.	12,1	2,14	0,93
C. S-B #17	n.a.	12	3	1,05
C. S-B #18	n.a.	12,2	3,9	1,25
C. S-B #19	n.a.	12,2	4,5	1,26
C. S-B #20	n.a.	12,2	5	1,19
C. S-B #21	n.a.	12,3	5,3	1,2
C. S-B #22	n.a.	12,2	5,6	1,28
C. S-B #23	n.a.	12,3	5,9	1,21
C. S-B #24	n.a.	12	5,9	Interférence
C. S-B #25	n.a.	12	6	Interférence

Tableau A-11: Résultats des essais de photodégradation en solution

Code éch.	Date	Jours écoulés	Heures d'ensoleillement entre échantillon	Jours d'ensoleillement cumulés	Radiation (MJ/m ²)	Radiation cumulée (MJ/m ²)	pH	HMX (mg/L)	NTO (mg/L)	DNAN (mg/L)	N- (NO ² +NO ³) (mg/L)
WS-D1-T0	2017-06-27	0,00	0	0,00	0	0	n.a.	<0,33	<0,13	6,50	0,17
WS-D1-T1	2017-07-13	15,96	255	10,63	291,05	291,05	n.a.	<0,33	<0,13	1,10	n.a.
WS-D1-T2	2017-08-03	36,96	334	24,54	463,79	754,84	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	n.a.
WS-D1-T3	2017-08-17	50,93	204	33,04	237,09	991,93	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	n.a.
WS-D1-T4	2017-08-30	64,14	189	40,92	219,79	1211,72	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	n.a.
WS-D1-T5	2017-09-14	79,02	188	48,75	178,24	1389,96	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	0,11
WS-D1-T6	2017-09-28	92,98	162	55,50	172,93	1562,89	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	n.a.
WS-D1-T7	2017-10-16	111,07	189	63,38	140,55	1703,44	6,55	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
WS-D1C-T0	2017-06-27	0,00	0	0,00	0	0	n.a.	<0,33	<0,13	6,80	0,18
WS-D1C-T1	2017-07-13	15,96	255	10,63	291,05	291,05	n.a.	<0,33	<0,13	6,70	n.a.
WS-D1C-T2	2017-08-03	36,96	334	24,54	463,79	754,84	n.a.	<0,33	<0,13	7,10	n.a.
WS-D1C-T3	2017-08-17	50,93	204	33,04	237,09	991,93	n.a.	<0,33	<0,13	7,00	n.a.
WS-D1C-T4	2017-08-30	64,14	189	40,92	219,79	1211,72	n.a.	<0,33	<0,13	6,90	n.a.
WS-D1C-T5	2017-09-14	79,02	188	48,75	178,24	1389,96	n.a.	<0,33	<0,13	7,00	<0,01
WS-D1C-T6	2017-09-28	92,98	162	55,50	172,93	1562,89	n.a.	<0,33	<0,13	6,90	n.a.

WS-D1C-T7	2017-10-16	111,07	189	63,38	140,55	1703,44	6,31	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
WS-H1-T0	2017-06-27	0,00	0	0,00	0	0	n.a.	2,40	<0,13	<0,22	0,26
WS-H1-T1	2017-07-13	15,96	255	10,63	291,05	291,05	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	n.a.
WS-H1-T2	2017-08-03	36,96	334	24,54	463,79	754,84	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	n.a.
WS-H1-T3	2017-08-17	50,93	204	33,04	237,09	991,93	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	n.a.
WS-H1-T4	2017-08-30	64,14	189	40,92	219,79	1211,72	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	n.a.
WS-H1-T5	2017-09-14	79,02	188	48,75	178,24	1389,96	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	0,01
WS-H1-T6	2017-09-28	92,98	162	55,50	172,93	1562,89	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	n.a.
WS-H1-T7	2017-10-16	111,07	189	63,38	140,55	1703,44	6,08	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
WS-H1C-T0	2017-06-27	0,00	0	0,00	0	0	n.a.	2,30	<0,13	<0,22	0,26
WS-H1C-T1	2017-07-13	15,96	255	10,63	291,05	291,05	n.a.	2,00	<0,13	<0,22	n.a.
WS-H1C-T2	2017-08-03	36,96	334	24,54	463,79	754,84	n.a.	2,30	<0,13	<0,22	n.a.
WS-H1C-T3	2017-08-17	50,93	204	33,04	237,09	991,93	n.a.	2,20	<0,13	<0,22	n.a.
WS-H1C-T4	2017-08-30	64,14	189	40,92	219,79	1211,72	n.a.	2,00	<0,13	<0,22	n.a.
WS-H1C-T5	2017-09-14	79,02	188	48,75	178,24	1389,96	n.a.	2,00	<0,13	<0,22	0,11
WS-H1C-T6	2017-09-28	92,98	162	55,50	172,93	1562,89	n.a.	2,20	<0,13	<0,22	n.a.
WS-H1C-T7	2017-10-16	111,07	189	63,38	140,55	1703,44	6,4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
WS-N1-T0	2017-06-27	0,00	0	0,00	0	0	n.a.	<0,33	12,10	<0,22	0,15

WS-N1-T1	2017-07-13	15,96	255	10,63	291,05	291,05	n.a.	<0,33	0,18	<0,22	n.a.
WS-N1-T2	2017-08-03	36,96	334	24,54	463,79	754,84	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	n.a.
WS-N1-T3	2017-08-17	50,93	204	33,04	237,09	991,93	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	n.a.
WS-N1-T4	2017-08-30	64,14	189	40,92	219,79	1211,72	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	n.a.
WS-N1-T5	2017-09-14	79,02	188	48,75	178,24	1389,96	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	0,02
WS-N1-T6	2017-09-28	92,98	162	55,50	172,93	1562,89	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	n.a.
WS-N1-T7	2017-10-16	111,07	189	63,38	140,55	1703,44	6,54	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
WS-N1C-T0	2017-06-27	0,00	0	0,00	0	0	n.a.	<0,33	12,10	<0,22	0,16
WS-N1C-T1	2017-07-13	15,96	255	10,63	291,05	291,05	n.a.	<0,33	12,00	<0,22	n.a.
WS-N1C-T2	2017-08-03	36,96	334	24,54	463,79	754,84	n.a.	<0,33	11,90	<0,22	n.a.
WS-N1C-T3	2017-08-17	50,93	204	33,04	237,09	991,93	n.a.	<0,33	12,10	<0,22	n.a.
WS-N1C-T4	2017-08-30	64,14	189	40,92	219,79	1211,72	n.a.	<0,33	11,70	<0,22	n.a.
WS-N1C-T5	2017-09-14	79,02	188	48,75	178,24	1389,96	n.a.	<0,33	11,80	<0,22	0,16
WS-N1C-T6	2017-09-28	92,98	162	55,50	172,93	1562,89	n.a.	<0,33	11,90	<0,22	n.a.
WS-N1C-T7	2017-10-16	111,07	189	63,38	140,55	1703,44	6,35	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
WS-P1-T0	2017-06-27	0,00	0	0,00	0	0	n.a.	2,30	12,60	7,10	0,37
WS-P1-T1	2017-07-13	15,96	255	10,63	291,05	291,05	n.a.	1,50	5,10	3,30	1,24
WS-P1-T2	2017-08-03	36,96	334	24,54	463,79	754,84	n.a.	<0,33	0,47	0,24	1,85

WS-P1-T3	2017-08-17	50,93	204	33,04	237,09	991,93	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	2,02
WS-P1-T4	2017-08-30	64,14	189	40,92	219,79	1211,72	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	2,03
WS-P1-T5	2017-09-14	79,02	188	48,75	178,24	1389,96	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	2,03
WS-P1-T6	2017-09-28	92,98	162	55,50	172,93	1562,89	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	n.a.
WS-P1-T7	2017-10-16	111,07	189	63,38	140,55	1703,44	5,81	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
WS-P1C-T0	2017-06-27	0,00	0	0,00	0	0	n.a.	2,20	11,90	6,60	0,59
WS-P1C-T1	2017-07-13	15,96	255	10,63	291,05	291,05	n.a.	2,10	12,10	6,40	0,61
WS-P1C-T2	2017-08-03	36,96	334	24,54	463,79	754,84	n.a.	2,20	12,10	6,60	0,49
WS-P1C-T3	2017-08-17	50,93	204	33,04	237,09	991,93	n.a.	2,20	12,00	6,70	0,33
WS-P1C-T4	2017-08-30	64,14	189	40,92	219,79	1211,72	n.a.	1,80	11,80	6,30	0,28
WS-P1C-T5	2017-09-14	79,02	188	48,75	178,24	1389,96	n.a.	2,10	11,90	6,40	0,28
WS-P1C-T6	2017-09-28	92,98	162	55,50	172,93	1562,89	n.a.	2,30	12,10	6,70	n.a.
WS-P1C-T7	2017-10-16	111,07	189	63,38	140,55	1703,44	6,09	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
WS-P2-T0	2017-06-27	0,00	0	0,00	0	0	n.a.	2,30	12,40	7,30	0,19
WS-P2-T1	2017-07-13	15,96	255	10,63	291,05	291,05	n.a.	1,40	5,30	3,60	1,03
WS-P2-T2	2017-08-03	36,96	334	24,54	463,79	754,84	n.a.	<0,33	0,61	0,20	1,68
WS-P2-T3	2017-08-17	50,93	204	33,04	237,09	991,93	n.a.	<0,33	0,19	<0,22	1,79
WS-P2-T4	2017-08-30	64,14	189	40,92	219,79	1211,72	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	1,79

WS-P2-T5	2017-09-14	79,02	188	48,75	178,24	1389,96	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	1,83
WS-P2-T6	2017-09-28	92,98	162	55,50	172,93	1562,89	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	n.a.
WS-P2-T7	2017-10-16	111,07	189	63,38	140,55	1703,44	5,89	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
WS-P2C-T0	2017-06-27	0,00	0	0,00	0	0	n.a.	2,20	12,50	7,10	0,19
WS-P2C-T1	2017-07-13	15,96	255	10,63	291,05	291,05	n.a.	2,20	12,40	7,00	0,19
WS-P2C-T2	2017-08-03	36,96	334	24,54	463,79	754,84	n.a.	2,20	12,20	6,50	0,17
WS-P2C-T3	2017-08-17	50,93	204	33,04	237,09	991,93	n.a.	2,20	12,20	7,00	0,16
WS-P2C-T4	2017-08-30	64,14	189	40,92	219,79	1211,72	n.a.	1,60	12,00	5,90	0,15
WS-P2C-T5	2017-09-14	79,02	188	48,75	178,24	1389,96	n.a.	1,90	12,20	6,80	0,18
WS-P2C-T6	2017-09-28	92,98	162	55,50	172,93	1562,89	n.a.	2,00	12,50	7,10	n.a.
WS-P2C-T7	2017-10-16	111,07	189	63,38	140,55	1703,44	6,08	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
WS-P3-T0	2017-06-27	0,00	0	0,00	0	0	n.a.	2,20	11,90	6,90	0,14
WS-P3-T1	2017-07-13	15,96	255	10,63	291,05	291,05	n.a.	0,91	2,50	2,00	n.a.
WS-P3-T2	2017-08-03	36,96	334	24,54	463,79	754,84	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	n.a.
WS-P3-T3	2017-08-17	50,93	204	33,04	237,09	991,93	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	n.a.
WS-P3-T4	2017-08-30	64,14	189	40,92	219,79	1211,72	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	n.a.
WS-P3-T5	2017-09-14	79,02	188	48,75	178,24	1389,96	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	1,76
WS-P3-T6	2017-09-28	92,98	162	55,50	172,93	1562,89	n.a.	<0,33	<0,13	<0,22	n.a.

WS-P3-T7	2017-10-16	111,07	189	63,38	140,55	1703,44	6,27	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
WS-P3C-T0	2017-06-27	0,00	0	0,00	0	0	n.a.	2,10	11,80	6,88	0,14
WS-P3C-T1	2017-07-13	15,96	255	10,63	291,05	291,05	n.a.	1,80	11,90	5,76	n.a.
WS-P3C-T2	2017-08-03	36,96	334	24,54	463,79	754,84	n.a.	1,90	11,70	6,99	n.a.
WS-P3C-T3	2017-08-17	50,93	204	33,04	237,09	991,93	n.a.	1,70	11,90	6,75	n.a.
WS-P3C-T4	2017-08-30	64,14	189	40,92	219,79	1211,72	n.a.	1,80	11,70	6,98	n.a.
WS-P3C-T5	2017-09-14	79,02	188	48,75	178,24	1389,96	n.a.	2,10	11,80	6,88	0,13
WS-P3C-T6	2017-09-28	92,98	162	55,50	172,93	1562,89	n.a.	2,20	11,76	7,03	n.a.
WS-P3C-T7	2017-10-16	111,07	189	63,38	140,55	1703,44	6,4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
DNAN-J0	2018-08-06	0	0	0	0	0	3,53	<0,10	<0,08	3,93	8,07
DNAN-J2	2018-08-08	1,97	29	1,21	31,712	31,712	n.a.	<0,10	<0,08	2,97	n.a.
DNAN-J4	2018-08-10	3,79	27	2,33	24,648	56,36	n.a.	<0,10	<0,08	2,16	n.a.
DNAN-J7	2018-08-13	6,80	45	4,21	73,054	129,414	n.a.	<0,10	<0,08	1,17	n.a.
DNAN-J9	2018-08-15	9,01	35	5,67	42,855	172,269	n.a.	<0,10	<0,08	0,53	n.a.
DNAN-J11	2018-08-17	10,74	24	6,67	29,017	201,286	n.a.	<0,10	<0,08	0,33	n.a.
DNAN-J14	2018-08-20	13,76	44	8,50	57,82	259,106	4,22	<0,10	<0,08	<0,28	8,18
DNAN-J18	2018-08-24	17,78	58	10,92	62,1	321,206	n.a.	<0,10	<0,08	<0,28	n.a.
DNAN-J23	2018-08-29	22,73	70	13,83	75,003	396,209	n.a.	<0,10	<0,08	<0,28	n.a.

DNAN-J28	2018-09-03	27,79	70	16,75	60,437	456,646	4,59	<0,10	<0,08	<0,28	6,16
DNAN-J35	2018-09-10	34,90	101	20,96	118,613	575,259	4,55	<0,10	<0,08	<0,28	n.a.
DNAN-C-J0	2018-08-06	0	0	0,00	0	0	4,13	<0,10	<0,08	3,90	8,24
DNAN-C-J2	2018-08-08	1,97	29	1,21	31,712	31,712	n.a.	<0,10	<0,08	3,78	n.a.
DNAN-C-J4	2018-08-10	3,79	27	2,33	24,648	56,36	n.a.	<0,10	<0,08	3,94	n.a.
DNAN-C-J7	2018-08-13	6,80	45	4,21	73,054	129,414	n.a.	<0,10	<0,08	3,85	n.a.
DNAN-C-J9	2018-08-15	9,01	35	5,67	42,855	172,269	n.a.	<0,10	<0,08	3,87	n.a.
DNAN-C-J11	2018-08-17	10,74	24	6,67	29,017	201,286	n.a.	<0,10	<0,08	3,74	n.a.
DNAN-C-J14	2018-08-20	13,76	44	8,50	57,82	259,106	4,19	<0,10	<0,08	4,00	8,12
DNAN-C-J18	2018-08-24	17,78	58	10,92	62,1	321,206	n.a.	<0,10	<0,08	3,82	n.a.
DNAN-C-J23	2018-08-29	22,73	70	13,83	75,003	396,209	n.a.	<0,10	<0,08	3,79	n.a.
DNAN-C-J28	2018-09-03	27,79	70	16,75	60,437	456,646	4,21	<0,10	<0,08	3,72	8,12
DNAN-C-J35	2018-09-10	34,90	101	20,96	118,613	575,259	4,08	<0,10	<0,08	<0,28	n.a.
HMX-J0	2018-08-06	0	0	0,00	0	0	3,61	1,95	<0,08	<0,28	8,62
HMX-J2	2018-08-08	1,97	29	1,21	31,712	31,712	n.a.	1,37	<0,08	<0,28	n.a.
HMX-J4	2018-08-10	3,79	27	2,33	24,648	56,36	n.a.	1,01	<0,08	<0,28	n.a.
HMX-J7	2018-08-13	6,80	45	4,21	73,054	129,414	n.a.	0,34	<0,08	<0,28	n.a.
HMX-J9	2018-08-15	9,01	35	5,67	42,855	172,269	n.a.	0,17	<0,08	<0,28	n.a.

HMX-J11	2018-08-17	10,74	24	6,67	29,017	201,286	n.a.	0,14	<0,08	<0,28	n.a.
HMX-J14	2018-08-20	13,76	44	8,50	57,82	259,106	4,1	<0,10	<0,08	<0,28	8,62
HMX-J18	2018-08-24	17,78	58	10,92	62,1	321,206	n.a.	<0,10	<0,08	<0,28	n.a.
HMX-J23	2018-08-29	22,73	70	13,83	75,003	396,209	n.a.	<0,10	<0,08	<0,28	n.a.
HMX-J28	2018-09-03	27,79	70	16,75	60,437	456,646	4,27	<0,10	<0,08	<0,28	7,54
HMX-J35	2018-09-10	34,90	101	20,96	118,613	575,259	4,05	<0,10	<0,08	<0,28	n.a.
HMX C-J0	2018-08-06	0	0	0,00	0	0	3,61	2,11	<0,08	<0,28	8,75
HMX C-J2	2018-08-08	1,97	29	1,21	31,712	31,712	n.a.	2,26	<0,08	<0,28	n.a.
HMX C-J4	2018-08-10	3,79	27	2,33	24,648	56,36	n.a.	2,42	<0,08	<0,28	n.a.
HMX C-J7	2018-08-13	6,80	45	4,21	73,054	129,414	n.a.	2,00	<0,08	<0,28	n.a.
HMX C-J9	2018-08-15	9,01	35	5,67	42,855	172,269	n.a.	1,72	<0,08	<0,28	n.a.
HMX C-J11	2018-08-17	10,74	24	6,67	29,017	201,286	n.a.	2,15	<0,08	<0,28	n.a.
HMX C-J14	2018-08-20	13,76	44	8,50	57,82	259,106	4,24	2,29	<0,08	<0,28	8,63
HMX C-J18	2018-08-24	17,78	58	10,92	62,1	321,206	n.a.	2,23	<0,08	<0,28	n.a.
HMX C-J23	2018-08-29	22,73	70	13,83	75,003	396,209	n.a.	1,84	<0,08	<0,28	n.a.
HMX C-J28	2018-09-03	27,79	70	16,75	60,437	456,646	4,22	2,40	<0,08	<0,28	8,59
HMX C-J35	2018-09-10	34,90	101	20,96	118,613	575,259	4,08	2,27	<0,08	<0,28	n.a.
NTO-J0	2018-08-06	0	0	0,00	0	0	4,65	<0,10	11,69	<0,28	0,05

NTO-J2	2018-08-08	1,97	29	1,21	31,712	31,712	n.a.	<0,10	9,42	<0,28	n.a.
NTO-J4	2018-08-10	3,79	27	2,33	24,648	56,36	n.a.	<0,10	8,10	<0,28	n.a.
NTO-J7	2018-08-13	6,80	45	4,21	73,054	129,414	n.a.	<0,10	4,01	<0,28	n.a.
NTO-J9	2018-08-15	9,01	35	5,67	42,855	172,269	n.a.	<0,10	2,23	<0,28	n.a.
NTO-J11	2018-08-17	10,74	24	6,67	29,017	201,286	n.a.	<0,10	1,46	<0,28	n.a.
NTO-J14	2018-08-20	13,76	44	8,50	57,82	259,106	6,93	<0,10	0,43	<0,28	1,00
NTO-J18	2018-08-24	17,78	58	10,92	62,1	321,206	n.a.	<0,10	0,12	<0,28	n.a.
NTO-J23	2018-08-29	22,73	70	13,83	75,003	396,209	n.a.	<0,10	<0,08	<0,28	n.a.
NTO-J28	2018-09-03	27,79	70	16,75	60,437	456,646	7,09	<0,10	<0,08	<0,28	1,03
NTO-J35	2018-09-10	34,90	101	20,96	118,613	575,259	6,97	<0,10	<0,08	<0,28	n.a.
NTO C-J0	2018-08-06	0	0	0,00	0	0	5,87	<0,10	11,71	<0,28	0,05
NTO C-J2	2018-08-08	1,97	29	1,21	31,712	31,712	n.a.	<0,10	11,37	<0,28	n.a.
NTO C-J4	2018-08-10	3,79	27	2,33	24,648	56,36	n.a.	<0,10	12,63	<0,28	n.a.
NTO C-J7	2018-08-13	6,80	45	4,21	73,054	129,414	n.a.	<0,10	11,52	<0,28	n.a.
NTO C-J9	2018-08-15	9,01	35	5,67	42,855	172,269	n.a.	<0,10	11,52	<0,28	n.a.
NTO C-J11	2018-08-17	10,74	24	6,67	29,017	201,286	n.a.	<0,10	11,15	<0,28	n.a.
NTO C-J14	2018-08-20	13,76	44	8,50	57,82	259,106	7,02	<0,10	11,30	<0,28	0,03
NTO C-J18	2018-08-24	17,78	58	10,92	62,1	321,206	n.a.	<0,10	11,48	<0,28	n.a.

NTO C-J23	2018-08-29	22,73	70	13,83	75,003	396,209	n.a.	<0,10	11,26	<0,28	n.a.
NTO C-J28	2018-09-03	27,79	70	16,75	60,437	456,646	6,99	<0,10	11,44	<0,28	0,02
NTO C-J35	2018-09-10	34,90	101	20,96	118,613	575,259	6,84	<0,10	11,61	<0,28	n.a.
PAX-J0	2018-08-06	0	0	0,00	0	0	3,36	1,30	8,00	1,80	9,95
PAX-J2	2018-08-08	1,97	29	1,21	31,712	31,712	n.a.	1,80	4,40	1,40	10,41
PAX-J4	2018-08-10	3,79	27	2,33	24,648	56,36	n.a.	1,70	2,50	1,10	10,48
PAX-J7	2018-08-13	6,80	45	4,21	73,054	129,414	n.a.	0,92	0,32	0,25	10,78
PAX-J9	2018-08-15	9,01	35	5,67	42,855	172,269	n.a.	<0,10	<0,08	<0,28	10,92
PAX-J11	2018-08-17	10,74	24	6,67	29,017	201,286	n.a.	<0,10	<0,08	<0,28	10,79
PAX-J14	2018-08-20	13,76	44	8,50	57,82	259,106	3,86	<0,10	<0,08	<0,28	10,30
PAX-J18	2018-08-24	17,78	58	10,92	62,1	321,206	n.a.	<0,10	<0,08	<0,28	9,84
PAX-J23	2018-08-29	22,73	70	13,83	75,003	396,209	n.a.	<0,10	<0,08	<0,28	9,78
PAX-J28	2018-09-03	27,79	70	16,75	60,437	456,646	3,98	<0,10	<0,08	<0,28	9,91
PAX-J35	2018-09-10	34,90	101	20,96	118,613	575,259	3,83	<0,10	<0,08	<0,28	9,28
PAX C-J0	2018-08-06	0	0	0,00	0	0	3,6	2,20	9,40	4,00	7,89
PAX C-J2	2018-08-08	1,97	29	1,21	31,712	31,712	n.a.	1,60	9,40	4,00	7,83
PAX C-J4	2018-08-10	3,79	27	2,33	24,648	56,36	n.a.	1,70	9,50	4,00	7,82
PAX C-J7	2018-08-13	6,80	45	4,21	73,054	129,414	n.a.	2,30	9,50	4,00	7,72

PAX C-J9	2018-08-15	9,01	35	5,67	42,855	172,269	n.a.	2,20	9,40	3,90	7,66
PAX C-J11	2018-08-17	10,74	24	6,67	29,017	201,286	n.a.	1,90	9,40	4,00	7,81
PAX C-J14	2018-08-20	13,76	44	8,50	57,82	259,106	4,19	2,20	9,50	4,00	7,85
PAX C-J18	2018-08-24	17,78	58	10,92	62,1	321,206	n.a.	2,30	9,50	4,00	7,89
PAX C-J23	2018-08-29	22,73	70	13,83	75,003	396,209	n.a.	2,20	9,40	4,00	7,88
PAX C-J28	2018-09-03	27,79	70	16,75	60,437	456,646	4,2	2,50	9,60	4,00	7,90
PAX C-J35	2018-09-10	34,90	101	20,96	118,613	575,259	4	2,40	9,30	4,00	7,85
PAX-1L-J0	2018-08-06	0	0	0,00	0	0	3,55	1,20	9,00	3,30	7,81
PAX-1L-J2	2018-08-08	1,97	29	1,21	31,712	31,712	n.a.	2,10	6,40	2,60	8,05
PAX-1L-J4	2018-08-10	3,79	27	2,33	24,648	56,36	n.a.	2,10	5,00	2,20	8,13
PAX-1L-J7	2018-08-13	6,80	45	4,21	73,054	129,414	n.a.	1,50	1,50	0,80	8,41
PAX-1L-J9	2018-08-15	9,01	35	5,67	42,855	172,269	n.a.	1,10	0,80	0,30	8,30
PAX-1L-J11	2018-08-17	10,74	24	6,67	29,017	201,286	n.a.	0,90	<0,08	<0,28	8,51
PAX-1L-J14	2018-08-20	13,76	44	8,50	57,82	259,106	4,34	<0,10	<0,08	<0,28	8,66
PAX-1L-J18	2018-08-24	17,78	58	10,92	62,1	321,206	n.a.	<0,10	<0,08	<0,28	8,84
PAX-1L-J23	2018-08-29	22,73	70	13,83	75,003	396,209	n.a.	<0,10	<0,08	<0,28	8,87
PAX-1L-J28	2018-09-03	27,79	70	16,75	60,437	456,646	4,58	<0,10	<0,08	<0,28	8,78
PAX-1L-J35	2018-09-10	34,90	101	20,96	118,613	575,259	4,24	<0,10	<0,08	<0,28	8,80

PAX-1L C-J0	2018- 08-06	0	0	0,00	0	0	3,36	1,70	8,00	2,70	9,05
PAX-1L C-J2	2018- 08-08	1,97	29	1,21	31,712	31,712	n.a.	1,80	8,00	2,50	8,99
PAX-1L C-J4	2018- 08-10	3,79	27	2,33	24,648	56,36	n.a.	2,10	8,00	2,60	9,29
PAX-1L C-J7	2018- 08-13	6,80	45	4,21	73,054	129,414	n.a.	2,20	8,00	2,60	9,26
PAX-1L C-J9	2018- 08-15	9,01	35	5,67	42,855	172,269	n.a.	2,20	8,00	2,60	9,15
PAX-1L C-J11	2018- 08-17	10,74	24	6,67	29,017	201,286	n.a.	1,80	8,00	2,60	9,02
PAX-1L C-J14	2018- 08-20	13,76	44	8,50	57,82	259,106	3,92	2,10	8,00	2,70	9,19
PAX-1L C-J18	2018- 08-24	17,78	58	10,92	62,1	321,206	n.a.	2,10	9,00	2,70	9,33
PAX-1L C-J23	2018- 08-29	22,73	70	13,83	75,003	396,209	n.a.	2,20	9,00	2,60	9,22
PAX-1L C-J28	2018- 09-03	27,79	70	16,75	60,437	456,646	3,96	2,10	9,00	2,60	9,24
PAX-1L C-J35	2018- 09-10	34,90	101	20,96	118,613	575,259	3,75	2,10	9,00	2,60	9,21

ANNEXE B : SUIVI DU PH DES ESSAIS

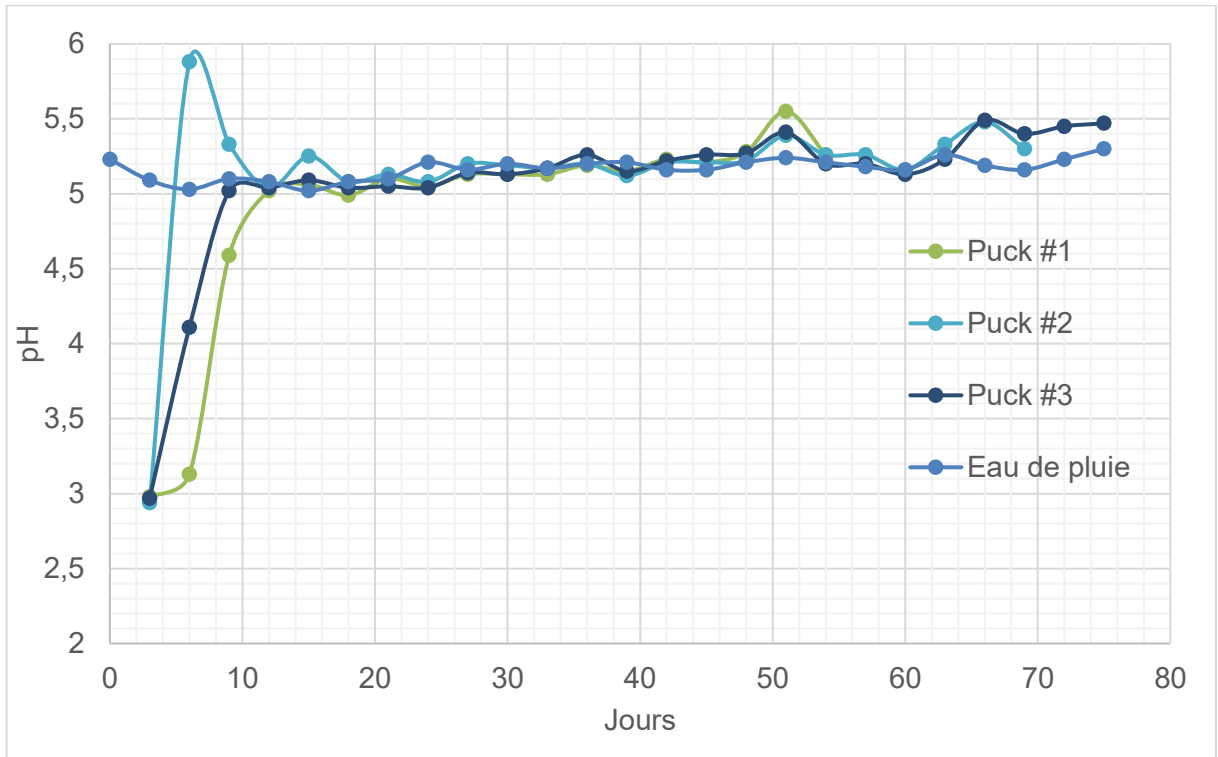


Figure B-1: Suivi du pH des effluents des essais de dissolution et de l'eau de pluie

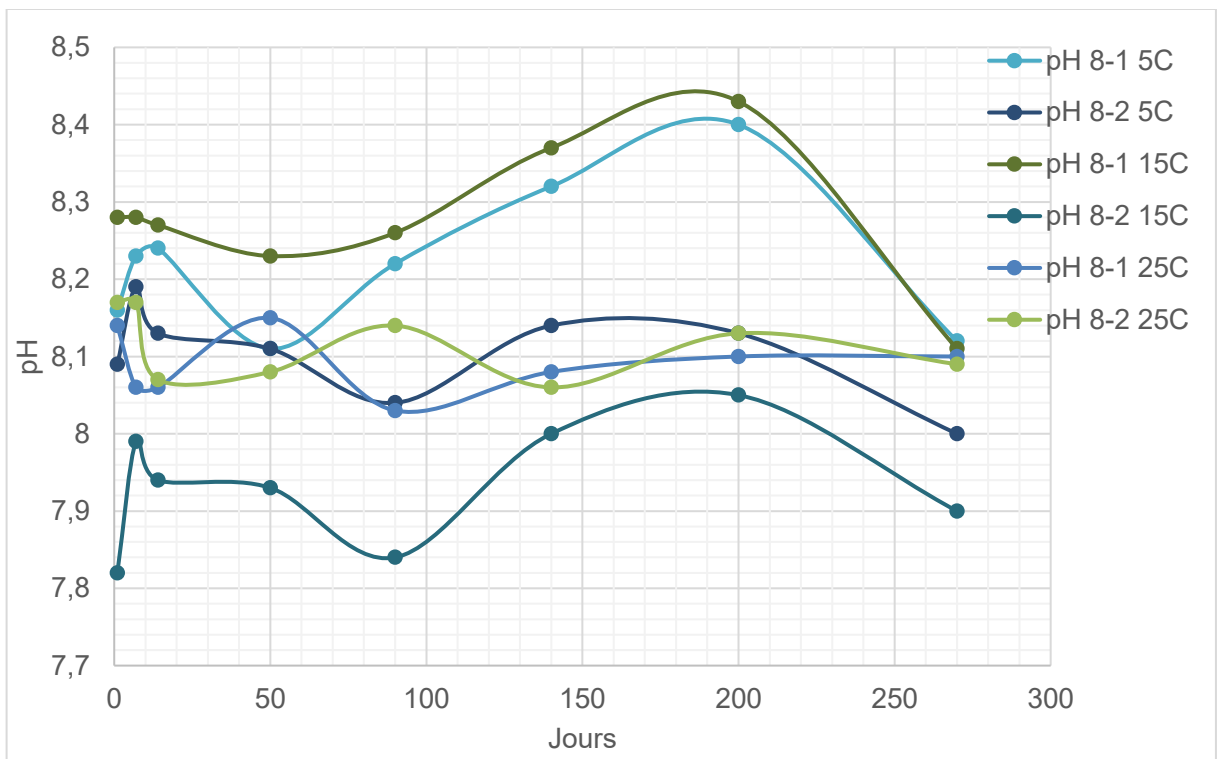


Figure B-2: Suivi du pH des essais d'hydrolyse alcaline à 5°C

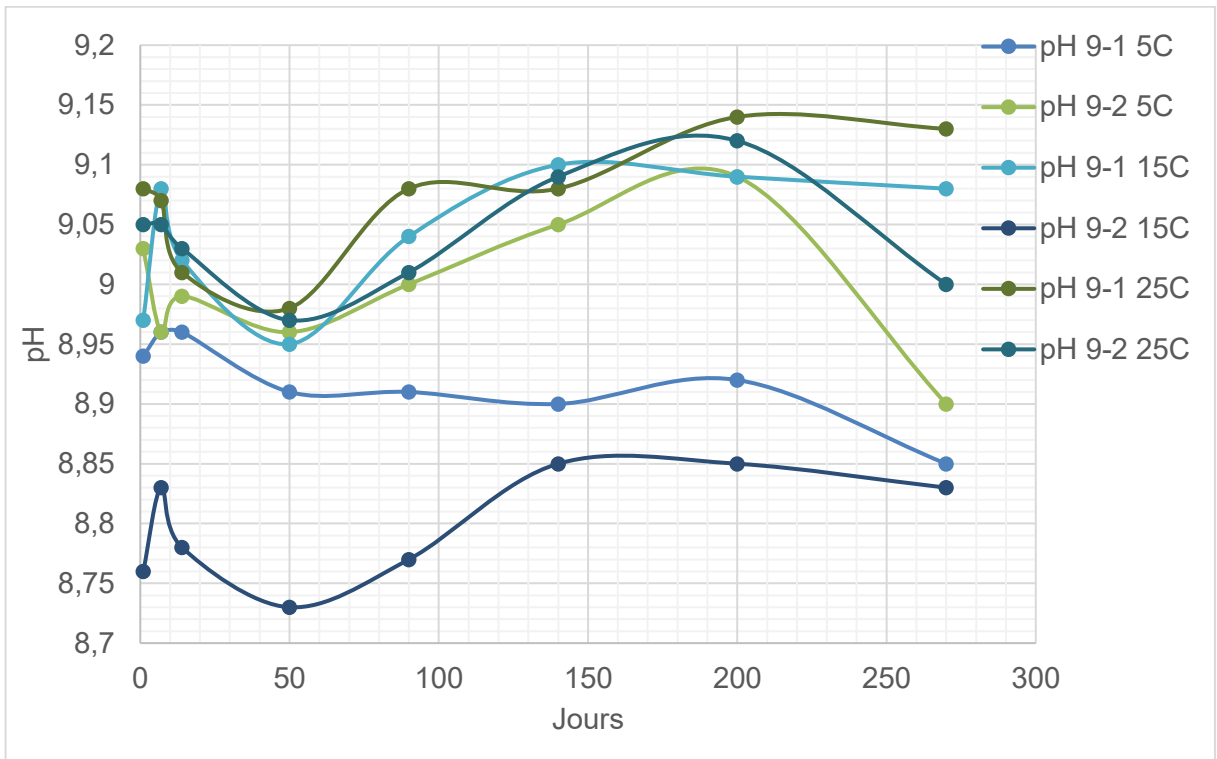


Figure B-3: Suivi du pH des essais d'hydrolyse alcaline à 15°C

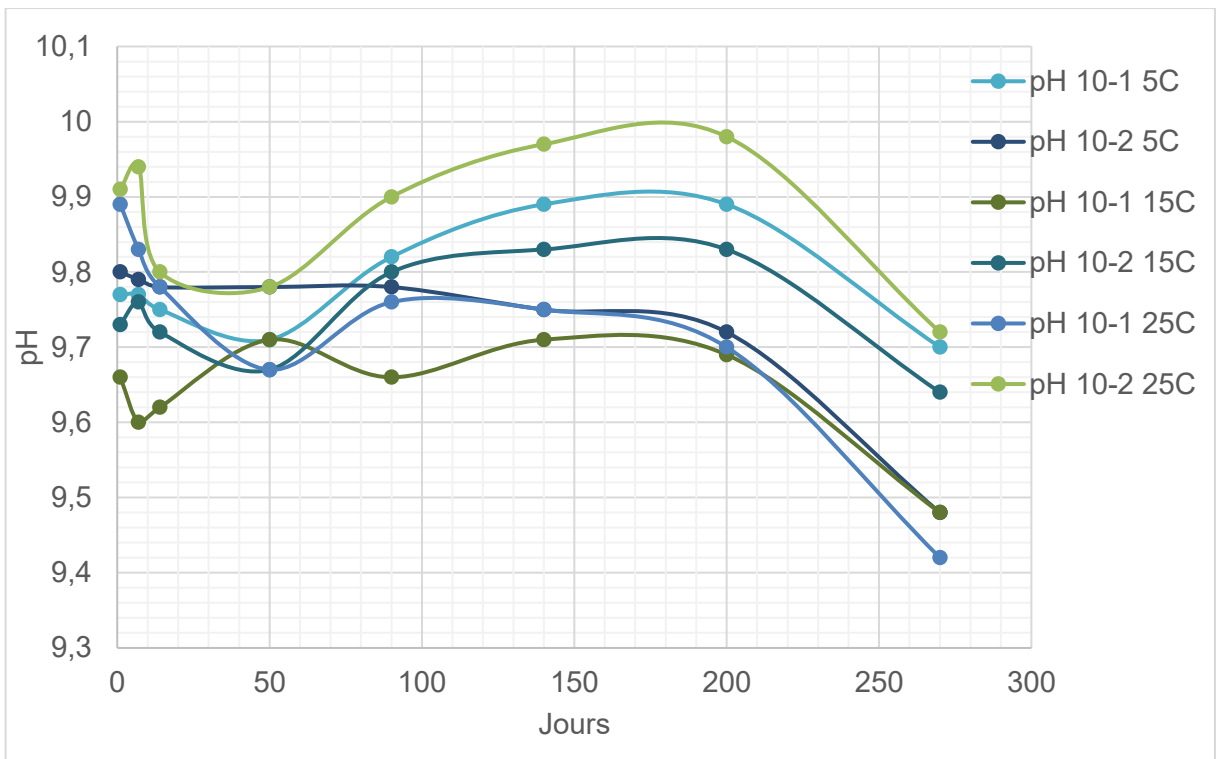


Figure B-4: Suivi du pH des essais d'hydrolyse alcaline à 25°C

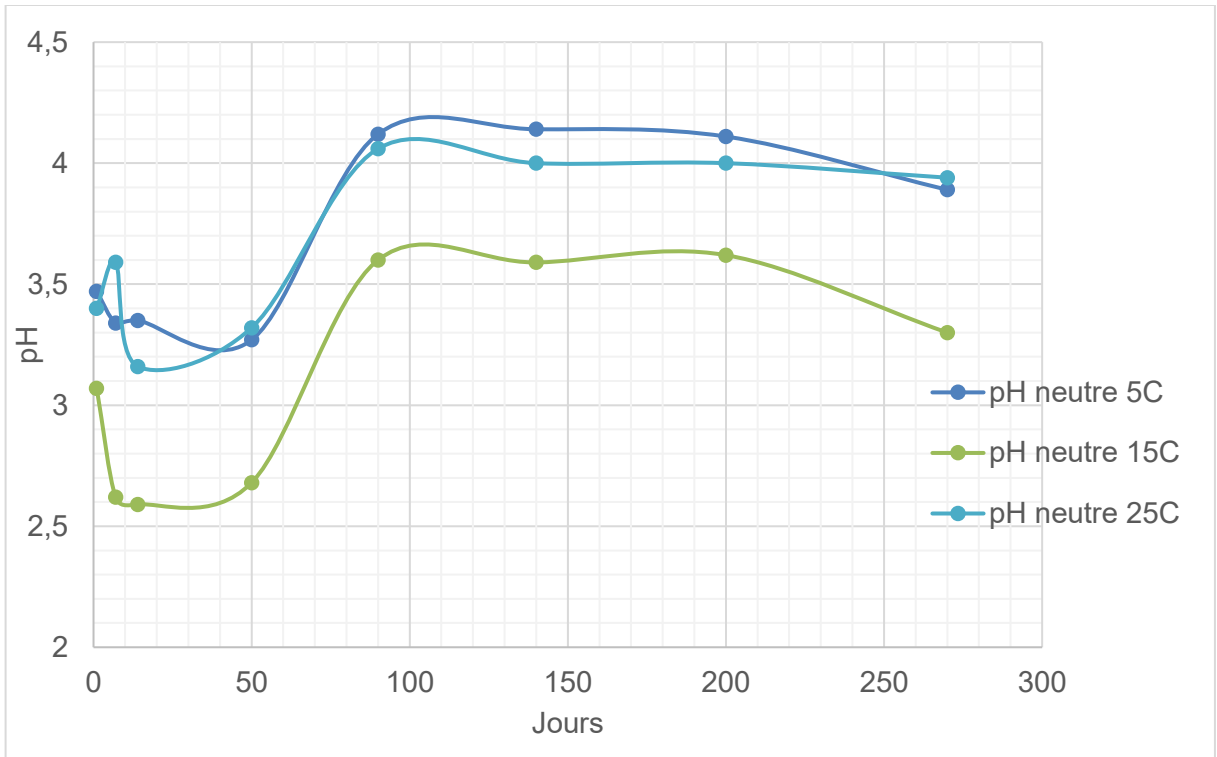


Figure B-5: Suivi du pH des essais d'hydrolyse alcaline à pH neutre

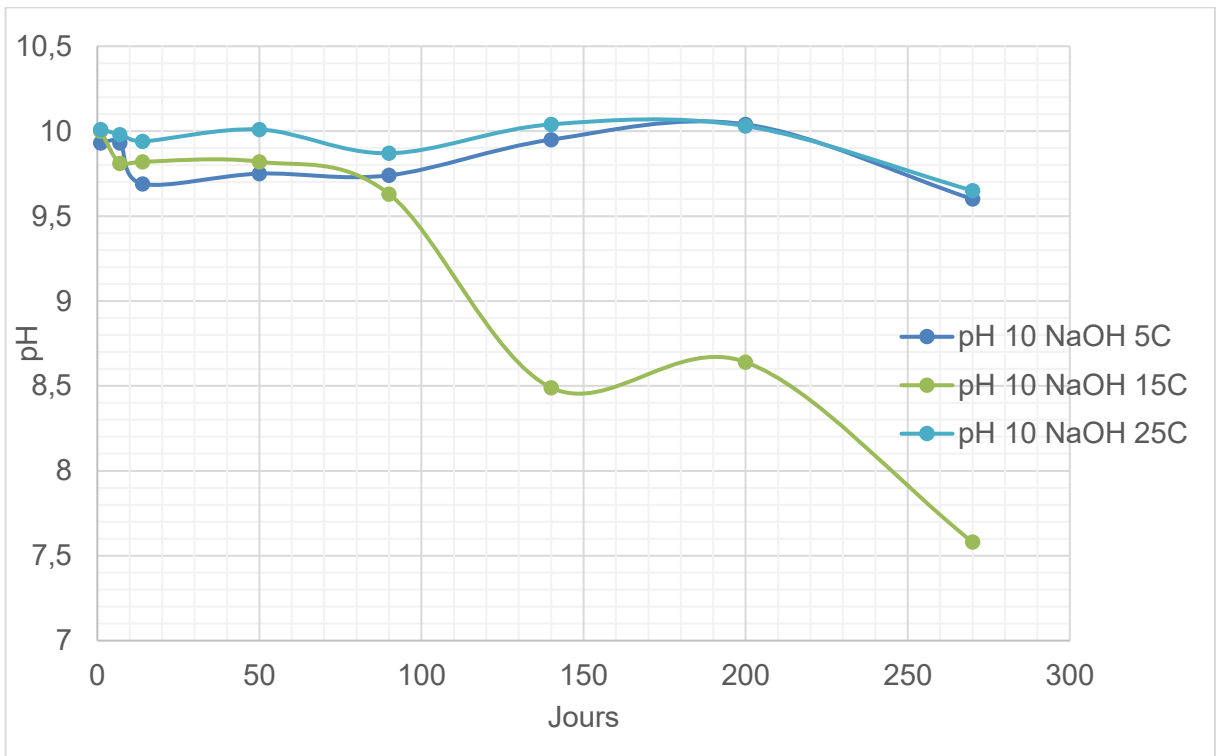


Figure B-6: Suivi du pH des essais d'hydrolyse alcaline avec ajout de NaOH

ANNEXE C : PROPRIÉTÉS DES SOLS A ET B

Afin d'estimer le devenir environnemental de la formulation du PAX-48, des essais d'adsorption sont effectués et permettent de calculer un coefficient d'adsorption et un facteur de retard de cette formulation dans un sol. Les sols utilisés (A) sol sableux; et (B) même sol avec ajout de matière organique, proviennent de la base militaire de Valcartier et sont représentatifs des sédiments pouvant être retrouvés sur les sites d'entraînements militaires canadiens. Cette annexe illustre les propriétés physico-chimiques des sols testés afin de faciliter la compréhension des facteurs affectant l'adsorption du PAX-48 (tiré de Martel *et al.*, 2020).

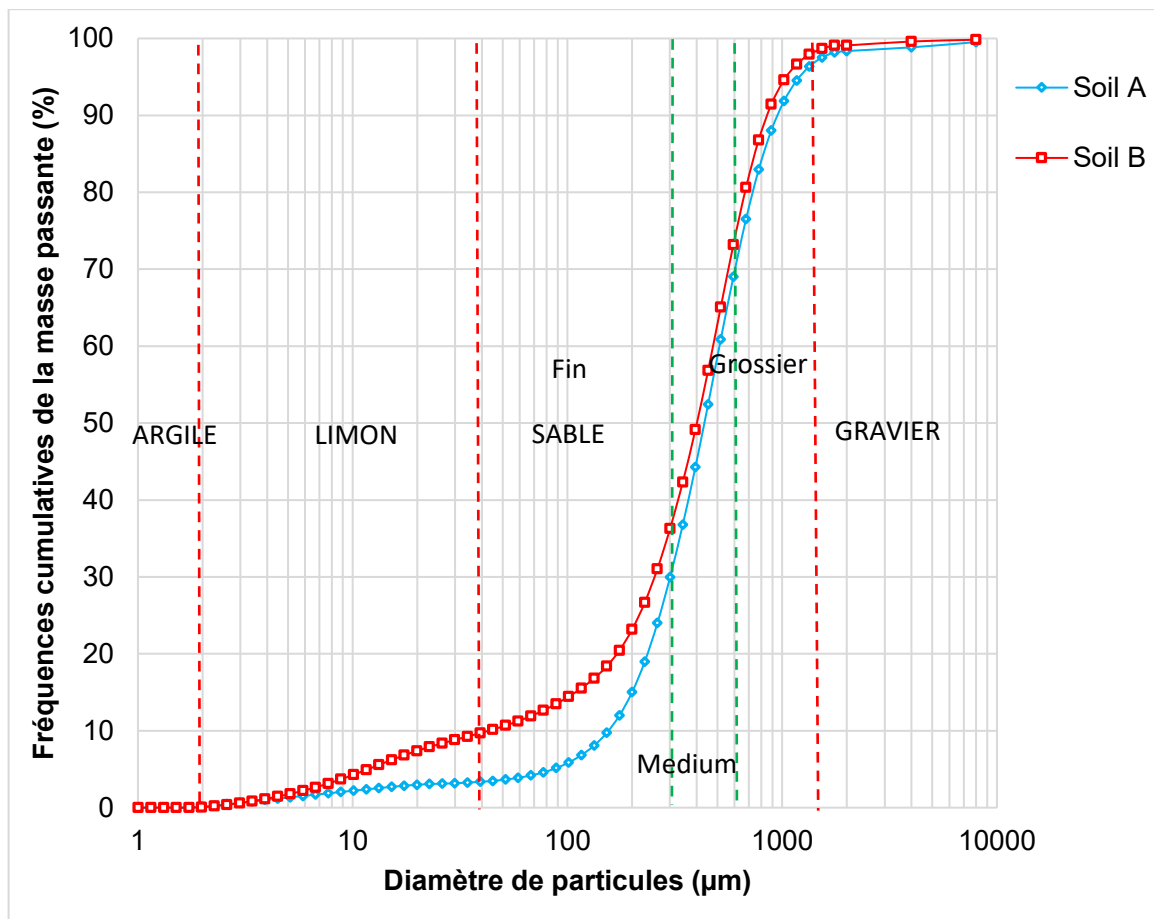


Figure C-1: Comparaison des courbes de fréquences cumulatives de la masse passante pour les sols A et B

Selon les courbes granulométriques, le sol A est un sable moyen graveleux, légèrement fin et composé de 94,4% de sable, 1,6% de gravier et 4% de limon et d'argile. La distribution de la taille des grains moyens (d_{50}) est de 434 µm et une surface spécifique

de 0,1428 m²/g. Pour ce qui est du sol B, il est un sable moyen graveleux et limoneux très fin de 87,6% de sable, 0,9% de gravier et 11,5% de limon et d'argile. Sa fraction fine est presque trois fois plus grande que le sol A. La distribution de la taille des grains moyens (d_{50}) est de 400 μm et une surface spécifique de 0,1507 m²/g. Cette légère différence de surface spécifique provient de la présence de matière organique dans le sol B ainsi qu'un contenu en fraction fine plus élevé (Post, 1977).

Tableau C-1: Carbone organique total (COT), carbone inorganique total (CIT) et la fraction de matière organique dans les sols

Échantillon	Type	Carbone total (C _{tot}) %	Carbone organique total (COT) %	Carbone inorganique total (CIT) %	Fraction carbone organique (f _{oc})	Gravier (%)	Matière organique dans le gravier (%)	Fraction massique de la matière organique (%)
Sol A	Original	0.2	0.2	< 0.1				
	Duplicata	0.2	0.1	0.1				
	Moyenne	0.20	0.15	0.05	0.0015	1,6	0,0	0,25
Sol B	Original	1,2	1,0	0,2				
	Duplicata	1,6	1,2	0,4				
	Moyenne	1,40	1,10	0,3	0,0110	0,9	75,0	3,04

Tableau C-2: Capacité d'échange cationique échangeable (CECE) selon la méthode en laboratoire analytique

	Ca, Mg, K	Ca, Mg, K, Al	Ca, Mg, K, Al, Mn	Ca, Mg, K, Mn	Ca, Mg, K, Al, Mn, Na	pH
Échantillon	CECE	CECE	CECE	CECE	CECE	
Unité	Meq/100g	Meq/100g	Meq/100g	Meq/100g	Meq/100g	
Sol A	0.23	1,42	1,42	0,23	1,43	4,78
Sol B	0,60	6,31	6,32	0,62	6,33	4,39

Tableau C-3: Capacité d'échange cationique (CEC) selon le contenu en argile et en matière organique

	Contenu	Contenu	Argile*	Matière organique**	Total
Échantillon	Argile	Matière organique	CEC	CEC	CEC
Unité	%	%	Meq/100g	Meq/100g	Meq/100g
Sol A	0	0,25	0	0.50	0,50
Sol B	0	3,04	0	6,08	6,08

*CEC de l'argile est assumé à 30 meq/100g pour l'illite et la chlorite (Krupka *et al.*, 1999)

**CEC de la matière organique est assumée à 200 meq/100g (Government of Alberta, 2008).

De plus amples détails sur la minéralogie et les propriétés hydrauliques peuvent être retrouvés dans le rapport (Martel *et al.*, 2020).

Bibliographie

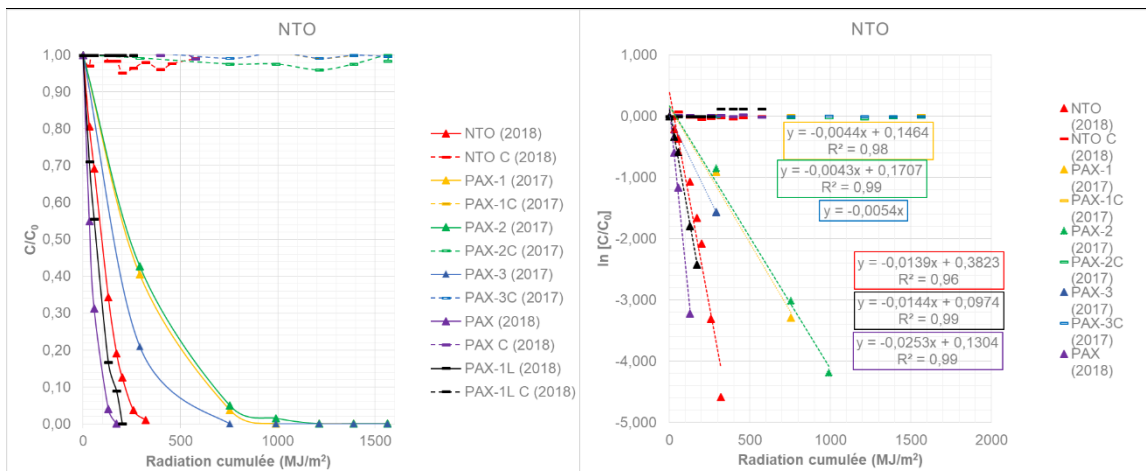
Government of Alberta (2008) *Chapter 3.4 - Practical Use of Soil Analysis Results*. Agriculture and Forestry.

Krupka KM, Kaplan DI, Whelan G, Serne RJ & Mattigod SV (1999) Understanding variation in partition coefficient, K_d, values. Volume 1: The K_d model, methods of measurement, and application of chemical reaction codes. Washington, DC: US Environmental Protection Agency.

Martel R, Fillion M-A, Robert T, Batailler E, Gosselin J-S, Houle K, Lévesque R & Boulanger-Martel V, (2020) Environmental fate of the PAX-48 energetic formulation (small and intermediate laboratory tests) – Final Report (1), Research Report R1911 Institut National de la Recherche Scientifique - Eau, Terre et Environnement.

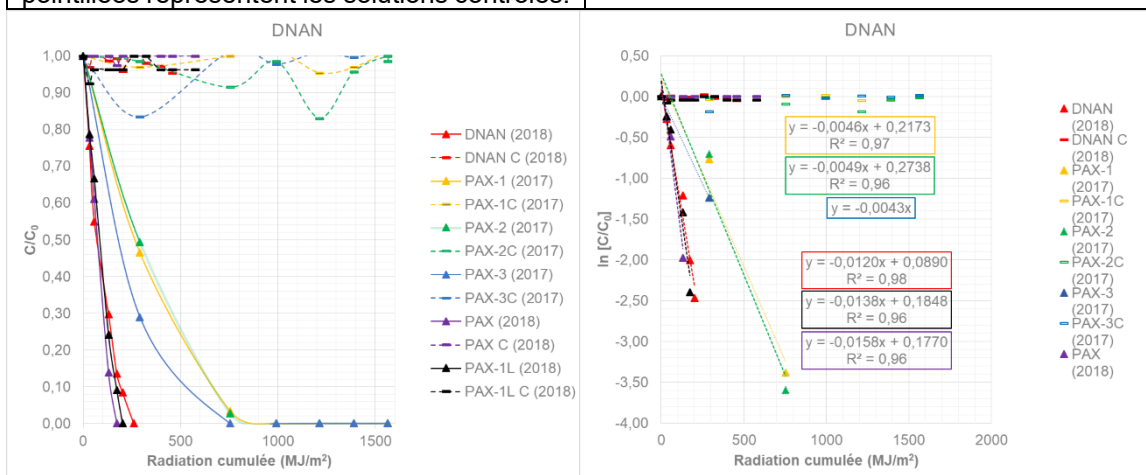
Post DF (1977) Specific surface characteristics of Arizona Soils. *Journal of the Arizona Academy of Science* 12(1):12-14.

ANNEXE D : PHOTODÉGRADATION DANS LES SOLUTIONS DE MÉ EXPRIMÉE EN FONCTION DES RADIATIONS CUMULÉES (MJ/M²)



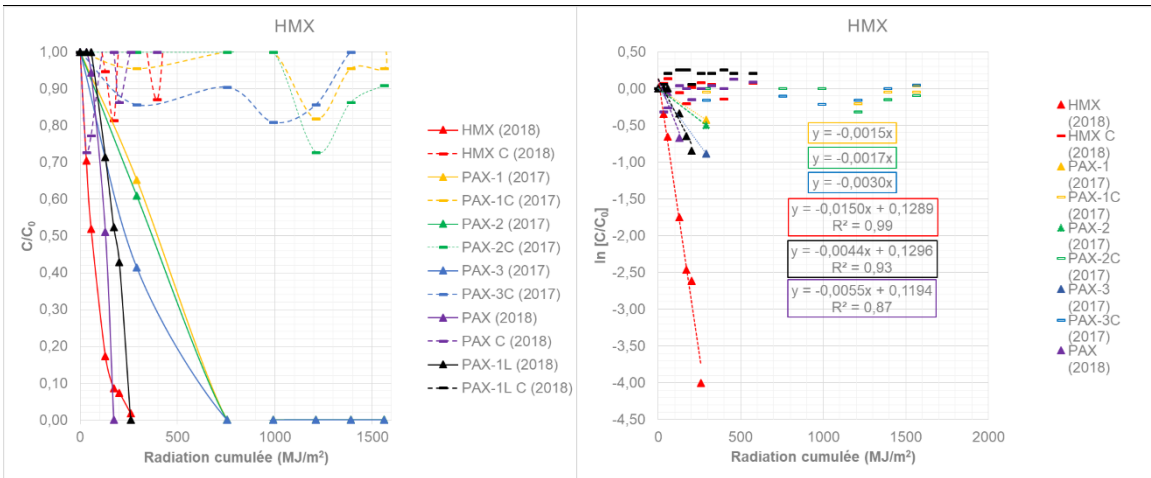
Évolution de la concentration de NTO dans la formulation de PAX-48 (lignes vertes, jaunes, violettes, noires et bleues) et les solutions de poudre pure (lignes rouges) exposées à la lumière naturelle du soleil. Les lignes pointillées représentent les solutions contrôles.

Photodégradation du NTO en solution sous la lumière naturelle du soleil - Analyse de régression linéaire



Évolution de la concentration de DNAN dans la formulation de PAX-48 (lignes vertes, jaunes, violettes, noires et bleues) et les solutions de poudre pure (lignes rouges) exposées à la lumière naturelle du soleil. Les lignes pointillées représentent les solutions contrôles.

Photodégradation du DNAN en solution sous la lumière naturelle du soleil - Analyse de régression linéaire



Évolution de la concentration de HMX dans la formulation de PAX-48 (lignes vertes, jaunes, violettes, noires et bleues) et les solutions de poudre pure (lignes rouges) exposées à la lumière naturelle du soleil. Les lignes pointillées représentent les solutions contrôles.

Photodégradation du HMX en solution sous la lumière naturelle du soleil - Analyse de régression linéaire

ANNEXE E : DÉTAILS SUR LES SOUCHES MICROBIENNES DES ESSAIS DE BIODÉGRADATION SUR LE PAX-48

Tableau E-1: Détails sur les protéobactéries retrouvées dans les inoculas de sol A au début et à la fin de l'essai

Protéobactéries	Sol A (8°C)				Sol A (25°C)			
	J0	J0 _B	J30	J30 _B	J0	J0 _B	J30	J30 _B
Rhodanobacter	34,4%	38,9%	87,0%	90,0%	28,5%	87,0%	99,0%	98,0%
Burkholderia	17,5%	16,4%	0,0%	0,0%	25,7%	0,0%	0,0%	0,0%
Phenylobacterie	27,6%	19,4%	0,0%	0,0%	19,5%	0,0%	0,0%	0,0%
Autres/ non-assigné	20,5%	25,3%	13,0%	10,0%	26,3%	13,0%	1,0%	2,0%

Tableau E-2: Détails sur les protéobactéries retrouvées dans les inoculas de sol B au début et à la fin de l'essai

Protéobactéries	Sol B (8°C)				Sol B (25°C)			
	J0	J0 _B	J30	J30 _B	J0	J0 _B	J30	J30 _B
Rhodanobacter	64,5%	64,9%	92,0%	87,0%	58,0%	63,8%	95,0%	92,0%
Burkholderia	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Phenylobacterie	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Autres/ non-assigné	35,5%	35,1%	8,0%	13,0%	42,0%	36,2%	5,0%	8,0%

Tableau E-3: Détails sur les actinobactéries retrouvées dans les inoculas de sol A au début et à la fin de l'essai

Actinobactéries	Sol A (8°C)				Sol A (25°C)			
	J0	J0 _B	J30	J30 _B	J0	J0 _B	J30	J30 _B
Pseudoarthrobacter	10,9%	3,3%	69,0%	39,0%	0,0%	92,0%	0,0%	3,7%
Terrabacter	21,7%	17,7%	24,0%	55,0%	23,3%	0,0%	72,7%	62,7%
Jatrophilbitans	11,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Autres/ non-assigné	56,4%	79,0%	7,0%	6,0%	76,7%	8,0%	27,3%	33,6%

Tableau E-4: Détails sur les actinobactéries retrouvées dans les inoculas de sol B au début et à la fin de l'essai

Actinobactéries	Sol B (8°C)				Sol B (25°C)			
	J0	J0 _B	J30	J30 _B	J0	J0 _B	J30	J30 _B
Pseudoarthrobacter	0,0%	8,4%	71,0%	92,0%	0,0%	97,0%	0,0%	0,0%
Terrabacter	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Jatrophilbitans	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Autres/ non-assigné	100,0%	91,6%	29,0%	8,0%	100,0%	3,0%	0,0%	0,0%

Tableau E-5: Détails sur les firmicutes retrouvées dans les inoculas de sol A au début et à la fin de l'essai

Firmicutes	Sol A (8°C)				Sol A (25°C)			
	J0	J0 _B	J30	J30 _B	J0	J0 _B	J30	J30 _B
Bacillus	39,7%	0,0%	67,7%	60,8%	15,7%	7,0%	0,0%	0,0%
Paenibacillus	18,6%	0,0%	19,9%	19,0%	8,9%	26,0%	91,0%	85,8%
Cohnelia	0,0%	0,0%	9,1%	18,7%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Autres/ non-assigné	41,7%	100,0%	3,3%	1,5%	75,4%	67,0%	9,0%	14,2%

Tableau E-6: Détails sur les firmicutes retrouvées dans les inoculas de sol B au début et à la fin de l'essai

Firmicutes	Sol B (8°C)				Sol B (25°C)			
	J0	J0 _B	J30	J30 _B	J0	J0 _B	J30	J30 _B
Bacillus	0,0%	0,0%	12,4%	7,0%	0,0%	12,7%	0,0%	2,0%
Paenibacillus	0,0%	0,0%	48,9%	26,0%	0,0%	3,3%	78,9%	57,0%
Cohnelia	0,0%	0,0%	27,9%	0,0%	0,0%	1,0%	0,0%	0,0%
Autres/ non-assigné	100,0%	100,0%	10,8%	67,0%	100,0%	83,0%	21,1%	41,0%