



HAL
open science

Durabilité des géomembranes en polyéthylène haute densité utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux

Carlota Pons

► **To cite this version:**

Carlota Pons. Durabilité des géomembranes en polyéthylène haute densité utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux. Autre. Université Paris-Est, 2012. Français. NNT : 2012PEST1157 . tel-00787951

HAL Id: tel-00787951

<https://theses.hal.science/tel-00787951>

Submitted on 13 Feb 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Structures et Matériaux

par

Carlota Pons

Ecole Doctorale : SCIENCES, INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT

***DURABILITE DES GEOMEMBRANES EN
POLYETHYLENE HAUTE DENSITE UTILISEES
DANS LES INSTALLATIONS DE STOCKAGE DE
DECHETS NON DANGEREUX***

Thèse soutenue le 23 Novembre 2012 à l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées devant le jury composé de :

M. Manuel BLANCO FERNANDEZ	<i>Rapporteur</i>
M. Vincent VERNEY	<i>Rapporteur</i>
M. Laurent MAZEAS	<i>Examineur</i>
M. Patrick PIERSON	<i>Examineur</i>
M. Emmanuel RICHAUD	<i>Examineur</i>
Mme Fabienne FARCAS	<i>Directeur de thèse</i>
M. Bruno FAYOLLE	<i>Co-Directeur de thèse</i>

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux (Ifsttar), dans le Département Comportement Physico-Chimique et Durabilité des Matériaux (CPDM), en partenariat avec le laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM) des Arts et Métiers ParisTech. Je remercie d'abord Monsieur Loïc DIVET, chef du département CPDM de m'avoir accueilli au sein de son équipe.

Je tiens ensuite à remercier Madame Fabienne FARCAS, Directeur de Recherches à l'Ifsttar et directrice de cette thèse, pour m'avoir confié ce travail de recherches, ainsi que pour son aide, ses précieux conseils et sa grande disponibilité au cours de ces trois années. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour ça.

J'adresse de chaleureux remerciements à Monsieur Bruno FAYOLLE, Maître de Conférences aux Arts & Métiers ParisTech et co-directeur de ce travail de thèse, pour sa sympathie, ses explications ainsi que ses idées et ses conseils avisés.

Je remercie également Monsieur Emmanuel RICHAUD, Maître de Conférences aux Arts & Métiers ParisTech et encadrant, pour sa grande implication dans le projet, notamment sur la partie des antioxydants. Il m'a beaucoup appris scientifiquement, j'ai apprécié son enthousiasme et sa sympathie. L'ambiance chaleureuse de nos fréquentes réunions a contribué à la réussite de ce travail.

Un grand merci à Monsieur Laurent MAZEAS, Chargé de Recherches à Irstea et co-encadrant, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la réussite de la partie biologie de ce travail.

Je remercie ensuite Nathalie TOUZE-FOLTZ, Ingénieur de Recherches à Irstea pour son co-encadrement tout au long de cette thèse. Sa rigueur scientifique et sa forte implication pour l'obtention de géomembranes ont largement contribué au bon déroulement de ce projet. Pour cela, je tiens également à remercier la société NAUE d'avoir gracieusement accepté de fournir des échantillons de géomembranes.

Merci à l'ensemble de mes encadrants d'avoir fait preuve d'une complémentarité exemplaire, et d'avoir toujours été présents et efficaces.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse, Monsieur Manuel BLANCO FERNANDEZ, Directeur de Recherches et chef de la division Matériaux du CEDEX de Madrid ainsi que Monsieur Vincent VERNEY, Directeur de Recherches à l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand, d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie ensuite les exploitants d'installations de stockage de déchets, Marie LANOE pour VEOLIA PROPLETE et Marie-Lise SABLAYROLLES pour SUEZ ENVIRONNEMENT pour notre collaboration.

J'associe à ces remerciements tous les partenaires du projet DURAGEOS, pour leur implication dans ce projet et pour toute la confiance qu'ils ont eu en moi.

Je suis sincèrement reconnaissante à Madame Laetitia VAN SCHOORS, Ingénieur de Recherches à l'Ifsttar, pour ses précieux conseils, ses remarques pertinentes, sa rigueur scientifique ainsi que sa forte implication dans les moments les plus décisifs. Cela a été un très grand plaisir de travailler à ses côtés, merci pour tout.

La réussite de ce projet n'aurait pu se faire sans la précieuse aide de mes collègues des laboratoires de l'Ifsttar, des Arts et Métiers ParisTech et de Irstea que je souhaiterai remercier : Dinarzed DIAFI, Sandrine MOSCARDELLI, Issam NOUR, Carole ROBCIS et Fatma DJOUANI. Un merci particulier à Laetitia CARDONA de Irstea pour les essais de microbiologie. Merci également à mes stagiaires Hela MKADEMI, Donia KALLEL et Charlotte GARAPON pour leur forte contribution à ce travail.

Je ne peux oublier, bien entendu, de joindre aux remerciements les différents doctorants, stagiaires, membres de la pause café et autres agents de l'Ifsttar, des Arts et Métiers ParisTech et de Irstea pour l'ambiance amicale qui a régné pendant ces trois années : Stéphane, Charlène, Flo, Guillaume D., Tiffany, Sandrine, Marielle, Thierry, Philippe, Manuella, Arnaud, Inès, Nouredine, Hajer, Nadia, Fab, Céline M., Jonathan, Jeremy, Mohamad, Clémence C., Gabrielle, Guillaume G., Elodie N., Octavie, Clémence D., Alexandre, Amin, Yahya, Wissam.

Une pensée particulière pour mes « collègues » thésards, Jean Herisson, Clément Houze et Mathieu Le Rouzic.

Enfin je remercie ma famille qui comme mes amis m'apportent joie et équilibre. Merci pour votre soutien sans relâche et votre confiance depuis toujours.

Sommaire

Introduction générale	6
Chapitre I. Synthèse bibliographique	9
I. Les géomembranes (GMB) en polyéthylène (PE)	11
I.1 Rôle et réglementation en fond d'ISDND	11
I.2 Fabrication des GMB en PE	13
I.2.1 Structure et propriétés du PE des GMB	13
I.2.2 Composition et structure des GMB en PE	14
I.2.3 Soudure des GMB en PE.....	15
I.3 Problèmes de durabilité des géomembranes : études menées	16
II. Processus de dégradation du PE de la GMB dans les ISDND	22
II.1 Vieillessement physique.....	23
II.1.1 Fissuration sous contrainte en milieu tensio-actif	23
II.1.2 Processus de recuit	25
II.1.3 Perte des stabilisants dans le lixiviat d'ISDND	26
II.1.3.1 Mécanismes	26
II.1.3.2 Facteurs influençant la perte des antioxydants (AO)	29
II.2 Vieillessement chimique : la thermo-oxydation et ses conséquences.....	41
II.2.1 Mécanismes de la thermo-oxydation.....	43
II.2.1.1 Schéma général	43
II.2.1.2 Les produits de dégradation	46
II.2.1.3 Evolution de la masse moléculaire (échelle macromoléculaire).....	47
II.2.1.4 Evolution de la cristallinité (échelle microstructurale)	48
II.2.1.5 Fragilisation induite par l'oxydation à l'échelle macroscopique	48
II.3 Biodégradation du PE.....	49
II.3.1 Acteurs et facteurs de la biodégradation	49
II.3.1.1 Composition chimique	49
II.3.1.2 Masse moléculaire.....	50
II.3.1.3 Morphologies et hétérogénéités	51
II.3.1.4 Consommation des adjuvants extraits	51

II.3.1.5	Formation d'un biofilm	52
III.	Les méthodes de prédiction de durée de vie	53
III.1	Approche « classique » de la durée de vie des géomembranes en PE.....	53
III.2	Construction d'un modèle non-empirique.....	56
III.3	Modélisation cinétique : cas du PE pur	57
III.4	Prise en compte de la stabilisation.....	61
III.4.1	Décomposeurs d'hydroperoxydes	62
III.4.2	Capteurs de radicaux	62
III.4.3	Perte physique des AO dans le lixiviat.....	63
III.5	Prise en compte de la cinétique de formation du biofilm	63
IV.	Conclusion et stratégie d'étude	64
V.	Références bibliographiques	65
Chapitre II.	Matériaux & méthodes d'analyse du vieillissement.....	76
I.	Matériaux étudiés	78
I.1	Polyéthylène	78
I.2	Géomembrane.....	83
II.	Milieus de vieillissement	84
II.1	Lixiviat réel d'ISDND	84
II.2	Lixiviats synthétiques	84
II.2.1	Influence des paramètres biologiques : lixiviat synthétique concentré en inoculum.....	84
II.2.2	Influence des paramètres chimiques : lixiviat synthétique concentré en tensio-actif.....	85
II.2.3	Eau distillée	85
II.3	Récapitulatif des conditions de vieillissement.....	85
III.	Suivi du vieillissement	86
III.1	Echelle moléculaire : évolution de la composition chimique des matériaux....	86
III.1.1	Détermination de la teneur en antioxydants	86
III.1.1.1	Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)	86
III.1.1.2	Spectroscopie Ultra-Violet (UV)	88
III.1.1.3	Analyse Enthalpique Différentielle (AED) sous oxygène : mesure du Temps d'Induction à l'Oxydation (TIO).....	88
III.1.2	Dosage des acides carboxyliques par dérivatisation à l'ammoniac et spectroscopie IRTF	89

III.2 Echelle macromoléculaire : détermination de la masse moléculaire par Chromatographie de Perméation sur Gel Haute Température (CPG-HT)	90
III.3 Echelle microstructurale : évolution de la structure cristalline du PE.....	91
III.3.1 Détermination du taux de cristallinité par AED	91
III.3.2 Diffraction des Rayons X aux petits angles	92
III.4 Caractérisation mécanique : essais de traction uniaxiale.....	94
III.5 Evaluation de l'activité biologique à la surface des films et de la GMB en PE95	
III.5.1 Présence du biofilm	95
III.5.1.1 Marquage fluorescent au DAPI et analyse par microscopie confocal à balayage laser	95
III.5.1.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	96
III.5.2 Quantification du biofilm	96
III.5.2.1 Spectroscopie IRTF en mode « Attenuated Total Reflectance » (ATR)	96
III.5.2.2 Mesure de l'Adénosine Tri Phosphate (ATP)	96
IV. Références bibliographiques	97

Chapitre III. Comportement des antioxydants de la GMB dans les conditions de fonds d'ISDND 99

I. Démarche de détermination des paramètres cinétiques	101
II. Influence des microorganismes du lixiviat d'ISDND	102
III. Influence d'un tensio-actif du lixiviat sur la perte des antioxydants.....	105
III.1 L'Irganox 1010 du PE _{0,3}	105
III.2 L'Irganox 1330 et L'Irgafos 168 de la GMB	109
IV. Influence de l'épaisseur du PE sur la perte des antioxydants de process.....	110
V. Cinétiques de perte des AO en fonction de la température : détermination des constantes cinétiques d'extraction.....	112
V.1 Antioxydants phénoliques du PE _{0,3} et du PE _{GMB}	112
V.2 Antioxydant phosphite du PE _{GMB}	114
V.3 Détermination des constantes cinétiques d'extraction des stabilisants	117
V.3.1 Dans le lixiviat d'ISDND	117
V.3.2 Dans l'eau distillée	120
VI. Modélisation cinétique	127
VII. Conclusions	131
VIII. Références bibliographiques	131

VI. Références bibliographiques	177
Chapitre V. Vieillessement de géomembranes en PE en bassin de stockage d'eau.....	181
I. Effet du vieillissement sur site à l'échelle moléculaire.....	183
I.1 Consommation des AO : mesure du temps d'induction à l'oxydation.....	183
I.2 Oxydation du PE : mesure de spectroscopie IRTF-ATR	184
II. Détermination des modifications microstructurales : évolution du taux de cristallinité.....	186
III. Détermination des modifications macroscopiques : évolution des propriétés mécaniques	188
IV. Conclusions	189
V. Références bibliographiques	190
Conclusion générale & perspectives.....	192
Annexes.....	196

Introduction générale

Le stockage constitue encore aujourd'hui le mode d'élimination majoritaire des déchets non dangereux en France, en Europe (à l'exception de l'Allemagne, de la Belgique, des Pays-Bas et des pays scandinaves) et dans le monde. La production de déchets non dangereux (DND) en France, croissante jusqu'en 2000, s'est stabilisée pour la première fois entre 2000 et 2002 (ADEME 2000, 2002). Toutefois, la quantité de déchets non dangereux représente encore un flux très important à gérer. Si les filières visant à la valorisation des matériaux recyclables (emballages) se sont largement développées, les installations de stockage de déchets non dangereux (ISDND) restent un maillon incontournable d'une gestion intégrée de déchets. En 2002, ces installations traitaient 51% des DND en France. Cette proportion est tombée à 48% en 2006. Malgré les propositions actées du Grenelle de l'Environnement visant à limiter les flux de déchets à destination des ISDND, le stockage des déchets continuera à jouer pour les décennies à venir un rôle central et indispensable dans la filière d'élimination des déchets. A ces installations de stockage futures, il conviendrait d'ajouter les sites actuellement en cours d'exploitation et ceux déjà fermés disposant d'étanchéité par géosynthétiques (plusieurs centaines de sites en France). Pour l'ensemble de ces sites, la minimisation des impacts constitue un enjeu économique, environnemental, sanitaire et social important.

Dans l'optique de limiter les échanges entre les déchets stockés et leur environnement, la réglementation actuelle prévoit la mise en place d'une étanchéité composite au fond et sur les talus des casiers des ISDND. Ce système d'étanchéité est formé d'une barrière de sécurité passive constituée du terrain naturel ou reconstitué et d'une barrière active formée d'une géomembrane (GMB) dans la majorité des cas en polyéthylène haute densité (PEHD) et d'une couche drainante permettant la collecte des lixiviats vers des puits de pompage. Il est à souligner qu'après la fin de l'exploitation des ISDND, il existe une obligation réglementaire (arrêté ministériel du 09/09/97 modifié) de suivi du site sur une période d'au moins trente ans. Cependant, dans la dynamique du développement durable, l'obligation de suivi ne dispense pas de se poser la question du devenir post-trentenaire de ces ouvrages.

Afin de disposer d'ISDND pérennes, il est nécessaire d'acquérir une meilleure connaissance des phénomènes impliqués dans le vieillissement et la durabilité des géomembranes en PEHD. Le faible recul (une trentaine d'années) et la nécessité d'assurer des performances pendant des durées qui dépassent largement l'expérience déjà acquise (au moins 100 ans) conduisent à connaître les phénomènes impliqués dans le vieillissement des GMB en PEHD utilisées dans les ISDND et à prédire leur durée de vie. Cette prédiction doit reposer sur une connaissance et la compréhension des mécanismes de vieillissement à l'œuvre lors du vieillissement réel des géomembranes. Bien que la quantité en oxygène soit faible en fonds d'ISDND, nous ferons l'hypothèse que l'origine de la fragilisation des géomembranes est l'oxydation de celles-ci, phénomène pouvant être accéléré en présence de lixiviat. La

dégradation oxydative de la GMB est un processus en deux temps. La première étape correspond au départ des antioxydants (AO) de la GMB et la seconde à l'oxydation du PE de la GMB, qui conduit à un phénomène de coupure des chaînes du polymère à l'origine de sa fragilisation. Ce travail de thèse a pour objectif de compléter la connaissance de ces deux étapes, en identifiant et quantifiant les mécanismes impliqués dans le vieillissement biologique et chimique des GMB en PEHD dans le contexte particulier des fonds d'ISDND. Il a pour objectif de vouloir comparer du vieillissement réel à des vieillissements accélérés en laboratoire.

Pour atteindre ces objectifs, cette étude est divisée en cinq parties :

La **première partie** présente un état de l'art sur le vieillissement des géomembranes en Polyéthylène Haute Densité dans le contexte particulier des fonds d'ISDND. Dans un premier temps, le contexte et la réglementation concernant l'utilisation des GMB en PEHD dans les ISDND sont présentés. Dans un deuxième temps, on dresse un état de l'art des mécanismes physico-chimiques et biologiques impliqués dans le vieillissement du PE dans les ISDND. Enfin, une troisième et dernière partie traite des méthodes de prédiction empiriques de durée de vie des GMB en polymères présentes dans la littérature. L'approche cinétique non empirique qui permet de prévoir la durabilité en tenant compte de l'évolution de la structure chimique du PE y est ensuite développée.

La **seconde partie** est consacrée à la présentation des différents matériaux et conditions de vieillissement (compositions chimiques et biologiques des milieux et température) auxquelles ils ont été soumis. Les différentes techniques d'analyse sont regroupées par échelle d'observation : de l'échelle moléculaire à l'échelle morphologique en passant par l'échelle macromoléculaire et microstructurale.

La **troisième partie** traite du comportement des antioxydants présents dans les films et la GMB en PE lors de leur vieillissement dans le lixiviat d'ISDND. L'influence des paramètres physico-chimiques et biologiques du lixiviat sur le départ des AO est étudiée. La détermination des cinétiques d'extraction et des constantes associées est ensuite présentée. A l'aide d'un modèle non empirique, l'évolution de la concentration en stabilisant présente dans la GMB en PE est étudiée.

La **quatrième partie** a pour objectif d'étudier selon une approche multi-échelle, les mécanismes chimiques et biologiques de dégradation qui vont conduire à la fragilisation du PE des GMB lorsqu'il est soumis aux conditions environnementales de fonds d'ISDND. L'identification des produits d'oxydation du PE, éventuels substrats pour le développement des microorganismes, est comparée à la croissance du biofilm formé à la surface du polymère.

La **cinquième partie** diagnostique l'état de dégradation de géomembranes en PE vieilles sur site selon les mécanismes illustrés aux chapitres précédents. Dans l'impossibilité d'obtenir des échantillons de GMB vieillis en fonds d'ISDND, des échantillons vieillis en bassin de stockage d'eau ont été considérés. Cette dernière partie permet de positionner les essais de vieillissement accélérés réalisés en laboratoire par rapport à un vieillissement réel sur site.

Chapitre I. Synthèse bibliographique

I.	Les géomembranes (GMB) en polyéthylène (PE)	11
I.1	Rôle et réglementation en fond d'ISDND	11
I.2	Fabrication des GMB en PE	13
I.2.1	Structure et propriétés du PE des GMB	13
I.2.2	Composition et structure des GMB en PE	14
I.2.3	Soudure des GMB en PE.....	15
I.3	Problèmes de durabilité des géomembranes : études menées	16
II.	Processus de dégradation du PE de la GMB dans les ISDND	22
II.1	Vieillissement physique.....	23
II.1.1	Fissuration sous contrainte en milieu tensio-actif	23
II.1.2	Processus de recuit	25
II.1.3	Perte des stabilisants dans le lixiviat d'ISDND	26
II.1.3.1	Mécanismes	26
II.1.3.2	Facteurs influençant la perte des antioxydants (AO)	29
II.2	Vieillissement chimique : la thermo-oxydation et ses conséquences.....	41
II.2.1	Mécanismes de la thermo-oxydation.....	43
II.2.1.1	Schéma général	43
II.2.1.2	Les produits de dégradation	46
II.2.1.3	Evolution de la masse moléculaire (échelle macromoléculaire).....	47
II.2.1.4	Evolution de la cristallinité (échelle microstructurale)	48
II.2.1.5	Fragilisation induite par l'oxydation à l'échelle macroscopique	48
II.3	Biodégradation du PE	49
II.3.1	Acteurs et facteurs de la biodégradation	49
II.3.1.1	Composition chimique	49
II.3.1.2	Masse moléculaire.....	50
II.3.1.3	Morphologies et hétérogénéités	51
II.3.1.4	Consommation des adjuvants extraits.....	51
II.3.1.5	Formation d'un biofilm	52

III. Les méthodes de prédiction de durée de vie	53
III.1 Approche « classique » de la durée de vie des géomembranes en PE.....	53
III.2 Construction d'un modèle non-empirique	56
III.3 Modélisation cinétique : cas du PE pur	57
III.4 Prise en compte de la stabilisation.....	61
III.4.1 Décomposeurs d'hydroperoxydes	62
III.4.2 Capteurs de radicaux	62
III.4.3 Perte physique des AO dans le lixiviat.....	63
III.5 Prise en compte de la cinétique de formation du biofilm	63
IV. Conclusion et stratégie d'étude	64
V. Références bibliographiques	65

Nous allons au cours de ce premier chapitre établir une synthèse bibliographique sur la durabilité des géomembranes en PEHD utilisées comme système d'étanchéité dans les fonds d'ISDND.

La première partie présentera le contexte réglementaire concernant l'utilisation des GMB dans les ISDND, leur processus de synthèse et mise en œuvre ainsi que l'état de l'art relatif aux études réalisées sur la durabilité de ces matériaux.

La deuxième partie sera consacrée aux problèmes de vieillissements physico-chimiques et biologiques du PE. Après avoir rappelé les différents agresseurs environnementaux des ISDND susceptibles d'induire la dégradation de ce matériau, une description approfondie des mécanismes physico-chimiques et biologiques impliqués dans le vieillissement du PE sera présentée.

Enfin une troisième partie présentera une synthèse des méthodes utilisées pour prédire la durée de vie des GMB. Les limites des méthodes « traditionnelles » (empiriques) seront discutées.

Cette synthèse bibliographique nous permettra d'établir la stratégie d'étude utilisée pour modéliser de façon non empirique la prédiction de la fragilisation de la GMB en PEHD.

I. Les géomembranes (GMB) en polyéthylène (PE)

I.1 Rôle et réglementation en fond d'ISDND

Afin de minimiser les risques environnementaux et sanitaires qu'une ISDND peut engendrer, la réglementation impose l'utilisation d'une barrière d'étanchéité en fond de site dans le but de limiter le transfert des lixiviats vers les sols (arrêté du 09/09/97 et directive européenne 1999/31/CE). Cette étanchéité est assurée par une structure multicouche (Figure I-1). Une barrière de sécurité active, constituée d'une géomembrane surmontée d'une couche de drainage, assure à la fois l'étanchéité et le drainage des lixiviats. Cette dernière est associée à une barrière de sécurité passive qui doit présenter, de haut en bas, une première couche de perméabilité inférieure à $1 \times 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$ sur au moins 1 mètre et une seconde couche d'une perméabilité inférieure à $1 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ sur au moins 5 mètres (Prud'hommes 1998). Lorsque la barrière géologique ne répond pas naturellement aux conditions précitées, le recours à une solution d'équivalence peut être envisagé. C'est dans ce cadre qu'un géotextile bentonitique peut être placé sous la géomembrane en renforcement de la barrière passive (Touze-Foltz et al., 2008).

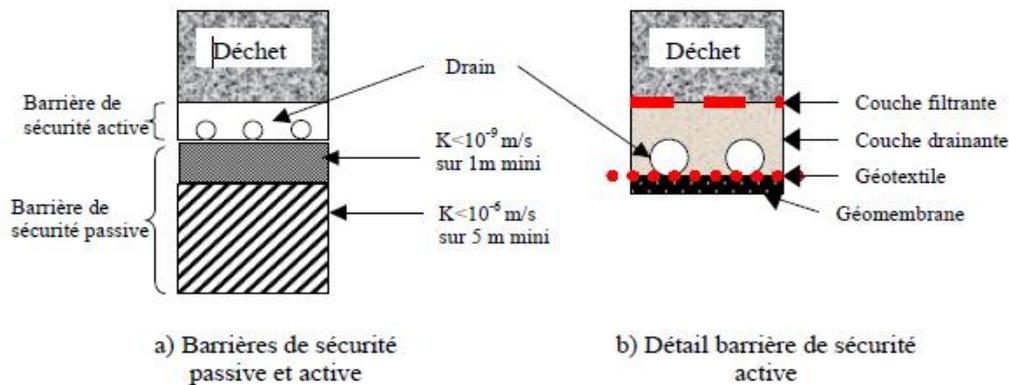


Figure I-1 : Aménagement d'un fond d'ISDND (Barral, 2008)

Ainsi, pour assurer les fonctions requises, une alvéole de stockage doit comprendre, du bas vers le haut (Figure I-2) :

- Un fond de forme servant de support au système de drainage et aménagé de manière à posséder au moins un point bas ;
- Un dispositif d'étanchéité servant à empêcher les infiltrations dans la barrière passive tout en obligeant les eaux à se diriger et s'évacuer dans le réseau de drainage ;
- Une structure de protection de l'étanchéité ;
- Une couche drainante contenant des drains collecteurs afin d'évacuer les lixiviats vers le point de collecte (point bas du réseau).

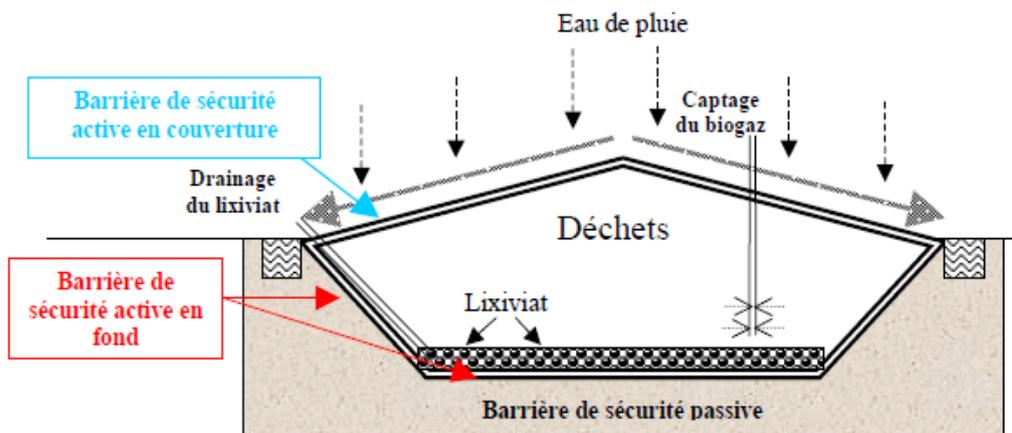


Figure I-2: Alvéole d'ISDND (Barral, 2008)

L'installation doit également comporter un ou plusieurs bassins de récupération des lixiviats, composés des mêmes géomembranes que celles présentes en fond d'ISDND. Ces bassins sont dimensionnés pour recevoir toute la quantité des lixiviats avant traitement par décantation, où les particules sont séparées des boues. Les lixiviats ne doivent être rejetés dans le milieu naturel qu'après traitement et sous réserve que leur composition respecte les valeurs réglementaires de rejets.

I.2 Fabrication des GMB en PE

Les géomembranes se présentent sous forme de feuilles d'épaisseurs comprises entre 1 et 5 mm suivant le matériau utilisé. Elles sont définies selon la norme NFP 84-500 « comme un produit adapté au génie civil, mince, souple, continu, étanche aux liquides même sous sollicitations en service ». Ni les produits de faible épaisseur (<1 mm), ni les produits dont l'étanchéité est assurée uniquement par un matériau argileux, ne sont considérés comme géomembrane. Les géomembranes sont fabriquées en grande largeur, d'un seul tenant, par extrusion-soufflage. Le produit est chauffé et calandré entre deux ou plusieurs cylindres jusqu'à former une feuille continue. Au sortir de la calandre, la feuille est stockée sous forme de rouleaux de 4 à 5m de largeur. Lors de sa mise en œuvre, le polymère est chauffé à une température comprise entre 140°C et 170°C (Wyart, 2007), soumis à des contraintes mécaniques au dessus de sa température de fusion, puis refroidi. Les chaînes macromoléculaires sont déformées, puis figées par le processus de cristallisation dans cet état lors du refroidissement. On a alors à faire à un processus de post cristallisation : le pseudo équilibre entre phase amorphe et phase cristalline n'étant pas atteint, le taux de cristallinité pourra alors augmenter au cours du vieillissement.

I.2.1 Structure et propriétés du PE des GMB

Le polyéthylène (Figure I-3) haute densité est issu de la polymérisation du monomère éthylène, selon un procédé à basse pression (<50 bars) de type Ziegler-Natta. Il est constitué de macromolécules de masses moléculaires moyennes en poids (M_w) extrêmement grandes, typiquement plusieurs centaines de milliers de $g \cdot mol^{-1}$. La longueur des chaînes est généralement comprise entre 2000 et 50 000 unités monomères.

Le polyéthylène basse densité est obtenu par polymérisation radicalaire à haute pression (>1000 bars) de l'éthylène, en autoclave ou dans un réacteur tubulaire.



Figure I-3: Polyéthylène

La présence de comonomères tel le butène, l'hexène ou l'octène, gêne le processus de réorganisation des chaînes conduisant à la formation des lamelles cristallines. L'introduction de ces branchements courts sur une chaîne carbonée abaisse la masse volumique du polyéthylène en réduisant sa cristallinité. On parle alors de PEBDL (Polyéthylène Basse Densité Linéaire). Conventionnellement, le polyéthylène est classé selon trois groupes de densité, comme le montre le tableau I-1 suivant :

Tableau I-1: Classification du polyéthylène

Densité de la résine (g.cm ⁻³)	Type de PE selon ASTM D883	Type de PE selon ASTM D1248
0,910-0,925	Basse densité	Faible densité (Type I)
0,919-0,925	Basse densité linéaire (copolymère)	
0,926-0,940	Moyenne densité	Moyenne densité (Type II)
0,926-0,940	Moyenne densité linéaire (copolymère)	
0,941-0,960	Haute Densité	Haute densité (Type III)
0,961 et plus		Haute densité (Type IV)

Le PE est un polymère semi cristallin composé de parties cristallines dans lesquelles les chaînes se replient sur elles-mêmes pour former des segments réguliers qui s'empilent selon un réseau cristallin pour former des cristallites, et de parties amorphes qui séparent les lamelles cristallines et dans lesquelles se trouvent des boucles de repliements, des bouts de chaînes, des enchevêtrements ainsi que des molécules liens. L'organisation et la régularité des chaînes macromoléculaires dans la zone cristalline impliquent une exclusion de tout agent étranger au PE (agents stabilisants...). Un polymère semi cristallin est défini par son taux de cristallinité : fraction massique du polymère engagé dans les cristaux.

A température ambiante, le PE se trouve au-dessus de sa température de transition vitreuse (-110°C). La phase amorphe est caoutchoutique et influence le comportement mécanique. Les propriétés mécaniques sont également dépendantes du taux de cristallinité et de la masse moléculaire. Ainsi, une augmentation de la cristallinité provoque une diminution de la ductilité et de la résistance à l'impact. Le Tableau I-2 présente les propriétés mécaniques de ces différents polyéthylènes.

Tableau I-2: Propriétés mécaniques des différents polyéthylènes (Hert, 1982)

Propriétés	PEhd	PEbd		PEbdl	
		Film	Plaquette	Film	Plaquette
Contrainte au seuil d'écoulement - traction - (MPa)	25-30	8-15.5 / 7-10		9-20 / 10-20	
Résistance rupture (MPa)	30 - 35	9-23 / 8-10		20-30 / 10-13	
Allongement rupture %	500-1100	150-1100 / 300-800		600-1200 / 500-700	
Module d'élasticité en traction (MPa)	800-1100	200-500 / 190-280		200-600 / 210-550	
Dureté shore D	66	40-47 / 40-47		46-63 / 46-63	

I.2.2 Composition et structure des GMB en PE

Les GMB peuvent être constituées de différents types de polymères tels que des thermoplastiques, des élastomères ou des alliages élastomères-thermoplastiques. Les résines

thermoplastiques les plus courantes sont le polyéthylène haut densité (PEHD), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polyéthylène basse densité (PEBD).

Les GMB en PE sont les plus utilisées dans les ISDND, du fait de leur grande inertie chimique et biologique. Bien que la dénomination utilisée par l'ASQUAL¹ et le Comité Français des Géosynthétiques (CFG) concernant les géomembranes utilisées dans les ISDND est « géomembranes en PEHD », il s'agit en fait en général de géomembranes composées d'une matrice de copolymères éthylène-octène qui correspondent à du polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) (Müller & Jakob, 2003). La présence du noir de carbone leur permet d'appartenir à la gamme de densité des PEHD. Afin d'augmenter la résistance des GMB aux attaques thermiques et aux UV, des additifs tels que des agents antioxydants et le noir de carbone sont introduits lors de la production. Une GMB en PEHD est constituée en moyenne de 97% de PE, de 2,5% de noir de carbone et de 0,5% d'AO (Hsuan & Koerner, 1995 ; Rowe & Sangam, 2002). Ces additifs sont inclus dans la matrice lors du processus de fabrication. Ils ne sont pas liés chimiquement à la matrice mais sont dispersés dans le polymère. Les épaisseurs et densités moyennes des géomembranes en PE sont respectivement comprises entre 1,5-2,5 mm et 0,941-0,959 g/cm³.

1.2.3 Soudure des GMB en PE

Etant donné la superficie de la plupart des ouvrages, des raccords entre les de GMB sont indispensables. Les soudures apportent des contraintes supplémentaires à la bonne mise en œuvre du dispositif d'étanchéité. En effet, le moindre défaut dans une soudure ou la moindre perforation dans la GMB entraîne d'importantes répercussions sur la qualité de l'ouvrage. Les soudures sont réalisées selon un processus à l'air chaud ou à coin chauffant pour les matériaux tel que le PE, elles ne nécessitent pas d'apport de matière. On peut obtenir soit une mono soudure, soit une double soudure avec canal central (Figure I-4). La présence d'un canal central permet de contrôler l'intégrité, la continuité et l'étanchéité des soudures par thermographie infrarouge ou par l'essai destructif de pelage et la mise en pression du canal central (Cannard et al., 2011).

Même si les défauts de soudure liés à la mise en œuvre peuvent être détectés lors de vérifications, les soudures demandent une attention particulière. En effet, quelque soit le type de soudure effectuée, les zones soudées peuvent ensuite céder sous l'action de force de traction (Haxo et al., 1990).

¹ ASQUAL : Association qualité sans but lucratif, créée par des Centres Techniques auxquels se sont joints le Comité Français des Géosynthétiques (CFG) et le Comité Français des Agrotextiles.

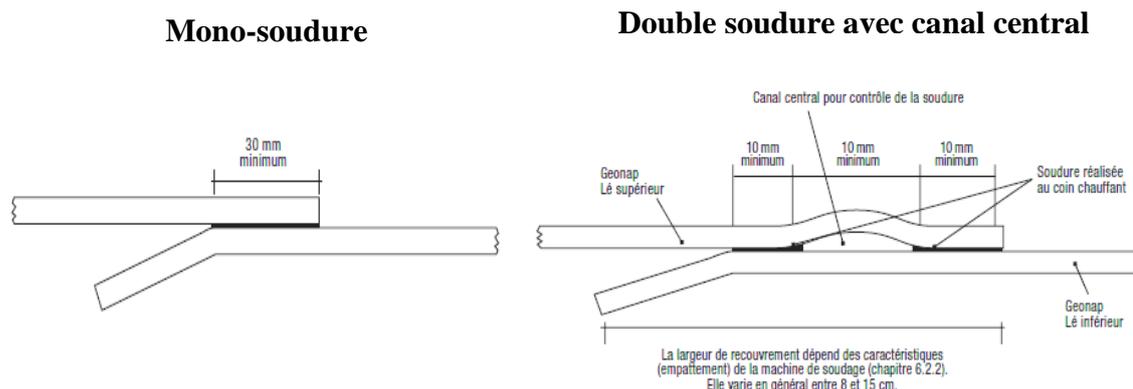


Figure I-4: Soudures de géomembrane (Guide de pose géomembranes Siplast, 2005)

I.3 Problèmes de durabilité des géomembranes : études menées

L'utilisation des géomembranes en PEHD comme couche d'étanchéité des cellules de confinement des déchets remonte aux années 1980. Depuis, de nombreux prélèvements sur sites et plusieurs études de vieillissement en laboratoire ont été réalisées pour estimer la durée de vie de l'étanchéité des géomembranes. Afin d'accélérer le vieillissement, la majorité des études de vieillissement sont des essais d'immersion en milieux agressifs différents des milieux du site. Rappelons cependant que des retours d'expériences d'échantillons prélevés sur site restent tout à fait indispensables pour bien comprendre les mécanismes de vieillissement impliqués et ainsi corrélés ceux observés sur site à ceux obtenus en vieillissement accéléré en laboratoire. Les études réalisées sur des échantillons de géomembranes recueillis depuis 45 ans dans des cellules de confinement, des bassins d'entreposage, des barrages et des canaux (Tableau I-3) ainsi que certains résultats de vieillissement en laboratoire (Tableau I-4) sont regroupés dans les deux tableaux suivants :

Tableau I-3: Vieillissements en laboratoire de géomembranes en PEHD

Temps de vieillissement	Site	Tests et analyses	Observations	Références
7 ans	Bassin de recuperation de lixiviat: géomembranes sur la pente (exposées à l'air) et en fond de site (continuellement recouvertes de lixiviat)	Analyses macroscopiques Analyses microscopiques : - Indice de fluidité - OIT - Traction - Fissuration sous contrainte	- Pas de changements macroscopiques détectables quelque soit la position de la géomembrane. - Variation mineure des propriétés microscopiques - Pas de changement considérable de la structure interne des échantillons dus à l'exposition extérieure. - Pas de fissuration sous contrainte mesurée - Pas de variation des propriétés de rétention hydraulique	Hsuan et al., 1991 Effects of outdoor exposure on a high density polyethylene
10 ans maximum	ISDSN en fonctionnement	- Traction - Dureté - Absorption d'eau	Pas de changements des propriétés chimiques et mécaniques observés au bout de 8 et 10 ans	Düllmann & Eiseile, 1993 The analysis of various landfill liners after 10 years exposure to leachate
7 ans	ISD déchets industriels, géomembranes en haut, pentes et fond de sites	- Traction	- Légère augmentation de la limite d'élasticité - Diminution des contraintes à la rupture et de la déformation - Vieillessement des échantillons en fond de site légèrement plus avancé que ceux situés sur les flancs et en couverture	Rollin et al., 1994 Performance changes in aged in-situ HDPE geomembranes
30 ans maximum	Plusieurs ISD	- Densité - Absorption - Traction - Test d'impact (résistance aux chocs)	-Pas de variation de densité ni d'absorption de l'eau, matière extractible contenue par l'eau - Réduction de 50% à la résistance au test d'impact pour échantillons vieillis 30 ans, faible réduction pour échantillons vieillis 15,5 ans - Rigidification avec une diminution de l'élongation	Brady et al., 1994 Thirty year ageing of plastics
8 ans	Fond d'ISDND Dont une	- Traction - Indice de fluidité	- Pas de variations des propriétés physiques et mécaniques observées après 8 ans	Eith & Koerner, 1997 Assessment of HDPE geomembrane

	géomembrane exposée continuellement au lixiviat	- OIT - Densité	- OIT légèrement plus faible pour la géomembrane au contact permanent du lixiviat	performance in a municipal solid waste landfill double liner system after eight years of service
14 ans	Bassin de récupération de lixiviat géomembranes sur la pente (exposées à l'air) et en fond de site (continuellement recouvertes de lixiviat)	- OIT - Traction - Fissuration sous contrainte - Indice de fluidité	- Très faibles OIT des géomembranes exposées à l'air, accompagné d'une diminution des propriétés de rupture en traction et de la résistance à la fissuration sous contrainte - Diminution de l'allongement et de la fissuration sous contrainte - Trous et fissuration - Perte des AO moins rapide pour GM en fonds de sites que celles exposées à l'air	Rowe et al., 1998 Evaluation of composite (geomembrane/clay) liner for a lagoon after 14 years of use
14 ans	ISDND	- Perméation par tests de diffusion et d'absorption	- Diminution de la diffusion des composés organiques du lixiviat dans la GM âgée de 14 ans attribuée à une augmentation du taux de cristallinité	Rowe et al. , 2003 Evaluation of HDPE geomembrane after 14 years as a leachate lagoon liner

Tableau I-4: Vieillissements en laboratoire de géomembranes en PEHD

Temps de vieillissement	Milieu d'incubation	Température	Tests et analyses	Observations	Référence
e = 2,0 mm 50 mois à 23°C 36 mois à 50°C	Lixiviat de déchets d'ISD non compactés Lixiviat de déchets d'ISD compactés Eau distillée	23°C 50°C	-Traction (uniaxiale et biaxiale) - IRTF (mesure perte AO)	- A 20°C : pas de changements ni des propriétés mécaniques, ni en IRTF - A 50 °C : légère perte des AO de type ester	Duquennoi et al., 1995 Laboratory ageing of geomembranes in landfill leachates
e = 2,0 mm e = 1,5 mm 2 ans	Lixiviat d'ISD ménagers	23°C 40°C	Pressions constantes de 5, 8% dans un cas et entre 7 et 8% dans le second cas	Pas de modifications physico chimiques	Surmann et al., 1995 Geomembrane liner performance and long term durability
Soudées et non soudées 8 mois	Lixiviat synthétique, sous contrainte mécanique	23°C 60°C	- Densité - Module de relaxation - Fissuration sous contrainte - Traction - ATD (cristallisation, OIT) - Indice de fluidité - IRTF	- Pénétration des solvants = gonflement de la GMB => perte des AO, une tendance à la plastification par lubrification des chaînes dans la zone amorphe - Pas de modification de la structure moléculaire	Maisonneuve et al., 1997 et 1998 Accelerated aging tests for geomembranes used in landfills Assessing the long term behaviour of geomembranes in multi-factor environments

e = 2,0 mm 16 semaines	Lixiviats synthétiques	50°C 70°C	<ul style="list-style-type: none"> - Absorption - Dimensions - Traction - Thermogravimétrie - Transmission de vapeur d'eau - Dureté 	<ul style="list-style-type: none"> - Gain de masse de 1% - Variation mécanique : tendance à la rigidification - Thermo dégradation à plus basse température 	<p style="text-align: center;">Carraro et al., 1997</p> <p style="text-align: center;">Behaviour of geomembranes in presence of synthetic landfill leachate</p>
e = 2,0 mm 33 mois	Lixiviats synthétiques d'ISDND	22°C 40°C 55°C 70°C 85°C	<ul style="list-style-type: none"> - OIT 	<p style="text-align: center;">Les constituants du lixiviat facilitent l'élimination des antioxydants de la géomembrane</p>	<p style="text-align: center;">Sangam & Rowe, 2002</p> <p style="text-align: center;">Effects of exposure conditions on the depletion of antioxidants from high-density polyethylene geomembranes</p>
e = 1,5 mm 33 mois	4 lixiviats synthétiques (LS) de compositions différentes: variation des quantités en acides gras volatils, nutriments inorganiques, traces de métaux en solution et surfactants	22°C 40°C 55°C 70°C 85°C	<ul style="list-style-type: none"> - OIT - Taux de cristallinité - Indice de fluidité - Traction 	<ul style="list-style-type: none"> - Faibles différences entre les énergies d'activation des 4 LS : 62,5 et 64,0 kJ/mol => mécanismes de perte des AO similaires. - Pas de variations du taux de cristallinité, de l'indice de fluidité, des propriétés en traction quelque soit le LS. - Perte la plus rapide des AO pour le LS contenant uniquement métaux à l'état de trace et surfactant - Perte des AO plus rapide dans un milieu relativement basique ou acide que dans un milieu neutre 	<p style="text-align: center;">Rowe et al., 2008</p> <p style="text-align: center;">Leachate chemical composition effects on OIT depletion in an HDPE geomembrane</p>

<p>e = 2,0 mm 4 mois</p>	<p>Lixiviat d'ISDND</p>	<p>50°C</p>	<ul style="list-style-type: none"> - ATR - pH - Taux de cristallinité - Indice de fluidité - Absorption/desorption - Dureté - Traction 	<ul style="list-style-type: none"> - Augmentation du pH - Légère augmentation de l'indice de fluidité - Pas de variation du taux de cristallinité, ni en ATR - Perte de masse de 0.7% à 1 mois (extraction des additifs) - Perte de 10% de la résistance en traction après 3 mois 	<p>Pandazakos et al., 2009</p> <p>A 4-month Accelerated aging study of geomembranes exposed to landfill leachate</p>
------------------------------	-------------------------	-------------	---	--	--

Les résultats présentés dans la littérature montrent que les géomembranes en PEHD recueillies dans les alvéoles de casiers d'ISDND et celles vieilles en laboratoire, ont conservé leurs propriétés et leur fonctionnalité durant ces courtes périodes de temps. Néanmoins, à l'échelle de temps du génie civil, à savoir plus d'une centaine d'années, l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques peut devenir significative. Or le faible recul que nous avons sur l'utilisation des géomembranes dans les ISDND, le faible retour de terrain et les longues durées d'essais en laboratoire, nécessitent de disposer d'un modèle fiable de simulation de prédiction de la durée de vie.

II. Processus de dégradation du PE de la GMB dans les ISDND

On appelle vieillissement, tout phénomène d'évolution lente et irréversible de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques ou bien de leurs effets combinés (Verdu, 1984). Plusieurs types de vieillissement affectent les polymères : le vieillissement chimique, physique et biologique. Dans la pratique, les différents vieillissements se superposent et les trois phénomènes interfèrent.

Dans les ISDND, parallèlement aux sollicitations mécaniques, les géomembranes peuvent simultanément subir des phénomènes de thermodégradation (en présence ou non d'oxygène) et de biodégradation, dus au contact permanent avec le lixiviat de déchets. Les lixiviats sont le résultat de la percolation, à travers les déchets, d'eau qui se charge bactériologiquement et chimiquement. La composition des lixiviats dépend fondamentalement de l'âge de l'ISDND et donc de la phase de dégradation du déchet (Christensen & Kjeldsen, 1989). Un lixiviat jeune, âgé de moins de 5 ans se situe dans les premières phases de dégradation (hydrolyse, acidogénèse). Il se caractérise par une charge organique élevée biodégradable constituée principalement d'acides gras volatils (AGV). Ces lixiviats peuvent être chargés en métaux lourds (jusqu'à 2 g.l⁻¹). Un lixiviat âgé entre 5 et 10 ans, nommé intermédiaire, correspondrait à la mise en place des phases acétogènes, méthanogènes. Il présente une charge organique un peu moindre avec une biodégradabilité assez faible. De ce fait, le pH est voisin de la neutralité. Enfin, un lixiviat dit stabilisé, âgé de plus de 10 ans appartiendrait aux phases de fin de dégradation (méthanogène et maturation). Il se caractérise par une faible charge organique, principalement des composés fulviques (composés acides solubles dans l'eau sous toutes conditions de pH) et humiques (fraction des substances humiques non solubles dans l'eau à pH acides) de hauts poids moléculaires.

Les différents types d'agression que peuvent subir les géomembranes en PEHD en conditions d'usage sont résumés sur la Figure I-5:

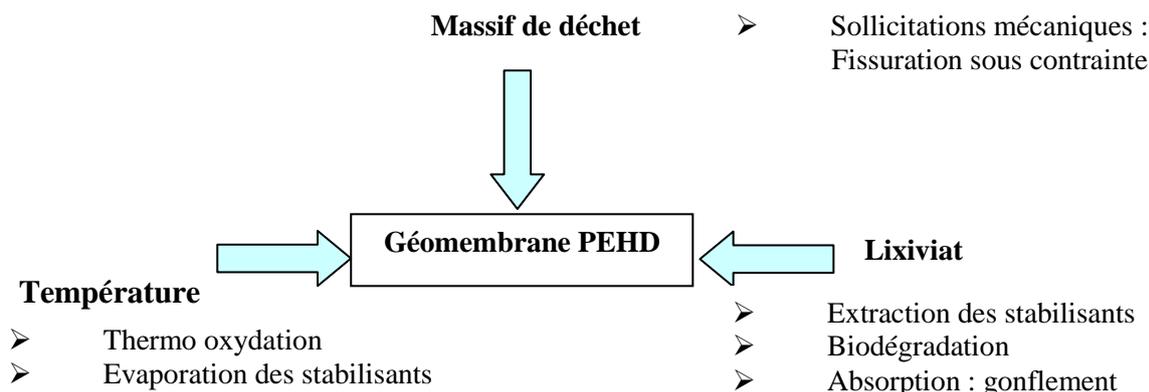


Figure I-5 : Schéma récapitulatif des différents agresseurs responsables de la dégradation des géomembranes en PEHD dans les fonds d'ISDND

II.1 Vieillessement physique

II.1.1 Fissuration sous contrainte en milieu tensio-actif

Une des causes importantes de fragilisation des géomembranes en PEHD est leur sensibilité au phénomène de fissuration sous contrainte (stress cracking). Selon la norme ASTM D883, le stress cracking correspond à une rupture interne ou externe du plastique causée par des contraintes de tractions inférieures à sa résistance mécanique à court terme. En effet, les deux conditions nécessaires pour le provoquer (contraintes mécaniques et liquide) correspondent à la situation courante des ISDND où les lixiviats contiennent des tensio-actifs (détergents, savons...).

On distingue deux types de fissuration sous contrainte (Lustiger, 1985):

- A faible contrainte, où la rupture est de type fragile dans la zone amorphe : les molécules liens ne sont pas tendues. A plus long terme, ces dernières se relaxent et causent la rupture de type fragile dans la zone amorphe interlamellaire (Figure I-6) ;
- A forte contrainte, où la rupture est de type ductile. Les liaisons secondaires dans la phase amorphe se tendent et ne reprennent qu'une partie de l'effort et la zone cristalline se détend. Lorsque les contraintes exercées deviennent trop fortes, les macromolécules de la phase cristalline se séparent en petits segments (Figure I-7).

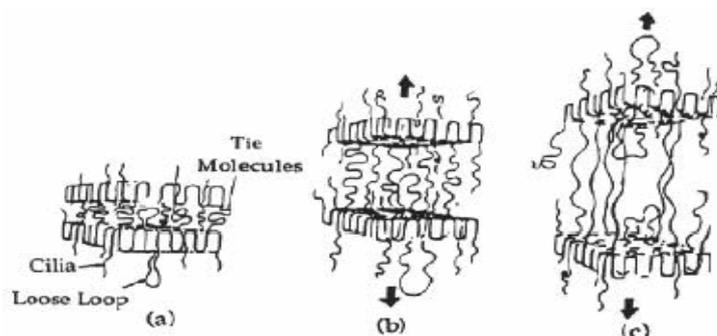


Figure I-6 : Fissuration sous faible contrainte à l'échelle moléculaire à l'origine d'une rupture de type fragile (Lustiger, 1985)

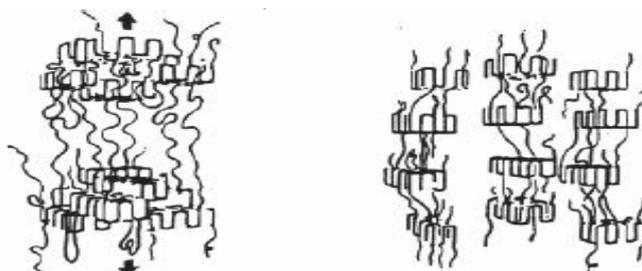


Figure I-7 : Fissuration sous haute contrainte à l'échelle moléculaire à l'origine d'une rupture de type ductile (Lustiger, 1985)

Des mesures de temps d'induction à l'oxydation ont été réalisées sur des géomembranes en PEHD vieilles dans une solution à 10% d'un agent tensio-actif (monylphenoxy(éthylèneoxy)éthanol) porté à la température de 50°C (Rigo et al., 1995). Les résultats obtenus semblent révéler que des éprouvettes qui manifestent des ruptures par stress-cracking présentent une oxydation globale alors que des éprouvettes qui se ruinent de façon ductile ont subi une oxydation locale uniquement. Toutefois, les auteurs soulignent que ces conclusions nécessitent confirmation par des essais complémentaires.

D'après Rowe & Sangam (2002), cette sensibilité serait due à la haute cristallinité du PEHD. La densité des molécules liens et la résistance à la fissuration sous contrainte augmente avec la masse moléculaire, et est influencée à la fois par le degré de cristallinité et par la taille des cristaux. Les branchements courts sur les longues chaînes carbonées sont également un paramètre influant sur la résistance au stress cracking. Leur présence empêche la cristallisation par une diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines et une augmentation de la résistance au désenchevêtrement des molécules liens. Pour ces raisons, la présence de copolymères de types alcènes est particulièrement efficace pour améliorer la résistance à la fissuration sous contrainte des GMB en PEHD.

Rowe & Sangam (2002) ajoutent que les craquelures sont initiées au niveau des zones de défaut (rayures de surface, rainures de meulage) par l'absorption de liquides ou vapeurs polaires induisant des contraintes internes au niveau des molécules liens. La présence de tensioactif augmente ce phénomène en participant au développement de forces de tension superficielle à l'interface polymère-liquide. Le tensioactif est absorbé dans les vides des

sphérolites générant une contrainte interne sur les molécules liens ; les réarrangements moléculaires en résultant produisent des changements dans les deux phases (Frayer et al., 1977). Hsuan (2000) et Peggs et al. (2002) ajoutent que la mise en tension du matériau dans le lixiviat augmente la surface de contact entre les milieux, favorisant ainsi la migration vers l'extérieur des antioxydants pendant que des contaminants du lixiviat pénètrent dans le matériau.

Le phénomène chimique de dégradation oxydatif fragilise les GMB en PEHD en les rendant plus sensibles au phénomène de stress cracking.

II.1.2 Processus de recuit

Au cours du vieillissement de GMB dans du lixiviat synthétique à 85°C et 70°C, des phénomènes de post-cristallisation générés par le recuit du PE ont été mis en évidence par Rowe et al. (2010). L'effet d'un recuit, et notamment la température du recuit, a un rôle important sur la morphologie. Le mécanisme du processus de recuit ne semble pas être clairement défini. Cependant, deux hypothèses ont été formulées par Schultz (1984) pour expliquer ce phénomène:

- L'augmentation de la température favoriserait la mobilité des macromolécules dans la phase amorphe. Ce degré de liberté supplémentaire pourrait permettre à certaines chaînes situées au voisinage de la phase cristalline d'adopter une conformation plus stable en cristallisant à la surface des lamelles préexistantes (Figure I-8) ;
- L'augmentation de la température favoriserait la mobilité des macromolécules dans la phase amorphe et permettrait le développement de nouvelles lamelles (lamelles secondaires) entre les lamelles préexistantes (lamelles primaires). L'amorçage de ce phénomène pourrait se produire par germination au contact de défauts ou par coalescence des lamelles les plus fines, c'est-à-dire des cristallites ayant un point de fusion plus bas que la température d'exposition (Figure I-9).

Les travaux effectués par Tireau (2011) mettent en évidence une augmentation du taux de cristallinité au cours des 120 premières heures de vieillissement de films de PEHD à 100°C dans l'air, due à une prédominance du phénomène de recuit. Il suppose ensuite que le phénomène de recuit serait limité à cause des enchevêtrements qui limiteraient le réarrangement de la phase amorphe. S'en suivrait enfin une dernière étape au cours de laquelle la présence des coupures de chaînes permettrait à des macro-segments de migrer à la surface des lamelles cristallines et d'augmenter ainsi la largeur de ces dernières par chimicristallisation, processus expliqué plus loin dans le paragraphe II.2.1.4.

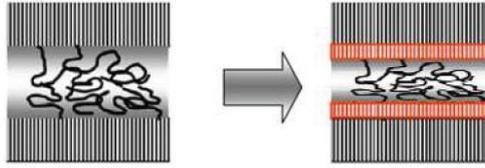


Figure I-8: Schématisation du processus de recuit selon un réarrangement de la phase amorphe à la surface des lamelles cristallines (Schultz, 1984)

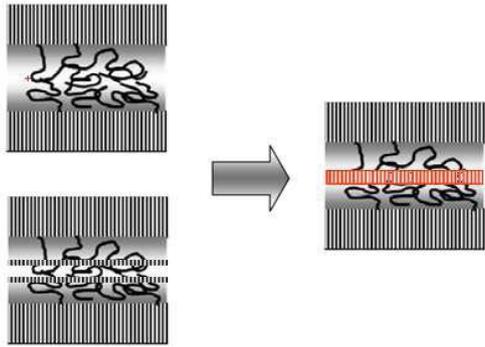


Figure I-9 : Schématisation du processus de recuit selon un réarrangement une germination à partir d'un défaut ou coalescence des lamelles cristallines les plus fines (Schultz, 1984)

II.1.3 Perte des stabilisants dans le lixiviat d'ISDND

Le lixiviat d'ISDND qui est au contact permanent de la géomembrane, est susceptible de favoriser un processus de perte des stabilisants initialement présents dans la géomembrane (Rowe & Sangam, 2002). La principale conséquence de ce processus est de diminuer la concentration en stabilisants dans le polymère et donc de « dé-protéger » le polyéthylène de la dégradation oxydante.

II.1.3.1 Mécanismes

Rowe et son équipe (2009) déterminent la durée de vie des GMB par la mesure du temps de perte des antioxydants du matériau. D'après ces derniers et Hsuan & Koerner (1998), le processus de perte peut se décomposer en deux étapes : une première correspondant à la diffusion du stabilisant vers l'extrême surface de la géomembrane (dans la direction du gradient de concentration), la seconde correspondant au passage du stabilisant de l'extrême surface vers le lixiviat (Figure I-10).

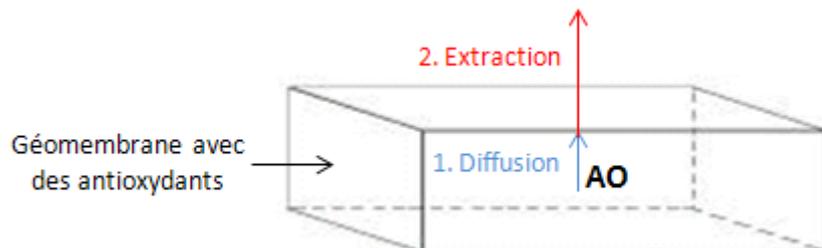


Figure I-10: Schématisation de la perte physique des antioxydants de la géomembrane

La perte des stabilisants lors de la deuxième étape se fait selon un processus d'extraction lorsque le polymère est dans un milieu liquide (le lixiviat) et selon un processus d'évaporation lorsque le polymère est dans un milieu gazeux (air par exemple). Concernant le phénomène d'extraction, c'est la solubilité du stabilisant dans le lixiviat qui va contrôler la cinétique.

En conséquence, la cinétique de perte physique des stabilisants est contrôlée par la cinétique de diffusion de la molécule dans le polymère du cœur vers la surface et par la cinétique d'extraction vers le lixiviat. Une première modélisation de la compétition entre ces deux processus dans le cas des stabilisants présents dans les polymères a été proposée par Calvert & Billingham (1979). Dans le cas du vieillissement des GMB dans les ISDND, ce n'est qu'à partir de l'étude réalisée par Rimal & Rowe (2009) que les phénomènes de diffusion ont été considérés. En effet, toutes les études antérieures concernant la durabilité des GMB ont été réalisées selon un modèle cinétique de perte du premier ordre de type Arrhénien des temps d'induction à l'oxydation (TIO) (Hsuan & Koerner, 1998 ; Sangam & Rowe, 2002 ; Gulec et al., 2004 ; Rimal et al., 2004 ; Rowe & Rimal, 2008). La quantité de perte des AO est définie par l'Equation I-1 d'Arrhénien suivante :

$$TIO = TIO_0 \times \exp(-St) \quad (\text{Equation I-1})$$

Avec

$$S = S_0 \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Equation I-2})$$

$$\ln(S) = \ln(S_0) + \left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{Equation I-3})$$

Où TIO_0 correspond au temps d'induction à l'oxydation initial (min), S_0 à un facteur pré-exponentiel (min^{-1}) et E_a à l'énergie d'activation (kJ.mol^{-1}), R est la constante universelle des gaz parfaits ($8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température (K).

A partir de 2009, Rimal & Rowe ont ensuite que la vitesse de perte des AO dépend des deux paramètres suivants:

- (a) du coefficient de partition (Equation I-4) de l'AO entre la GMB et le lixiviat environnant ;
- (b) de la vitesse de diffusion de l'AO du cœur vers la surface de la GMB.

Lorsque les AO des GMB sont placés dans des fluides, ils vont être libérés jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint. La concentration de l'AO dans la GMB est reliée à celle de l'AO dans le fluide, par la relation de Henry suivante :

$$[AO]_{GMB} = [AO]_{Fluide} \cdot S_{GF} \quad (\text{Equation I-4})$$

Où S_{GF} correspond au coefficient de partition de l'AO entre la GMB et le fluide

Une relation linéaire entre le temps d'induction à l'oxydation et la concentration en AO pour des échantillons de PE stabilisés entre 0 et 0,3% en masse a été établie par Viebke & Gedde (1997). En se basant sur ce résultat, Rimal & Rowe (2009) supposent que la mesure de TIO à différentes échéances temporelles est représentative de la masse d'AO présents dans la GMB.

Aux faibles concentrations (typiquement celles où la miscibilité est totale), le phénomène de diffusion des AO au sein de la GMB est régi par la première loi de Fick (Equation I-5). La densité de flux diffusionnel est proportionnelle au gradient de concentration de l'AO dans la GMB et à son coefficient de diffusion:

$$f = -D_{GMB} \cdot \frac{\partial c_{GMB}}{\partial x} \quad (\text{Equation I-5})$$

Où f correspond à la densité de flux diffusionnel par unité de surface de la GMB ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ; D_{GMB} le coefficient de diffusion au sein de la GMB ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), c_{GMB} est la concentration de l'espèce diffusante dans la GMB ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) et x une coordonnée spatiale (m)

En régime non permanent, la conservation des masses entraîne la seconde loi de Fick suivante :

$$\frac{\partial c_{GMB}}{\partial t} = D_{GMB} \cdot \frac{\partial^2 c_{GMB}}{\partial x^2} \quad (\text{Equation I-6})$$

La résolution de cette équation est obtenue à l'aide des conditions initiales et aux limites et en considérant que le coefficient de diffusion D , propre à chaque espèce obéit à la loi d'Arrhénius suivante :

$$D_{GMB}(t) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (\text{Equation I-7})$$

Où E_D correspond à l'énergie d'activation de la diffusion (kJ.mol^{-1}) et D_0 est un facteur pré-exponentiel (constante indépendant de la température, $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

La comparaison des deux modélisations donne les résultats suivants :

- Pour les deux GMB d'épaisseurs 1,5 mm et 2 mm vieilles à 55°C, 70°C et 85°C dans des temps suffisamment longs de telle sorte à éliminer totalement les AO initialement présents, les temps de perte mesurés par les deux modèles sont similaires ;
- Pour les vieillissements à température ambiante, où les variations de TIO sont faibles sur la période d'étude considérée, une différence significative entre les deux modélisations est mise en évidence par les auteurs.

L'estimation de la durée de vie des GMB ne doit pas reposer sur le choix d'une de ces deux modélisations, mais plutôt sur une prédiction basée sur la superposition de ces deux phénomènes. Le processus de perte peut alors être défini par l'équation suivante :

$$\frac{\partial[AO]}{\partial t} = -\beta[AO] + D \frac{\partial^2[AO]}{\partial x^2} \quad (\text{Equation I-8})$$

Avec β une constante du premier ordre caractéristique de l'épaisseur (L) de l'échantillon

Après cette partie théorique concernant les mécanismes de perte physique des AO, nous poursuivons en décrivant les différents paramètres intrinsèques et extrinsèques (milieu environnant) aux AO qui influent sur leur vitesse de perte.

II.1.3.2 Facteurs influençant la perte des antioxydants (AO)

L'extraction physique des stabilisants dépend de plusieurs facteurs, tels que la nature de l'AO, la nature et la géométrie de la matrice polymère, de l'environnement, de la solubilité du stabilisant dans le PE ainsi que sa diffusion (Haider & Karlsson, 2001).

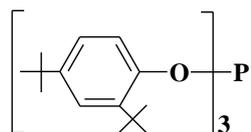
La structure de l'antioxydant

Afin de protéger le polymère au cours de ses différents stades de vie, des combinaisons de stabilisants ayant des plages de température d'activité optimales différentes et susceptibles de conduire à des effets synergiques, sont adoptées (Hsuan & Koerner, 1998). Classiquement, les antioxydants sont classés selon quatre catégories chimiques, chacune contenant de nombreux produits différents (Table I-5).

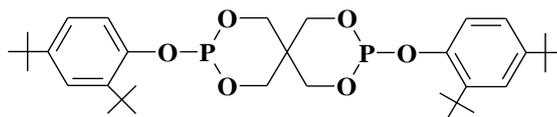
Tableau I-5 : Types d'antioxydants présents dans les géomembranes (Hsuan & Koerner, 1998)

Types d'antioxydants (1)	Exemples d'antioxydants commerciaux utilisés (2)
(a) Primaires	
Phénols encombrés Amines encombrées (HALS)	Irganox 1076, Irganox 1010, Santowhite Crystals Tinuvin 770, Chimassorb 944
(b) Secondaires	
Phosphites Sulfures	Irgafos 168 Dilauryl thiodipropionate (DLTDP), distearyl thiodipropionate (DSTDP)

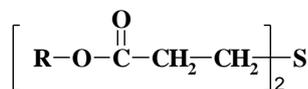
Les antioxydants secondaires sont classés dans la catégorie des réducteurs d'hydroperoxydes (phosphites, sulfures, phosphines), ces derniers étant des amorceurs secondaires de l'oxydation. A cette fin, sont également employés des thiocarbamates de zinc.



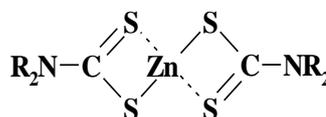
Phosphites



Phosphines

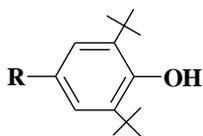


Sulfures

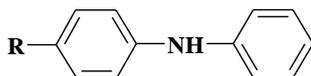


Thiocarbamates de zinc

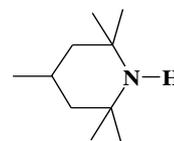
Par opposition aux antioxydants secondaires, on appelle antioxydants primaires les composés donneurs d'atome d'hydrogène capables de capter les radicaux libres, dans le but d'entraver la propagation de l'oxydation. Ce sont le plus souvent des phénols encombrés, des amines aromatiques ou des amines encombrées (Hindered Amine Light Stabilizers appelés HALS ou HAS).



AO phénoliques



Amines aromatiques



HALS

Classiquement, trois types de stabilisants sont utilisés dans les GMB :

- Des phosphites et des phénols, efficaces à hautes températures (Hsuan & Koerner, 1998), que l'on appelle aussi stabilisants de process, c'est-à-dire que leur action a pour but de limiter la dégradation oxydante pendant la mise en œuvre ;
- Des HALS.

Les antioxydants présents dans les polyoléfines sont des espèces intrinsèquement polaires (à des degrés variés), tandis que le polyéthylène est au contraire apolaire. La solubilité des stabilisants dans le PE est donc faible. De ce fait, ils sont généralement incorporés dans le polymère fondu à haute température où la solubilité est plus élevée, de telle sorte que l'on peut considérer les AO dissous. Après refroidissement, à l'issue de la solidification du polymère, des incompatibilités peuvent se manifester, notamment si la concentration en stabilisants excède sa limite de solubilité. A partir d'une solution saturée, une séparation de phase apparaît graduellement entre le polymère et l'AO. Ce dernier migre alors plus ou moins rapidement à la surface du polymère en fonction principalement de sa solubilité et de sa vitesse de diffusion au sein du PE. En règle générale, les autres facteurs (solubilité dans l'eau de l'additif, volatilisation) sont négligeables (Moisan, 1982).

Les Tableaux I-6 et I-7 répertorient les coefficients de diffusion de l'Irganox 1010 de type phénolique (1178 g.mol^{-1}) et de l'Irgafos 168 de type phosphite (646 g.mol^{-1}) dans des films de polyéthylène haute densité et basse densité, mesurés par ces différents auteurs.

Tableau I-6: Coefficients de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) de l'Irganox 1010

	T (°C)	Moisan (1980)	Begley et al. (2005)	Limm & Hollifield (1996)	Brandsch et al. (2000)
PEBD	40	4,84E-15	3,10E-15	5,80E-15	1,34E-15
	60	6,93E-14	2,30E-14	5,83E-14	9,91E-15
	80	7,36E-13	1,36E-13	4,52E-13	5,86E-14
PEHD	40	4,84E-15	4,05E-16	1,08E-18	6,66E-17
	60	6,93E-14	4,06E-15	3,80E-17	4,94E-16
	80	7,36E-13	3,14E-14	8,95E-16	2,92E-15

Tableau I-7: Coefficients de diffusion ($m^2.s^{-1}$) de l'Irgafos 168

	T (°C)	Begley et al. (2005) Min	Begley et al. (2005) Max	Limm & Hollifield (1996)	Brandsch et al. (2000)
PEBD	40	2,21E-14	5,73E-14	4,43E-14	2,82E-13
	60	1,64E-13	4,25E-13	2,93E-13	2,09E-12
	80	2,51E-12	2,51E-12	1,57E-12	1,24E-11
PEHD	40	3,91E-16	8,98E-14	3,47E-17	1,41E-14
	60	3,93E-15	6,66E-13	6,43E-16	1,04E-13
	80	3,04E-14	3,94E-12	8,54E-15	6,16E-13

D'après ces résultats, les auteurs mettent en évidence que la diffusion est une fonction croissante de la température et décroissante de la masse molaire du stabilisant (Moisan, 1980, Limm & Hollifield, 1996, Brandsch et al., 2000, Begley et al., 2005, Djouani et al., 2011). La migration de l'AO de type Irgafos 168 est plus rapide que celle de l'Irganox 1010 aussi bien dans le cas du PEBD que du PEHD.

Les graphiques d'Arrhenius des coefficients de diffusion de l'Irganox 1010 et de l'Irgafos 168 sont respectivement présentés sur les Figure I-11(a) et Figure I-11(b).

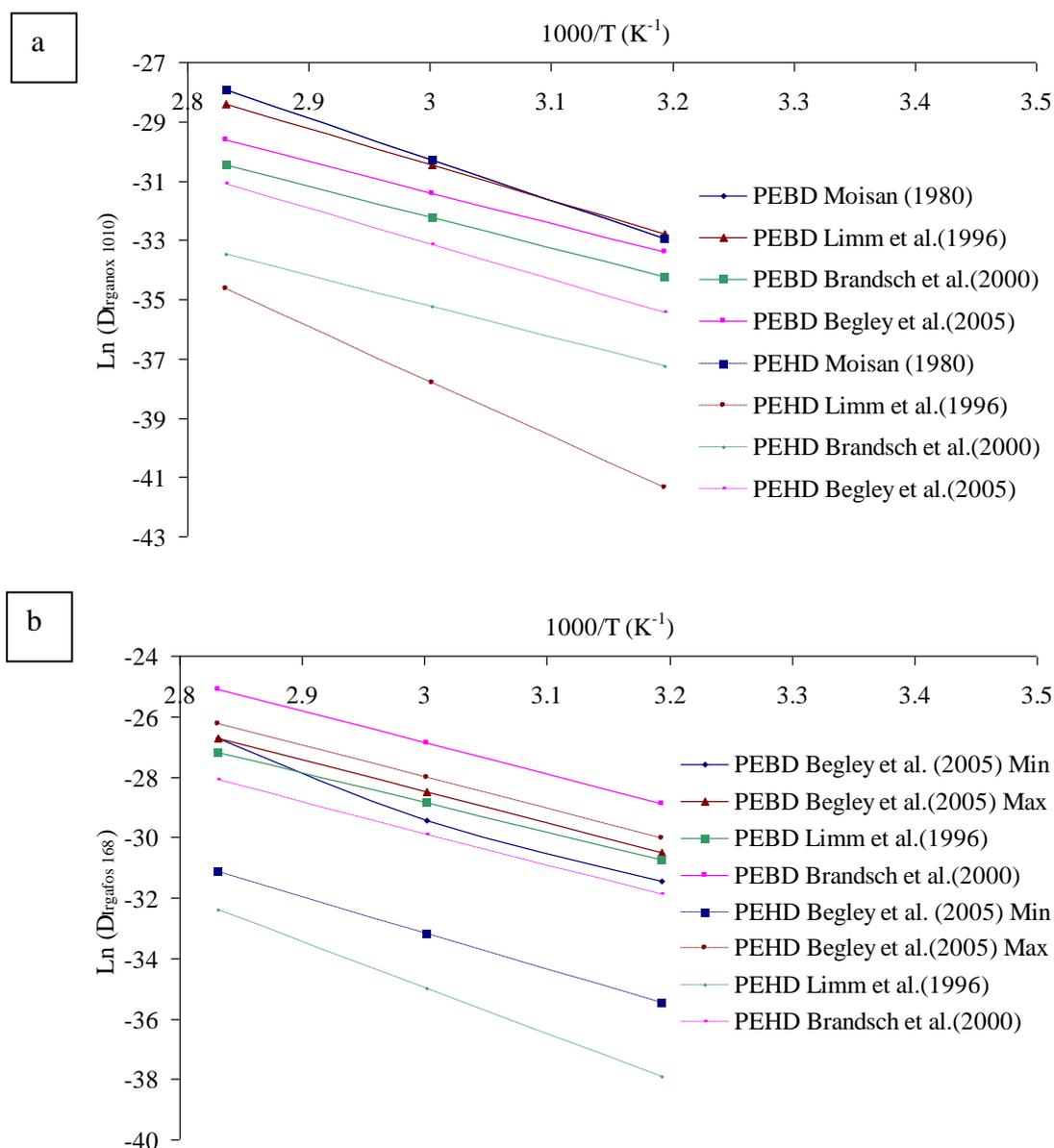


Figure I-11 : Comparaison des graphiques d'Arrhenius du coefficient de diffusion de l'Irganox 1010 (a) et de l'Irgafos 168 (b) dans le PEBD et le PEHD, en fonction de la température

La quantification de la diffusion de composés phénoliques (phénol, méthylsphénols, chlorophénols et Bisphénol A) dans une GMB en PEHD a également été réalisée par Touze-Foltz et al., (2012), grâce à la technique de microextraction en phase solide et couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (SPME-GC-MS). Par cette technique, les concentrations des différents composés sont mesurées à différentes échéances au sein du réservoir source et du réservoir récepteur qui sont séparés par la GMB. Les valeurs des coefficients de diffusion obtenues dans cette étude sont présentées dans le Tableau I-8. Cependant, dans le cas du phénol, le coefficient de diffusion n'a pu être mesuré car il n'est pas détecté de manière suffisante dans le réservoir récepteur. Néanmoins, il est important de

noter que les auteurs constatent une diminution de la concentration du phénol dans le réservoir source (Figure I-12).

Tableau I-8 : Coefficients de diffusion de composés phénoliques au travers d'une GMB en PEHD à température ambiante, Touze-Foltz et al. (2012)

Composés chimiques	D_g ($\times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
Phénol	-
Bisphénol A (BPA)	0,43
<i>Méthylphénols</i>	
2-Méthylphénol	0,11
4-Méthylphénol	0,12
3,4-Diméthylphénol	-
2,4-Diméthylphénol	0,28
<i>Chlorophénols</i>	
2-Chlorophénol	0,23
4-Chlorophénol	0,59
2,4-Dichlorophénol	0,24
2,4,6-Trichlorophénol	0,15
2,3,4,6-Tétrachlorophénol	-
2,3,5,6-Tétrachlorophénol	0,23
Phénylcyclidine (PCP)	0,18

D'après les résultats obtenus, les auteurs constatent que les substances peu hydrosolubles comme le PCP diffusent facilement au travers de la GMB tandis que des substances hydrosolubles comme le phénol diffusent très faiblement. Pour les deux isomères de position 2-Chlorophénol et 4-Chlorophénol, les valeurs de coefficient de diffusion dépendent de la position des atomes de chlore sur le noyau phénolique : la position para de l'atome de chlore diminue la diffusion.

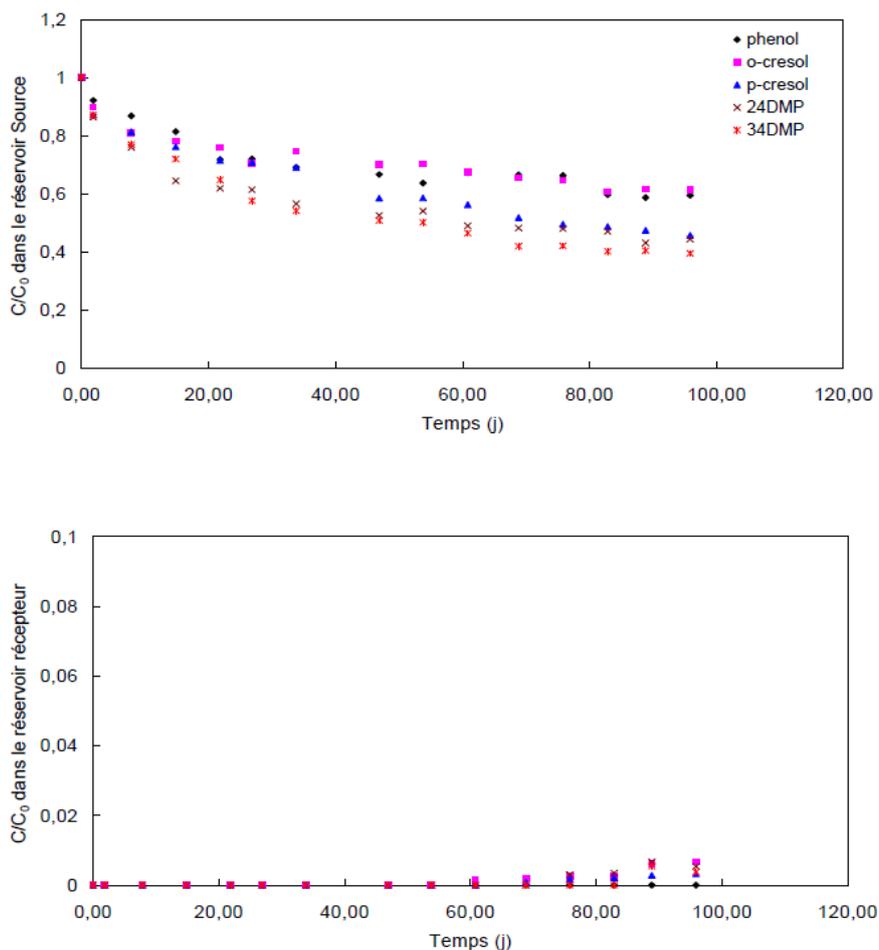


Figure I-12 : Variation du rapport de concentration du phénol et des méthylphénols en fonction du temps dans le réservoir source et récepteur situés entre la GMB en PEHD (Touze-Foltz et al., 2012)

La ramification du stabilisant est aussi un paramètre influant sur sa vitesse de migration. En effet, les molécules ramifiées diffusent plus lentement que les molécules linéaires car leur section dans la direction de déplacement est plus élevée (Fayolle & Verdu, 2005).

Dans le cadre du vieillissement de GMB en PEHD dans un lixiviat synthétique d'ISDND, l'étude réalisée par Rowe et al. (2010) montre l'importance de l'épaisseur de la GMB vis-à-vis de la perte des AO. Les résultats obtenus révèlent qu'une diminution de l'épaisseur de la GMB accélère le départ des AO. Ainsi la cinétique de perte mesurée est supérieure dans le cas d'une épaisseur de 1,5 mm comparée à des épaisseurs de GMB de 2,0 et 2,5 mm (Figure I-13). D'après les résultats obtenus, il semblerait donc que la perte des AO soit contrôlée par le phénomène de diffusion dans le cas d'échantillons de grandes épaisseurs. En effet, la trajectoire de diffusion (du cœur vers la surface) dans ce type d'échantillon est plus grande que pour un échantillon fin.

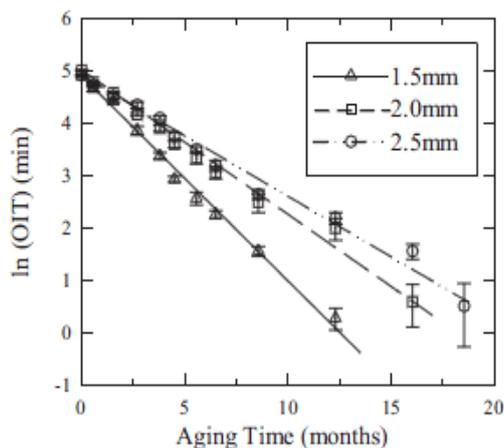


Figure I-13 : Variation du temps d'induction à l'oxydation de géomembranes en PEHD d'épaisseur 1,5 mm, 2,0 mm, 2,5 mm, incubées dans du lixiviat synthétique d'ISDND (Rowe et al., 2010)

Selon l'épaisseur de l'échantillon, trois cas extrêmes peuvent donc être envisagés (Fayolle & Verdu, 2005):

- Cas où la diffusion est suffisamment rapide pour assurer une répartition homogène de l'antioxydant dans toute l'épaisseur "L" du polymère (cas (a) de la Figure I-14), ce qui ne serait possible que dans le cas d'échantillons de faibles épaisseurs (films) ;
- Cas de codominance des phénomènes de diffusion et de traversée de l'interface (cas (b) de la Figure I-14) ;
- Cas où le phénomène de migration résulte essentiellement de la traversée de l'interface, la diffusion est donc lente (cas (c) de la Figure I-14).

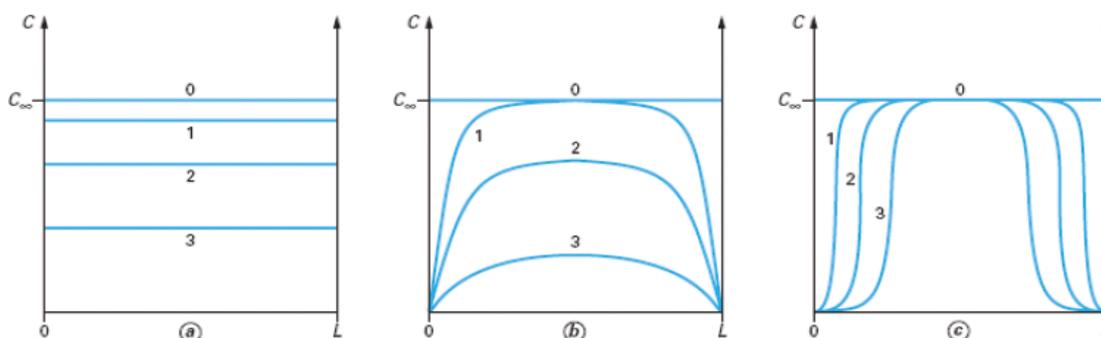


Figure I-14: Allures possibles des profils de concentration lors de la migration d'antioxydant ((a), cas où la diffusion est suffisamment rapide pour homogénéiser à tout instant la distribution de l'adjuvant, (b), cas de codominance des phénomènes de diffusion et de traversée de l'interface, (c) cas où le phénomène de migration résulte essentiellement de la traversée de l'interface). Les chiffres sur les figures indiquent des temps croissants de 0 à 3 (Fayolle & Verdu, 2005)

De plus, les travaux de Rowe et al. (2010) montrent que l'influence de l'épaisseur de la GMB sur le temps de disparition des AO est plus marquée à basse température qu'à haute température (Tableau I-9). A titre d'exemple, la différence du temps de perte des AO entre les GMB de 1,5 mm et 2,5 mm est de 21 ans à 20°C alors qu'elle n'est que de 1,2 ans à 60°C. D'après ces résultats, il semblerait donc qu'à basse température (<50°C) la diffusion soit fortement dépendante de l'épaisseur.

Tableau I-9: Influence de la température et de l'épaisseur de la GMB vieillie dans du lixiviat synthétique sur la prédiction du temps de perte des antioxydants (Rowe et al., 2010)

Température (°C)	Temps de perte des antioxydants (années)		
	1,5 mm	2,0 mm	2,5 mm
20	45	57	66
30	20	25	29
35	13	17	20
40	9,1	12	14
50	4,4	5,7	6,7
60	2,2	2,9	3,4

Enfin, d'après les travaux de modélisation réalisés par Rimal & Rowe, (2009), à hautes températures (supérieures à 55°C), la valeur du coefficient de diffusion diminue lorsque l'épaisseur de la GMB augmente (Tableau I-10).

Tableau I-10: Influence de l'épaisseur de la GMB vieillie dans du lixiviat synthétique sur le coefficient de diffusion des antioxydants (Rimal & Rowe, 2009)

Température	$D_{\text{GMB } 1,5 \text{ mm}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_{\text{GMB } 2,0 \text{ mm}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
85	$1,6 \cdot 10^{-13}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
70	$5,0 \cdot 10^{-14}$	-
55	$1,1 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$
40	-	$9,5 \cdot 10^{-15}$
26	$2,1 \cdot 10^{-15}$	-
22	-	$2,7 \cdot 10^{-15}$

La structure de la matrice polymère constitutive de la GMB

La structure du polymère constituant la géomembrane a également une influence sur la migration des stabilisants. L'état physique, la cristallinité, la charge, la température de transition vitreuse (T_g) ou l'état de contrainte de la chaîne hydrocarbonée sont autant de facteurs dont dépend la vitesse de migration. Ainsi, la migration est inversement proportionnelle à la cristallinité, la température de transition vitreuse et l'état de contrainte du polymère (Fayolle & Verdu, 2005).

Les cristaux sont généralement imperméables à tout pénétrant sauf l'hydrogène. La diffusion est donc une fonction décroissante des taux de cristallinité. Le PE ($T_g \sim -110^\circ\text{C}$) est généralement moins perméable que les élastomères de T_g comparable parce qu'il est semi-cristallin. Deux facteurs affectent la diffusivité : la fraction volumique de cristaux et la tortuosité des trajets de diffusion dans la phase amorphe. La structure cristalline, jouant sur ce dernier facteur, peut expliquer des différences de diffusivité entre deux polymères de même taux de cristallinité (Fayolle & Verdu, 2005).

Le noir de carbone

Viebke & Gedde (2004) se sont intéressés à l'influence du noir de carbone sur la diffusion des antioxydants à travers la paroi de tuyaux en PEMD. Ils observent des profils de TIO moins pentus en l'absence de noir de carbone après une exposition à l'air à 95°C . Ils suggèrent alors que la présence de noir de carbone diminuerait le coefficient de diffusivité des antioxydants. En revanche, en présence d'eau, ils observent des profils de TIO proches de ceux obtenus en l'absence de noir de carbone. Ils en concluent donc que l'eau favoriserait la migration de ces AO car elle pourrait s'adsorber à la place des AO sur la surface des particules de noir de carbone. Smith et al. (1992), ont observé que la cinétique d'extraction d'AO phénoliques et phosphites de tuyaux en PEMD vieilliss dans l'eau est environ trois fois plus rapide que dans l'air, pour des températures d'exposition de 80°C , 95°C et 105°C . Ces résultats sont également attribués à l'influence de l'eau sur l'adsorption des AO à la surface des particules de noir de carbone.

Le milieu environnant

Comme le montre la Figure I-15 (Sangam & Rowe, 2002), la température d'incubation du lixiviat accélère la cinétique de perte des antioxydants de la géomembrane. En effet, l'augmentation de la température génère une plus grande mobilité des chaînes du polymère et par conséquent une augmentation du coefficient de diffusion (Thörnblom et al., 2011).

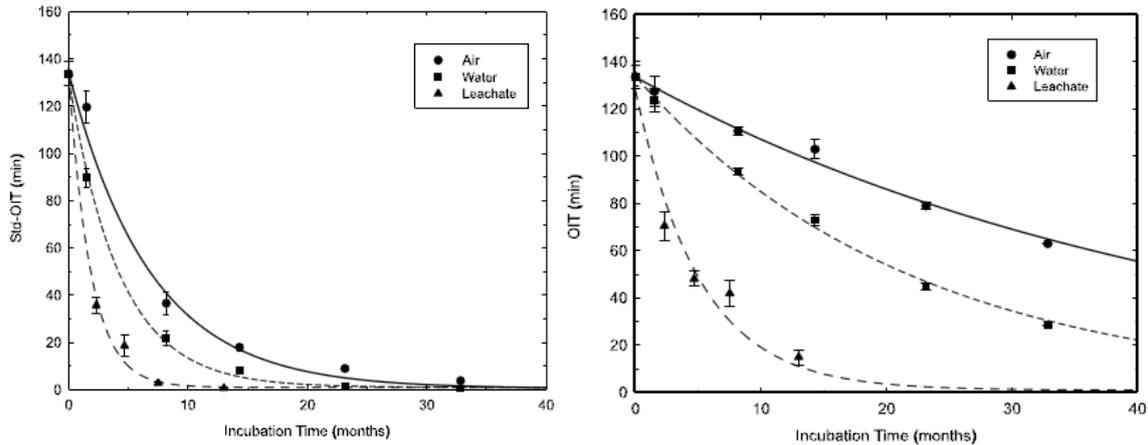


Figure I-15 : Comparaison des mesures de Temps d'Induction à l'Oxydation (TIO) de géomembranes en PEHD vieilles dans différents milieux à 85°C (a) et 55°C (b) (Sangam & Rowe, 2002)

Trois autres équipes, Hsuan & Koerner (1995), Sangam (2001) et Müller & Jakob (2003), ont également examiné la vitesse de perte des antioxydants par la mesure du temps d'induction à l'oxydation (TIO), pour différents types de géomembranes, de conditions d'exposition et de température. Les résultats obtenus sont regroupés sur la Figure I-16 suivante :

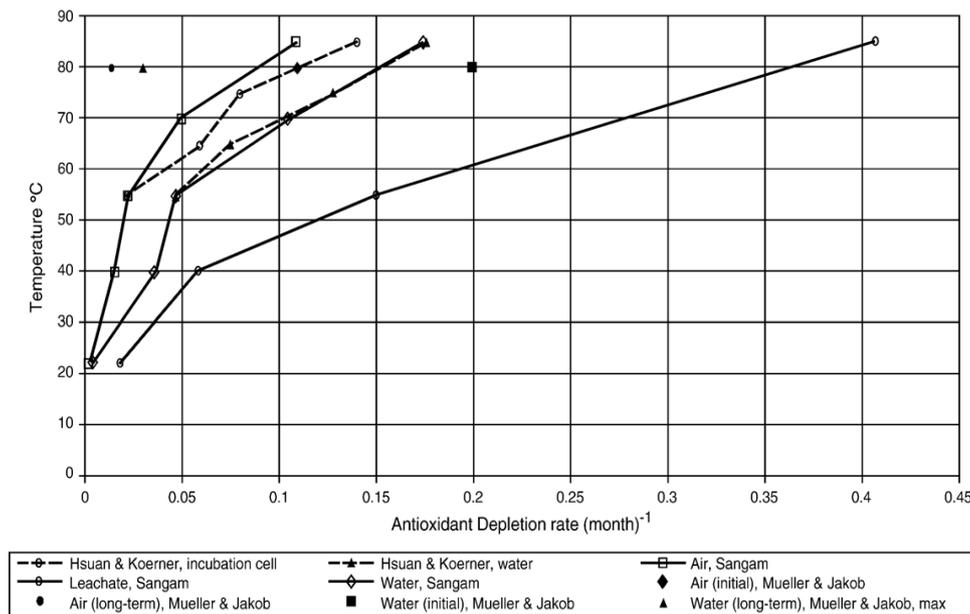


Figure I-16 : Comparaison des différentes vitesses de perte des antioxydants de géomembranes obtenues par différents groupes de recherche (Needham et al., 2006)

Les conclusions obtenues par les quatre équipes (Figure I-15 et I-16) sont les suivantes :

- Réduire la température d'exposition provoque une forte diminution de la vitesse de perte des antioxydants des géomembranes ;

- La vitesse de perte des antioxydants est plus élevée dans le lixiviat que dans l'eau et dans l'air.

Pour les échantillons incubés dans l'air, l'évaporation et la consommation chimique des antioxydants sont les seuls phénomènes à l'origine de leur perte. Dans le cas des incubations dans l'eau et dans le lixiviat, le processus d'extraction des AO est le phénomène majoritaire (Sangam & Rowe, 2002). La perte des AO est 1,6 à 2,4 fois plus rapide pour les échantillons incubés dans l'eau comparés à ceux exposés à l'air. Pour les échantillons incubés dans le lixiviat synthétique, cette perte est 4 fois plus rapide que dans l'air et 1,6 à 3,2 fois plus rapide que dans l'eau.

L'accélération de la perte des stabilisants présents initialement dans la GMB, dans le lixiviat est attribuée au rôle de certains constituants uniquement présents dans le lixiviat tels que les surfactants et des traces de métaux lourds. Les acides gras volatils et les constituants inorganiques primaires (Cl, Na, Ca, Mg, ...) ne présentent eux qu'un effet négligeable (Rowe et al., 2008 ; Rowe et al., 2009). D'après cette étude, le surfactant testé (Igepal CA 720), est le constituant du lixiviat synthétique qui affecte le plus la perte des antioxydants. Des tests effectués par cette même équipe avec un détergent commercial (Tede®), montrent la même cinétique de perte des AO que celle mesurée dans le lixiviat synthétique contenant l'Igepal CA 720. Les auteurs en concluent donc que ces deux produits ont la même action sur le départ des stabilisants de la géomembrane. Le surfactant est à l'origine d'une diminution de la tension de surface qui augmente la mouillabilité de la surface du PE (Myers, 1988). Ceci permet une meilleure dissolution des antioxydants de la géomembrane dans le lixiviat. La présence de métaux de transition (Co, Mn, Cu, Pd et Fe) dans le lixiviat favorise également la consommation des agents anti-oxydants (Hsuan & Koerner, 1998). Ces métaux de transition sont à l'origine d'une augmentation de la vitesse d'oxydation car ils provoquent la décomposition des hydroperoxydes *via* des réactions d'oxydoréduction et la création de radicaux libres (Osawa, 1992).

La présence d'un milieu aqueux peut aussi contribuer à l'hydrolyse de certains antioxydants phénoliques. Nagy et al. (2003) ont étudié la perte d'antioxydants phénoliques (l'Irganox 1010 et l'Hostanox O3) de films de PE au cours de leur vieillissement dans l'eau à 80°C. Le suivi de la mesure du temps d'induction à l'oxydation, a permis à ces auteurs de montrer que la perte était plus importante dans le cas de l'Irganox 1010. Pour expliquer cette différence, des tests complémentaires ayant pour objectif de vérifier la stabilité des AO directement placés dans l'eau ont été effectués. Ainsi, par analyses de spectroscopie UV ils ont observé une diminution de 80% en 10 jours de l'absorbance des phénols dans le cas de l'Irganox 1010, mais aucune évolution significative dans le cas de l'Hostanox O3. Pour expliquer ces résultats, les auteurs suggèrent un phénomène d'hydrolyse de la fonction ester de l'Irganox 1010 alors que l'Hostanox O3 resterait stable en milieu aqueux à 80°C. L'équipe de Thörnblom et al. (2011) a suivi l'extraction d'antioxydants phénoliques de type Irganox 1010 et 1076, les deux contenant une fonction ester, dans l'eau à 100°C. Les résultats obtenus mettent en évidence une hydrolyse de ces deux antioxydants phénoliques et la migration dans

l'eau des produits d'hydrolyse plus solubles. Nagy et al. ainsi que Bertholdo & Ciardelli (2004), ont proposé des mécanismes d'hydrolyse de la fonction ester de l'Irganox 1010 (Figure I-17).

Müller & Jakob (2003), ont observé une forte diminution de la quantité d'AO présents dans des échantillons de GMB vieillis dans l'eau à 80°C comparés à ceux vieillis dans l'air. Ils attribuent ces résultats à un phénomène de détérioration par hydrolyse des AO de type phosphite.

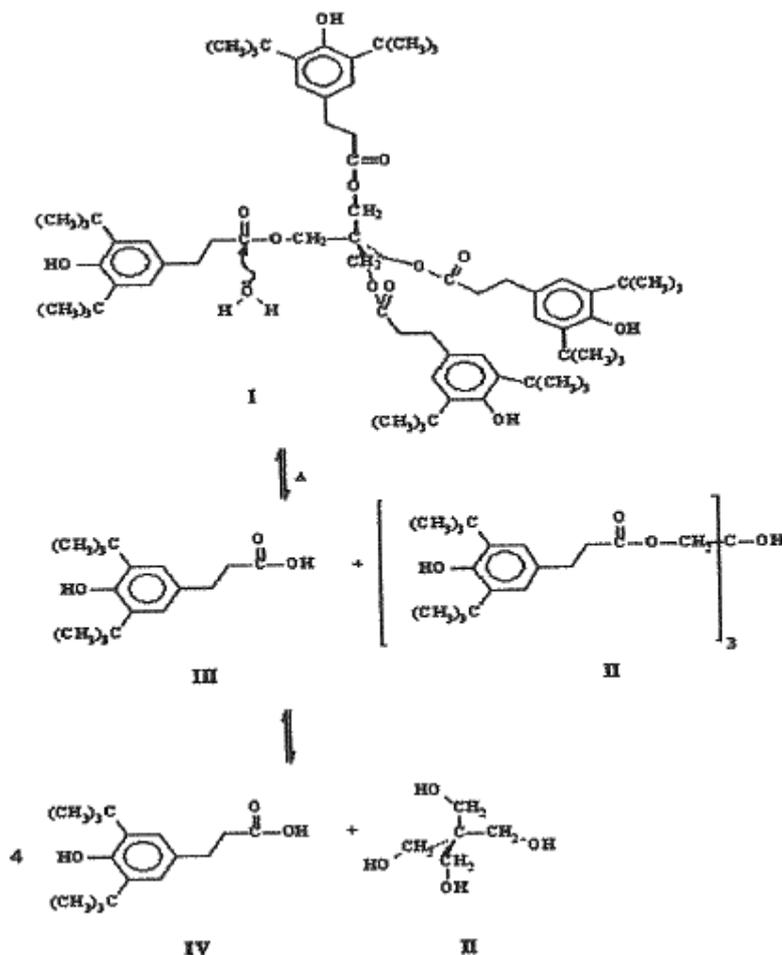


Figure I-17: Mécanisme d'hydrolyse de la fonction ester de l'antioxydant phénolique Irganox 1010 (Bertholdo & Ciardelli, 2004)

II.2 Vieillessement chimique : la thermo-oxydation et ses conséquences

La dégradation chimique des polymères peut être induite par des phénomènes photochimiques et/ou thermochimiques qui impliquent des mécanismes différents (Philippart & Gardette, 2001). Dans le contexte des ISDND, les PEHD placés dans les alvéoles ne sont pas soumis aux rayonnements UV du soleil. Ils subissent donc uniquement un thermo-

vieillessement en milieu anaérobie et/ou aérobie selon la période du site considérée. Pendant la phase d'exploitation, la dégradation des déchets se déroule tout d'abord en milieu aérobie, puis, au fur et à mesure du remplissage des alvéoles, le milieu s'appauvrit en oxygène et la dégradation des déchets se poursuit dans un milieu anaérobie. Durant la phase de post-exploitation surveillée les géomembranes sont au contact d'un milieu anaérobie, les altérations de ces matériaux de protection peuvent encore être détectées et réparées. Enfin, au cours de la phase d'exploitation non surveillée, les défaillances du système ne sont pas détectées et le vieillissement des géomembranes peut alors se dérouler dans un milieu aérobie.

Les géomembranes en PEHD vieillissent peu en milieu anaérobie, en revanche, la présence d'oxygène engendre des réactions d'oxydation qui conduisent à des ruptures de chaînes moléculaires (Klemchuk & Horng, 1984 ; Weiland et al., 1995; Fayolle et al., 2007) à l'origine de la fragilisation des matériaux (Bonhomme et al., 2003). Or, la présence d'oxygène accompagnée d'une légère augmentation de la température (entre 30°C et 40°C) peut correspondre aux conditions d'emploi des PEHD situés en fond d'alvéoles des ISD après la phase de post exploitation surveillée (Rowe, 2005 ; Koerner & Koerner, 2006). Des températures plus élevées ont été observées sur des sites qui ne possèdent pas de système de récupération des lixiviats ou sur des sites où des ajouts de lixiviats ont été effectués afin d'accélérer la biodégradation des déchets. En effet, des contraintes thermiques générées par les réactions de dégradation des déchets ménagers, de l'ordre de 50°C à 60°C ont été mesurées (Yoshida & Rowe, 2003, Koerner et al., 2008) à la base de l'ISDND du port de Tokyo (Japon), ainsi qu'au niveau de géomembranes situées en fond du site de Pennsylvanie comme l'illustre la Figure I-18 suivante :

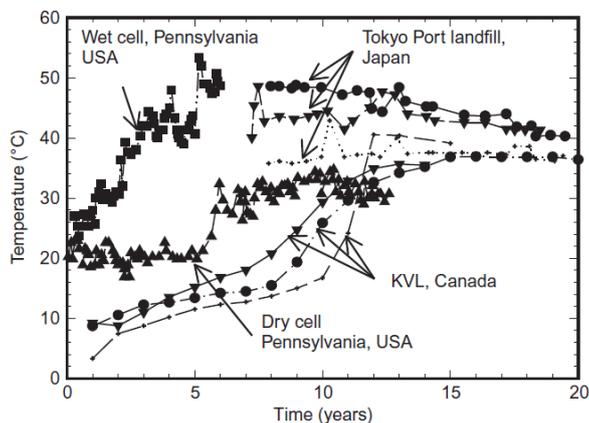


Figure I-18 : Températures observées à la base d'ISDND (Rowe & Hoor, 2009)

C'est donc pendant la période de post-exploitation non surveillée d'une ISDND que le risque de fragilisation des géomembranes est le plus important. Ceci est d'autant plus vrai qu'à cette période les antioxydants présents dans le matériau d'origine ont été extraits dans le milieu environnant (Koutny et al., 2006 ; Rowe et al., 2009).

Les réactions chimiques impliquées dans la thermo-oxydation des PEHD sont détaillées dans le paragraphe suivant.

II.2.1 Mécanismes de la thermo-oxydation

II.2.1.1 Schéma général

Le vieillissement oxydatif est défini comme un vieillissement gouverné par la concentration en oxygène ou la température (Richaud, 2006). Il correspond à la dégradation la plus néfaste pour la durabilité des géomembranes en PEHD. Les conditions de thermo-oxydation des géotextiles ont été reportées par Hsuan (2002) : les géotextiles sont partiellement voire totalement immergés, et s'oxydent dans des milieux parfois confinés et appauvris en oxygène (avec des fractions comprises entre 1 et 2% d'O₂).

La réaction de thermo-oxydation suit généralement un mode d'évolution en deux étapes, schématisées sur la Figure I-19 (Bartolomeo, 2003) :

- Une première phase dite « période d'induction », où les propriétés du polymère évoluent peu (évolution inférieure au seuil de détection des appareils de mesure) ;
- Une seconde phase de début d'oxydation, caractérisée alors par « une vitesse d'oxydation en régime stationnaire ». Au cours de cette période, les propriétés mécaniques du matériau commencent à diminuer.

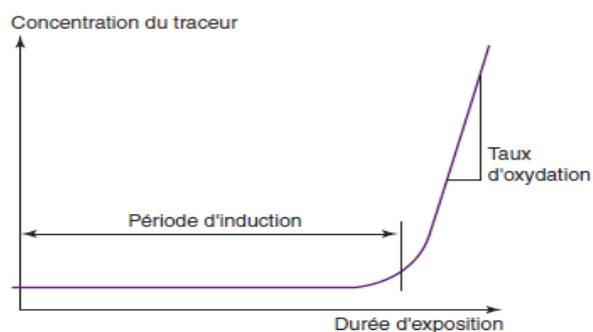


Figure I-19 : Réaction d'oxydation : processus en deux étapes (Bartolomeo, 2003)

La thermo-oxydation est un processus radicalaire en chaîne (Pospisil, 1993 ; Zweifel, 1996 ; Denisov, 2000). La réaction est amorcée par un paramètre extrinsèque, tel qu'une impureté au sein du matériau, qui induit la formation de radicaux libres ou d'hydroperoxydes. Selon Jabubowicz (2003), la température est le facteur ayant la plus grande influence sur la dégradation thermooxydative du PE.

La réaction est initiée dans la phase amorphe des polymères semi-cristallins car la partie cristalline du PEHD est suffisamment dense pour limiter la diffusion de l'oxygène en son sein (Michaels & Bixler, 1961 ; Kelen, 1983).

Les mécanismes chimiques d'oxydation des polymères se déroulent toujours en trois étapes :

① **Amorçage** avec la création de radicaux (pas d'oxygène nécessaire):

Les hydroperoxydes ont un rôle clé dans l'oxydation des polymères puisqu'ils apparaissent comme le premier produit, qui par sa décomposition, entraîne la formation de la plupart des autres produits (alcools, cétones...) (Kamiya & Niki, 1978).

Les hydroperoxydes formés lors de la réaction d'oxydation sont des entités instables qui peuvent spontanément se décomposer sous l'effet de la température.

Cette décomposition peut être bimoléculaire (Figure I-20) : les radicaux alors formés s'insèrent à nouveau dans la boucle d'oxydation, ou unimoléculaire (Figure I-21) :



Figure I-20 : Réaction de décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes



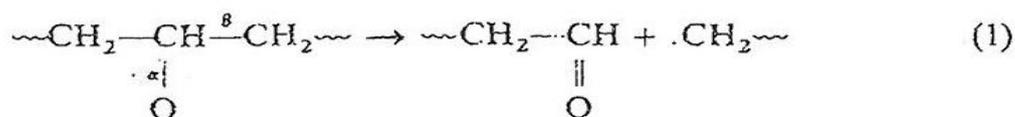
Figure I-21 : Réaction de décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes

Colin et al. (2003) ont mis en évidence l'importance de la température sur le mode de dégradation des PE. Ils définissent une concentration critique en hydroperoxydes $[\text{POOH}]_c$ telle que :

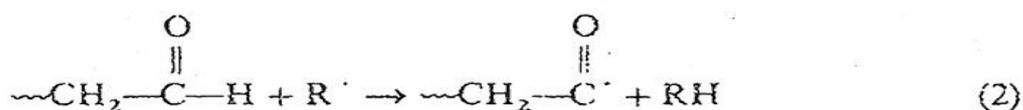
- Si la concentration initiale en hydroperoxydes est inférieure à la valeur critique, le mode unimoléculaire prédomine. Mais après accumulation de ces espèces, leur décomposition devient bimoléculaire ;
- Si la concentration initiale en hydroperoxydes est supérieure à cette concentration critique, alors l'initiation devient bimoléculaire.

Colin et al. (2003) montrent qu'à température ambiante, la décomposition des hydroperoxydes se déroule préférentiellement selon le mécanisme bimoléculaire.

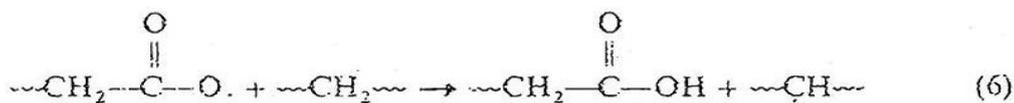
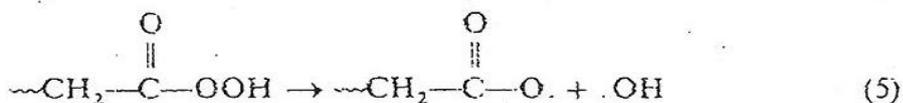
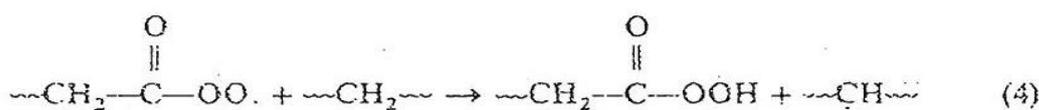
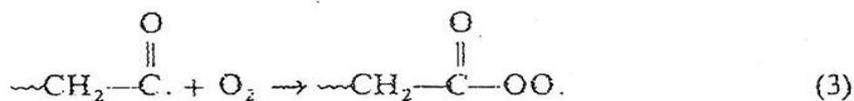
Lors de la décomposition (unimoléculaire) des hydroperoxydes, la beta-scission du radical alkoxy se produit, ce qui entraîne la formation d'un aldéhyde en bout de chaîne et d'un radical alkyle primaire (Iring et al., 1980) :



La large proportion de groupements carboxyliques présents dans le polyéthylène oxydé est due à l'oxydation des groupements hydroxyles fortement réactifs formés lors de la réaction (1) :



Où R· est un radical libre



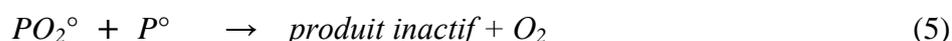
② **Propagation** (en présence d'oxygène) :



L'étape de propagation fait intervenir deux actes :

- Addition d'oxygène sur le radical alkyl formé lors de l'étape d'initiation pour former un radical peroxyde (PO_2^\bullet) instable. La vitesse de cette réaction est très élevée ;
- Arrachement d'un hydrogène au polymère (PH) conduisant à un hydroperoxyde (POOH). La vitesse de cette réaction est fonction du caractère plus ou moins labile des atomes d'hydrogène.

③ **Terminaison** avec désactivation des radicaux en produits inactifs :



Les réactions de propagation s'arrêtent lorsque les deux radicaux réagissent entre eux pour donner des espèces non réactives.

Comme le processus régénère une grande partie des espèces qui l'ont amorcé, la réaction est de ce fait fortement auto-accelérée.

II.2.1.2 Les produits de dégradation

La thermo oxydation du polyéthylène mène à la formation de produits de dégradation parmi lesquels on peut citer : les alcools, les acides carboxyliques, les esters, les vinyles, les hydroperoxydes, les cétones... (Adams, 1970 ; Lacoste et al., 1991 ; Gugumus, 1995 ; Costa et al., 1997 ; Luongo, 2003 ; Zanetti et al., 2004 ; Hoang et al., 2006).

A titre d'exemple, Gugumus (1995) a étudié par spectroscopie infrarouge, l'oxydation de films de PEHD d'épaisseur 500 μm , à l'air, pour une température de 80°C. Deux principales modifications ont été observées :

- L'apparition d'un massif vers 1715 cm^{-1} attribué aux composés carbonylés ;
- L'apparition de deux pics situés à 3350 cm^{-1} et 3410 cm^{-1} respectivement attribués aux hydroperoxydes libres et liés.

D'après Zanetti et al. (2004), le massif des carbonyles serait constitué de la superposition de plusieurs pics liés aux lactones (1778 cm^{-1}), esters ($1770\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$), cétones saturées et insaturées (1718 cm^{-1} et 1698 cm^{-1}) ainsi qu'aux acides carboxyliques (1710 cm^{-1}). Luongo (2003) a aussi montré la présence d'aldéhydes. Néanmoins, d'après les résultats présentés par Iring et al. (1980), les aldéhydes réagiraient très vite en présence d'oxygène et leur concentration trop faible ne pourrait être détectée. De plus, selon Adams (1970), l'oxydation des aldéhydes conduirait majoritairement à la formation d'acides carboxyliques selon le mécanisme suivant :

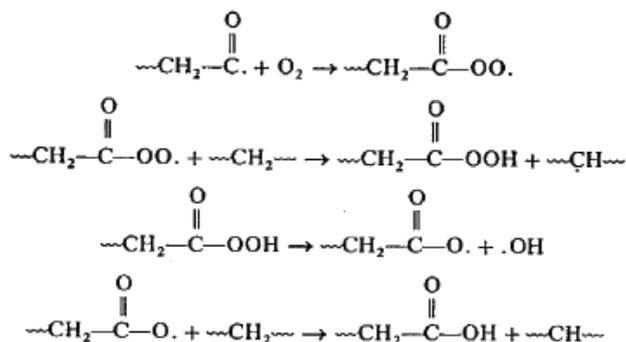


Figure I-22 : Mécanisme de formation des acides carboxyliques d'après Adams, 1970

En plus de l'oxydation des aldéhydes, Lacoste et al. (1991), attribuent la formation des acides carboxyliques à l'attaque d'un hydroperoxyde par un radical alkyl ou peroxy. Selon Iring et al. (1980), il s'agirait d'un mécanisme basé sur l'isomérisation des radicaux peroxy.

D'après Albertsson et al. (1995), les acides carboxyliques, composés majoritairement formés au cours de la thermo-oxydation, joueraient un rôle important pour le développement des micro-organismes, comme nous le verrons plus loin au cours du paragraphe II.3.1.1.1.

II.2.1.3 Evolution de la masse moléculaire (échelle macromoléculaire)

L'oxydation du PEHD est à l'origine de changements importants dans l'ensemble de la distribution des masses molaires, en particulier de la masse molaire moyenne en poids (M_w), qui sont à l'origine de la fragilisation du polymère. Ces modifications importantes sont liées à la fois à des phénomènes de coupures de chaînes et de réticulation inter-chaînes. Les coupures statistiques de chaînes se traduisent généralement par une diminution de la masse molaire du polymère, et donc par une augmentation de la fraction soluble. Ainsi, on peut observer une diminution de celle-ci de plusieurs centaines de milliers de $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ à plusieurs milliers de $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Koutny et al., 2006). Albertsson et al. (1995) et Weiland et al. (1995) qui ont étudié le vieillissement d'échantillons de PEBD thermo oxydés à 70°C et 95°C dans l'air, ont observé que la masse moléculaire moyenne en poids du PE dégradé varie entre 200 000 et 600 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Au contraire, la réticulation des chaînes a pour conséquence une augmentation de la masse moléculaire moyenne. Dans le cas de la thermo-oxydation, le processus de réticulation peut être négligé par rapport au processus de coupures de chaînes (Costa et al., 1997).

La masse moléculaire du polymère est un facteur interne important dans le processus de biodégradation du polyéthylène. En effet, la biodégradabilité des matériaux croît avec leur masse moléculaire (Albertsson et al., 1998).

II.2.1.4 Evolution de la cristallinité (échelle microstructurale)

Au cours de l'oxydation du PEHD, de nombreux auteurs ont observé une augmentation du taux de cristallinité due au phénomène de coupures de chaînes qui se produit essentiellement dans la phase amorphe (Khabbaz et al., 1999 ; Fayolle et al., 2008). Gedde & Ifwarson (1990), ont mis en évidence une augmentation de la température de fusion du PE réticulés au cours de la thermo-oxydation. Ils attribuent les résultats obtenus à un épaissement des lamelles cristallines qu'ils supposent lié aux coupures de chaînes dans la phase amorphe, qui favoriseraient la libération de courts segments. Ces derniers, possédant une plus grande mobilité que les macromolécules initiales, auraient la capacité de migrer vers la surface de la phase cristalline et de participer à une cristallisation secondaire appelée également « chimie-cristallisation » (Rabello & White, 1997).

II.2.1.5 Fragilisation induite par l'oxydation à l'échelle macroscopique

La fragilisation résulte de modifications du comportement mécanique du matériau qui le rendent incapable de supporter sans rupture les différents changements inhérents à son utilisation.

Les travaux de Fayolle et al. (2007), ont montré que la transition ductile/fragile intervenait de manière catastrophique dans le cas de films de PE lorsque la concentration en carbonyles est voisine de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, ou encore, lorsque la masse molaire moyenne en poids atteint une valeur critique de l'ordre de 90 kg.mol^{-1} .

Pour expliquer l'origine de la fragilisation, Fayolle (2009) s'est basé sur une compilation de données de la littérature concernant des polyéthylènes de masses variables obtenus par synthèse ou dégradation par coupures de chaînes. Il en déduit deux domaines, de part et d'autre d'une valeur critique $M'_c \sim 70 \pm 30 \text{ kg.mol}^{-1}$:

- Pour $M_w > M'_c$, un domaine ductile où la diminution de l'allongement à la rupture pour des masses supérieures à 100 kg.mol^{-1} serait attribuée à l'augmentation de la densité d'enchevêtrements dans la phase amorphe,
- Pour $M_w < M'_c$, un domaine fragile ($< 40 \text{ kg.mol}^{-1}$) pour lequel il n'existe pratiquement plus de réseau d'enchevêtrements dans la phase amorphe et dans lequel le polymère a un comportement proche de celui d'une coquille d'œuf.

D'après Oswald & Turi (1965), la fragilisation est directement reliée au processus de coupures de chaînes induit par l'oxydation. Plus précisément, ces auteurs affirment que les coupures de chaînes détruisent les « molécules liens » interlamellaires permettant l'activation des processus de plasticité. Néanmoins, selon Fayolle (2009), la densité de « molécules liens » dans un polymère semi-cristallin n'est pas très élevée, la probabilité de couper ce type

de molécules est donc faible et par conséquent, une attaque préférentielle de ces molécules serait difficile à expliquer.

II.3 Biodégradation du PE

Selon le Comité Européen de Normalisation (CEN), la notion de *biodégradation* est définie comme étant « un type de dégradation engendrée par une activité biologique, particulièrement des attaques enzymatiques, entraînant un changement significatif dans la structure chimique du matériau ».

Bien que les géosynthétiques en polyéthylène soient souvent considérés comme inertes biologiquement dans les conditions d'utilisation en centre de stockage (Wiles & Scott, 2006 ; Satlewal et al., 2007), deux articles sur la biodégradation des plastiques et notamment du polyéthylène (Kouny et al., 2006; Ali Shah et al., 2008) indiquent cependant que, même si ces molécules sont particulièrement résistantes à la biodégradation, de nombreuses études récentes ont montré que certains microorganismes sont capables de dégrader le polyéthylène préoxydé (Volke-Sepulveda et al., 2002 ; Manzur et al., 2003; Sivan et al., 2006) voire même vierge (Yamada-Onodera et al., 2001). Or, dans les installations de stockage de déchets, les polymères sont au contact d'une population riche et diversifiée de microorganismes.

II.3.1 Acteurs et facteurs de la biodégradation

Les organismes vivants sont capables de dégrader certaines macromolécules selon leur formule chimique, leur masse molaire et leur morphologie (Gu, 2000).

Albertsson et al. (1998) ont mis en évidence qu'il existe un effet synergique entre la biodégradation et le vieillissement physico-chimique du PEHD. En effet, la biodégradation est favorisée par une combinaison de facteurs qui inclue la chaleur, les UV, les sollicitations mécaniques et un milieu aqueux (Albertsson et al., 1987). Les auteurs précisent que la biodégradation du PEHD est accrue par une préoxydation du polymère qui permet d'augmenter sa surface hydrophile *via* la formation de composés carbonylés assimilables par les microorganismes.

II.3.1.1 Composition chimique

Il a été observé par de nombreux auteurs que les produits carbonylés issus de l'oxydation des polyoléfines sont biodégradables (Arnaud et al., 1994 ; Weiland et al., 1995 ; Albertsson

et al., 1995 ; Chiellini et al., 2003 ; Jakubowicz, 2003). La biodégradation doit être précédée d'une étape de dégradation à l'origine de la formation d'oligomères, de dimères ou de monomères, seuls composés de masses moléculaires suffisamment faibles pour être assimilés par les micro organismes (Klemchuk, 1990 ; Bonhomme et al., 2003 ; Jakubowicz, 2003).

L'assimilation des fragments de molécules polaires issus du PE se produit relativement vite (Albertsson et al., 1998 ; Jakubowicz, 2003 ; Koutny et al., 2006). Les résultats obtenus par Koutny et son équipe (2006) montrent que les fragments de faibles masses moléculaires issus d'un PE thermo et photo oxydé, sont entièrement consommés par la souche bactérienne *Rhodococcus rhodochrous* après 4 jours d'incubation.

Le rapport entre les sites hydrophobes et les sites hydrophiles des polyoléfines détermine fortement la biodégradabilité du polymère (Saha & Tsuji, 2006). En effet, les enzymes sont peu voire inactives dans les milieux hydrophobes que sont les polymères de type PEHD ou polypropylène (Wiles & Scott, 2006). De même, le développement de biofilms et l'adsorption des microorganismes à la surface du polymère sont favorisés par les matrices hydrophiles (Saadi, 2008). En effet, les enzymes extracellulaires produites par les microorganismes hydrolysent spécifiquement les liaisons carbonyle et ester (Marten et al., 2003).

II.3.1.2 Masse moléculaire

La masse moléculaire est un facteur interne extrêmement important dans le processus de biodégradation des polymères. Les organismes vivants attaquent les chaînes hydrocarbonées par leur extrémité. La bio dégradabilité des matériaux décroît avec leur masse moléculaire. C'est ainsi que les polyéthylènes sont stables lorsque leur masse moléculaire dépasse 10 à 20 000 g.mol⁻¹ (Verdu, 1984). Potts et al. (1973) ont également mis en évidence le lien entre la masse moléculaire du polymère et la croissance des microorganismes. Ces auteurs rapportent que le PE n'est pas un polymère biodégradable. Néanmoins, ils montrent que les molécules linéaires de paraffines (analogue du polyéthylène et dont la longueur typique est de 10-20 carbones) et dont le poids moléculaire est inférieur à 500 g.mol⁻¹, peuvent être utilisées par certains microorganismes.

Le PE est constitué de macromolécules trop grosses pour leur permettre de traverser les parois cellulaires des microorganismes. Par conséquent, le PE est inaccessible aux systèmes d'enzymes intracellulaires (Koutny et al., 2006). En revanche, lors d'un processus de thermooxydation et/ou de photooxydation, la formation de groupements carbonyle et ester accompagnée de ruptures de chaînes dans la zone amorphe rend le polymère vulnérable aux attaques bactériennes. Koutny et al., (2006) ont suivi la libération de produits d'oxydation de faibles masses moléculaires d'échantillons de PEHD et PEBD photo et thermo oxydés dans un milieu aqueux, par la technique de spectroscopie RMN. Après 4 jours d'incubation dans un milieu contenant la souche bactérienne *Rhodococcus rhodochrous*, les produits carbonylés extraits ont entièrement été consommés. Les auteurs précisent que cette consommation est très certainement à l'origine de la croissance bactérienne rapide observée en début de

biodégradation (Koutny et al., 2006 ; Chiellini et al., 2003). Parallèlement, ces auteurs ont montré que les mêmes échantillons de polymère non préoxydés ne libèrent aucune matière dans le milieu aqueux environnant. Jakubowicz (2003) a montré dans ses travaux que la bioassimilation débute lorsque le PE est dégradé en molécules oxydées de plus faibles poids moléculaires ($M_w < 5\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

A ces observations s'opposent les résultats obtenus par l'équipe de Yamada-Onodera et al. (2001) qui a constaté une biodégradation par les microorganismes *Penicillium simplicissimum*, d'échantillons de PEHD non préoxydés et de masse moléculaire moyenne en poids supérieure à $28\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il semblerait donc que le polyéthylène non oxydé ne soit pas stable lorsqu'il se trouve au contact de microorganismes spécifiques à sa dégradation. Néanmoins, ils ont montré que les microorganismes utilisent plus rapidement les polyoléfines de faible masse moléculaire que celles de haute masse moléculaire.

En conclusion, les données de la littérature montrent que les microorganismes sont susceptibles de croître à la surface du PE oxydé ou non, et de consommer les produits de faibles masses moléculaires issus de l'oxydation (Albertsson et al., 1998 ; Yamada-Onodera et al., 2001 ; Bonhomme et al., 2003 ; Koutny et al., 2006). Ces différentes études ont permis d'identifier les principaux microorganismes responsables de l'attaque du polyéthylène oxydé: *Rhodococcus ruber*, *Aspergillus niger*, *Pseudomonas* et *Nocardia Asteroides*. Il est toutefois important de noter que toutes ces recherches ont été effectuées dans des milieux constitués de souches bactériennes pures connues et dans deux milieux complexes, compost et sol, mais aucune dans un lixiviat d'ISDND.

II.3.1.3 Morphologies et hétérogénéités

Du fait même de leur état de structure, les polymères semi-cristallins sont intrinsèquement hétérogènes. Les phases cristallines sont imperméables aux agents agressifs ainsi qu'aux microorganismes, et seules les phases amorphes sont sensibles au vieillissement. Cette sélectivité est attribuée au désordre dans les zones amorphes permettant l'accès des enzymes aux chaînes macromoléculaires (Saadi, 2008).

De nombreux auteurs ont observé que ce sont les parties amorphes d'un polymère qui sont dégradées en premier (Agarwal et al., 1998 ; Eldsäter et al., 2000). Cette dégradation sélective engendre une augmentation du taux de cristallinité du résidu non dégradé, ce qui les rend moins perméables aux agents agressifs.

II.3.1.4 Consommation des adjuvants extraits

Dans certains cas, une colonie de microorganismes peut s'installer à la surface d'un matériau basé sur un polymère non biodégradable tel que le PEHD, et consommer les additifs de ce dernier (Verdu, 1984). La diffusion du cœur vers la surface alimente en continu cette

dernière de sorte qu'à terme, la quasi-totalité de l'adjuvant présent peut être consommée. Le PEHD devient donc plus vulnérable aux attaques bactériennes.

II.3.1.5 Formation d'un biofilm

Les biofilms sont principalement composés d'eau, de protéines, de microorganismes et de substances polymériques extracellulaires (Substances Extra Polymériques) qui permettent de fixer la cellule bactérienne à la surface du polymère. Les polysaccharides synthétisés par les microorganismes créent une matrice dans laquelle les micro-colonies peuvent se développer. Des éléments contenus dans le milieu ainsi que des particules issues du support peuvent être fixées (Fritz-Feugeas et al., 1998). Dans la majorité des cas, le métabolisme des microorganismes présents dans un biofilm est plus important que lorsqu'ils sont sous forme planctonique (Kirchman & Mitchell, 1982).

La formation des biofilms est traditionnellement décrite en trois étapes :

1. adhésion initiale de cellules vivantes sur une surface, multiplication cellulaire, maturation/structuration
2. réorganisation partielle ou forte de l'ensemble
3. détachement d'individus pouvant coloniser d'autres surfaces

La structuration et la cohésion du biofilm sont rendues possible par la formation d'un « ciment intercellulaire » ou « matrice intercellulaire ». Ce ciment est formé par un ensemble très complexe de structures (fibrilles, fimbriae, pili, curli), de débris provenant de la lyse de cellules mortes et de polymères plus fins, diffus, regroupés sous le terme d'exopolymères ou EPS, constitués essentiellement de polysaccharides. Les EPS sont synthétisés en abondance par les cellules lors du développement du biofilm. Une partie des polysaccharides synthétisés par plusieurs groupes de champignons, forment une sorte de capsule ou gaine liée de manière covalente à la paroi du polymère. Ces capsules jouent un rôle important dans le maintien et le transport des enzymes de dépolymérisation lors de l'attaque de la surface du polymère. Ces structures capsulaires ont été observées par l'équipe de Volke-Sepulveda et al. (2001), par Microscopie Electronique à Balayage, à la surface d'échantillons de PEBD thermo oxydés et incubés avec la souche bactérienne *P. Pinophilum*.

Lors de l'accumulation progressive des couches du biofilm, nombre de microorganismes reçoivent moins de nutriments ou d'accepteurs d'électrons et ne se multiplient plus. On peut alors observer une stratification marquée par des activités métaboliques et de la division. Si l'activité des microorganismes immobilisés au fond du biofilm devient faible elle reste néanmoins fonctionnelle et ces bactéries longtemps étiquetées sous le terme de « dormantes » conservent une capacité à réguler activement leur métabolisme (Teal et al., 2006). De nombreux auteurs ont observé une première période de croissance bactérienne rapide à la

surface du PE (les quatre premiers jours d'incubation), provoquée par la consommation d'éventuels additifs et des produits d'oxydation du PE de faible masse moléculaire. Ensuite, l'activité métabolique chute. Toutefois, le suivi de la formation d'adénosine tri phosphate (ATP) et d'adénosine di phosphate (ADP) par Koutny et al. (2006), montre que les microorganismes continuent de gagner de l'énergie durant de nombreux mois après la première phase de croissance rapide, avec néanmoins une vitesse bien plus faible.

Néanmoins, la formation d'un biofilm n'implique pas nécessairement la biodégradation du matériau de support mais peut la favoriser (Eubeler et al., 2009). En effet, le matériau peut être recouvert d'un biofilm non actif dans la dégradation de la surface du polymère.

III. Les méthodes de prédiction de durée de vie

III.1 Approche « classique » de la durée de vie des géomembranes en PE

Les méthodes empiriques de prédiction de durée de vie ont toutes en commun le fait de considérer les mécanismes de vieillissement comme une « boîte noire ».

En se limitant au problème du vieillissement thermique, la démarche la plus courante est la suivante :

Des essais de vieillissement accéléré sont réalisés à des températures $T_1, T_2 \dots T_n$ supérieures à la température d'utilisation. Une propriété P du matériau et un critère de fin de vie $P = P_F$ sont choisis.

On détermine ainsi les durées de vie $t_{F1}, t_{F2} \dots t_{Fn}$ aux différentes températures, le principe étant le suivant : si la cinétique d'évolution de P est décrite par la fonction $P=f(t)$, la durée de vie t_F est définie par $t_F = f^{-1}(P_F)$ où f^{-1} est la fonction réciproque de f . Dans le meilleur des cas, t_F est déterminée par interpolation, mais on connaît également des cas où elle est déterminée par extrapolation ce qui signifie que l'on fait un pari sur l'évolution de la fonction $f(t)$.

Connaissant les durées de vie, on les porte dans un diagramme d'Arrhenius $\ln t_F = f(T^{-1})$, on détermine la meilleure droite par régression linéaire et on extrapole à la température d'utilisation T_{Fu} :

$$t_{Fu} = t_{Fu0} \exp(E/RT) \quad \text{Equation (I-8)}$$

Où $\ln t_{Fu0}$ et E/R sont les paramètres de la droite.

De telles approches empiriques, sont encore employées pour estimer la durée de vie des géomembranes (Hsuan & Koerner, 1995 ; Sangam, 2001 ; Müller & Jakob, 2003 ; Rowe et al., 2009). Selon cette approche, ces différents auteurs considèrent la thermooxydation comme le

processus majeur de dégradation des PEHD et estiment la durée de vie par la détermination des vitesses de perte des AO à partir des mesures de TIO. Ces derniers rapportent que la prédiction de la durée de vie des GMB en PEHD se base sur un modèle de dégradation oxydative en trois étapes :

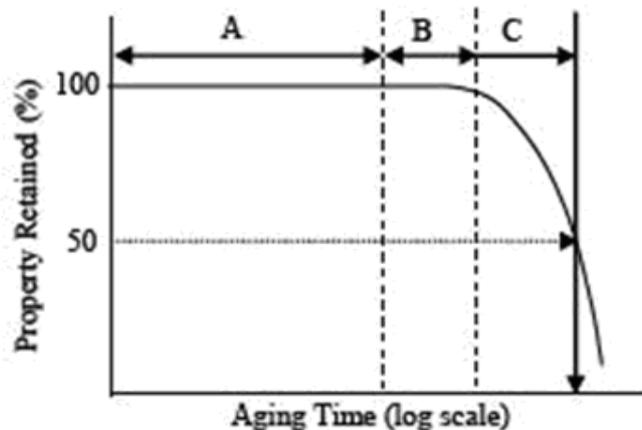


Figure I-23 : Les trois étapes de vieillissement chimique impliquées dans la dégradation d'une géomembrane en PEHD (Rowe & Sangam, 2002)

Où :

- t_A : Le temps de perte des antioxydants (étape 1)
- t_B : Le temps d'induction du début de dégradation du polymère (étape 2)
- t_C : La dégradation du polymère avec diminution de ses propriétés (étape 3)

La première étape (t_A) correspond à la perte des antioxydants par leur consommation lors des réactions chimiques et/ou leur perte physique par extraction ou volatilisation (Needham et al., 2006). La deuxième étape (t_B) correspond à la période d'induction à l'oxydation. Enfin, la troisième étape (t_C) est caractérisée par d'importants changements des propriétés physiques et mécaniques de la géomembrane, qui peuvent éventuellement causer la rupture de cette dernière. Selon ce modèle, la durée de vie de la géomembrane est déterminée par la somme des durées de chaque étape. Il est par ailleurs connu que les limites entre les différents stades, ne sont en pratique, pas aussi distinctes que sur la Figure I-23 (Rowe & Sangam, 2002). En effet, ces limites peuvent varier en fonction du paramètre considéré (la résistance à la fissuration sous contrainte, résistance en traction...).

Par cette technique, Sangam & Rowe (2002) estiment que si la géomembrane examinée avait été utilisée comme une membrane primaire d'ISDND, cela prendrait au moins 40 ans pour réduire complètement les antioxydants de la membrane à une température de 33°C, alors que pour une température de 13°C, le temps de réduction serait de plus de 150 ans. Selon Hsuan & Koerner (1995), il faudrait environ 40 ans à 25°C pour réduire complètement la quantité d'AO de la géomembrane immergée dans l'eau. Lorsque la température est réduite à 20°C, la durée de vie est dans ce cas estimée à 200 ans (Hsuan & Koerner, 1998).

Même dans les cas où le choix de P et de P_F est pertinent et où l'échelonnement des prélèvements a permis de déterminer t_F avec une précision suffisante, cette méthode est discutable pour différentes raisons :

- L'application de la loi d'Arrhenius, licite lorsqu'il s'agit d'un processus élémentaire, n'est fondée dans le cas d'un processus complexe que si la vitesse du processus global est le produit, au sens large, des vitesses des processus élémentaires qui le composent :

$$v = v_1^{\alpha_1} v_2^{\alpha_2} v_3^{\alpha_3} \dots v_n^{\alpha_n} \quad (\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n \text{ algébriques}) \quad \text{Equation (I-9)}$$

$$\text{Alors } v = v_0 \exp(E/RT) \quad \text{avec } E = \alpha_1 E_1 + \alpha_2 E_2 + \dots + \alpha_n E_n \quad \text{Equation (I-10)}$$

- En admettant que les points $\ln t_{Fi} = f(T_i^{-1})$ se placent réellement sur une droite c'est-à-dire que la durée de vie obéit à la loi d'Arrhenius dans le domaine du vieillissement accéléré, il n'est pas impossible qu'elle s'écarte de cette loi à plus basse température (Figure I-24).

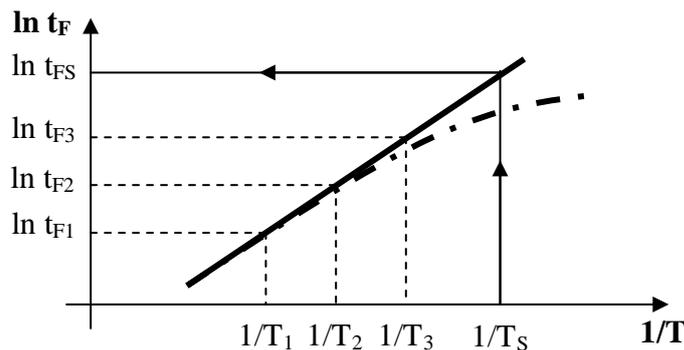


Figure I-24: Méthode d'estimation de la durée de vie par une extrapolation par une loi de type L1 (—) et allure de la courbe expérimentale (---).

- De plus, la dispersion des données est telle que, même dans le domaine du vieillissement accéléré, on ne peut garantir la linéarité de la dépendance $\ln t_F = f(T^{-1})$. Or n'oublions pas que l'extrapolation se fait dans un graphe logarithmique, ce qui peut conduire à des écarts considérables à la température d'utilisation. Une autre critique générale peut être adressée aux méthodes empiriques dans leur ensemble. Leur mise en œuvre n'a de sens que si le vieillissement accéléré simule correctement le vieillissement naturel (on parle de « corrélation »), c'est-à-dire si la balance entre les différents processus élémentaires restent la même. Ceci est cependant difficile sinon impossible à réaliser dans le cas d'un processus d'oxydation pour deux raisons (Verdu et al., 2007 ; Audouin et al., 2007) :

✓ L'oxydation résulte d'un mécanisme radicalaire en chaîne. Une élévation de température affecte de façon différente l'amorçage et la propagation. La balance entre les produits de ces processus élémentaires va donc être modifiée ;

✓ L'oxydation est gouvernée par la diffusion de l'oxygène, le profil de concentration des produits de réaction est fonction de la température.

Il existe des voies pour résoudre séparément chacun de ces deux problèmes, mais aucune pour les résoudre ensemble. Il faut donc se résigner au fait que l'accélération du vieillissement « déforme » ce dernier.

Pour conclure, les méthodes empiriques, éventuellement acceptables lorsque la grandeur en question est déterminée par interpolation, sont sujettes à caution lorsqu'elles sont utilisées en extrapolation, ce qui est toujours le cas du vieillissement.

III.2 Construction d'un modèle non-empirique

Pour s'affranchir des problèmes d'empirismes, plusieurs auteurs ont cherché à développer des méthodes non empiriques de prédiction de durée de vie (Achimsky, 1996 ; Audouin et al., 1998 ; Khelidj, 2006 ; Richaud, 2006). Cette méthodologie (multi-échelle), qui peut être résumée par la Figure I-25, est basée sur :

- 1) La compréhension des phénomènes chimiques responsables de la dégradation.
- 2) La simulation de l'évolution de ces phénomènes basée sur la cinétique chimique (produits d'oxydation, coupure de chaîne).
- 3) La simulation des grandeurs physiques responsables de la fragilisation dans les conditions d'utilisation (diminution de la masse molaire du polymère).
- 4) La prédiction du temps à la fragilisation basée sur un critère physique gouvernant la fragilisation (masse molaire critique caractéristique du polymère).

Le lien entre les propriétés physiques P_0 (matériau neuf) et P_t (matériau vieilli) correspondrait à une démarche empirique.

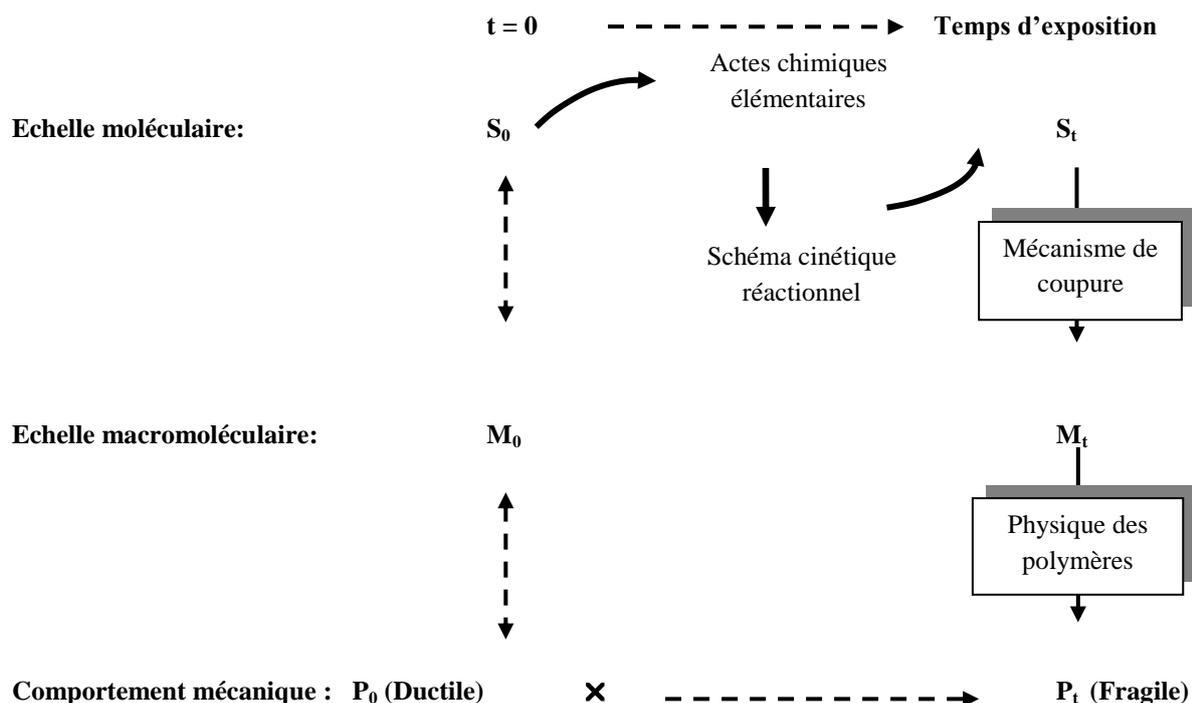
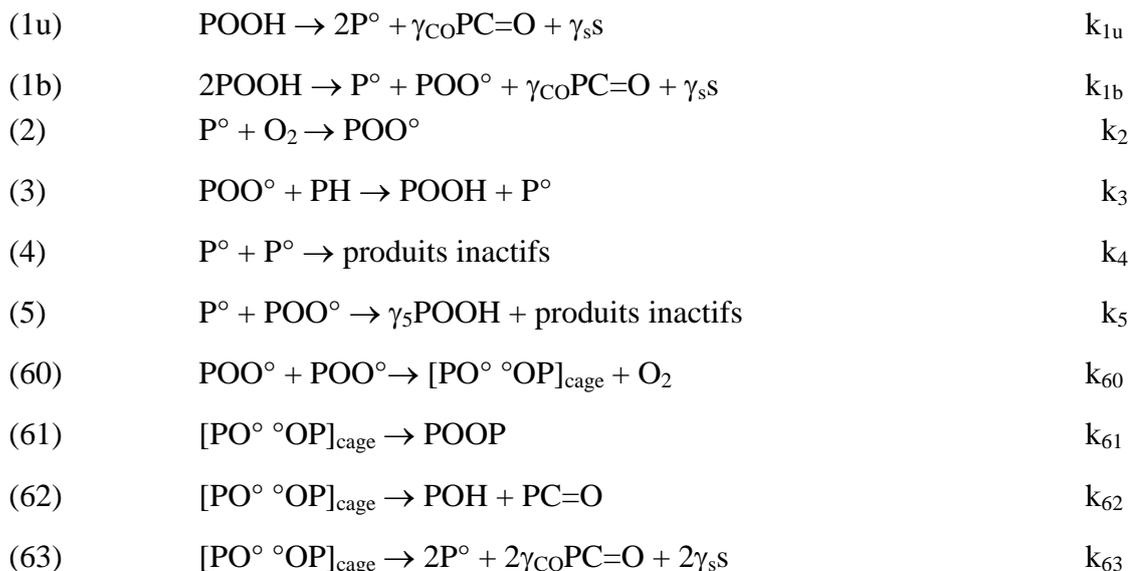


Figure I-25: Méthodologie multi échelle pour la prédiction de la fragilisation induite par oxydation

On se propose ici d'aborder la modélisation de la durée de vie des géomembranes à partir d'une approche non empirique impliquant une analyse systématique des processus conduisant à la fragilisation, une modélisation cinétique des processus chimiques et enfin par l'utilisation de relations structure-propriétés physiquement établies. Tous ces éléments réunis doivent nous permettre de prédire la durée de vie quelles que soient les contraintes environnementales, c'est-à-dire la température, l'épaisseur des géomembranes et la présence de lixiviat. Evidemment, cette modélisation cinétique doit être adaptée à la nature du matériau (structure chimique du polymère et la présence de stabilisants).

III.3 Modélisation cinétique : cas du PE pur

Le cas de la modélisation de la dégradation oxydante du polyéthylène a fait l'objet de nombreux travaux (Verdu et al., 2007 ; Audouin et al., 2007 ; Richaud et al., 2008; Khelidj et al., 2006) et nous allons considérer cette modélisation comme le noyau de notre modélisation pour simuler la dégradation des géomembranes. On rappelle ci-après les mécanismes d'oxydation du polyéthylène :



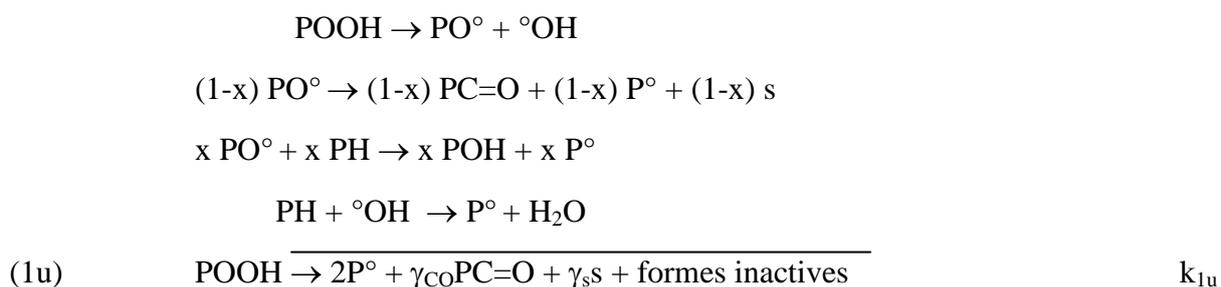
- k_{1u} est une constante de vitesse de réaction unimoléculaire (s^{-1})

- $k_{1b} \dots k_{63}$ sont les constantes de vitesse de réactions bimoléculaires ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

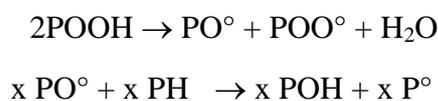
- γ_{CO} , γ_{s} et γ_5 sont les rendements en carbonyles, en coupures de chaînes et en hydroperoxydes dans les réactions considérées.

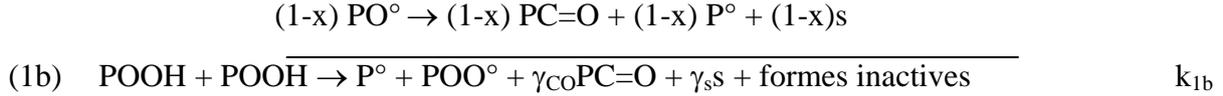
Rappelons que les réactions d'amorçage sont en fait les bilans cinétiquement équivalents de réactions en chaînes générées par la décomposition des POOH :

- pour l'amorçage unimoléculaire:



- pour l'amorçage bimoléculaire:





A l'aide des notions de cinétique chimique, on peut déduire de ce schéma réactionnel un système d'équations différentielles donnant l'évolution de la structure chimique au cours de l'oxydation :

$$\frac{d[\text{P}^\circ]}{dt} = 2k_{1u}[\text{POOH}] + k_{1b}[\text{POOH}]^2 - k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] + k_3[\text{POO}^\circ][\text{PH}] - k_4(\text{P}^\circ)^2 - k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] + 2k_{63}[\text{PO}^\circ\text{OP}]_{\text{cage}} \quad [3]$$

$$\frac{d[\text{POO}^\circ]}{dt} = k_{1b}[\text{POOH}]^2 + k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] - k_3[\text{POO}^\circ][\text{PH}] - k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] - 2k_{60}[\text{POO}^\circ]^2 \quad [4]$$

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = -k_{1u}[\text{POOH}] - 2k_{1b}[\text{POOH}]^2 + k_3[\text{POO}^\circ][\text{PH}] + \gamma_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] \quad [5]$$

$$\frac{d[\text{PO}^\circ\text{OP}]_{\text{cage}}}{dt} = k_{60}[\text{POO}^\circ]^2 - (k_{61} + k_{62} + k_{63})[\text{PO}^\circ\text{OP}]_{\text{cage}} \quad [6]$$

$$\frac{\partial[\text{O}_2]}{\partial t} = -k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] + k_{60}[\text{POO}^\circ]^2 + D_{\text{O}_2} \cdot \frac{\partial^2[\text{O}_2]}{\partial x^2} \quad [7]$$

Où:

$$- k_i = k_i(T)$$

- dans la couche superficielle ($x = 0$, et $x = L$): $[\text{O}_2] = s_{\text{O}_2} \times P_{\text{O}_2}$ (s_{O_2} étant la solubilité de l'oxygène dans la phase amorphe du PE, et P_{O_2} la valeur de la pression partielle d'oxygène)

- Les conditions initiales sont : $[\text{P}^\circ] = [\text{POO}^\circ] = [\text{PO}^\circ\text{OP}]_{\text{cage}} = 0$, $[\text{PH}] = 60 \text{ mol.l}^{-1}$ et $[\text{POOH}]_0 = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ (Richaud et al., 2008).

En d'autres termes, au lieu d'utiliser les valeurs des "contraintes" extérieures (T , P_{O_2} ...) pour estimer la durée de vie t_F par une loi telle que la loi 1, on emploie ces valeurs comme données d'entrée du système d'équations différentielles [3, 7]. La résolution de ce dernier

(effectuée par un logiciel de calcul numérique tel que Matlab par exemple) fournit les données de sortie de ce système, à savoir:

- les concentrations en espèces réactives: P° , POO° , $POOH$, $[PO^\circ OP]_{\text{cage}}$, PH , O_2 , qui dépendent uniquement du temps t (pour des échantillons minces, dans lesquels il n'y a pas de gradients dans l'épaisseur), ou du temps et de la profondeur dans la masse x pour des échantillons plus épais.

- la concentration en espèces carbonyles, qui sont des produits stables du vieillissement oxydant. Celle-ci est déduite de l'équation :

$$\frac{d[PC=O]}{dt} = \gamma_{CO}k_{1u}[POOH] + \gamma_{CO}k_{1b}[POOH]^2 + \gamma_{CO}k_{62}[PO^\circ OP]_{\text{cage}} \quad [8]$$

- la concentration en coupures de chaîne, également produits stables du processus de vieillissement, donnée par :

$$\frac{ds}{dt} = \gamma_S k_{1u}[POOH] + \gamma_S k_{1b}[POOH]^2 + 2\gamma_S k_{63}[PO^\circ OP]_{\text{cage}} \quad [9]$$

L'intégration de l'équation [2] conduit au nombre de coupures de chaînes s à partir duquel on peut calculer la valeur de la masse molaire moyenne en nombre M_n par :

$$s(t) = \frac{1}{M_n(t)} - \frac{1}{M_n(0)} \quad [10]$$

Pour tous ces calculs, les constantes cinétiques k_i (Tableaux I-11, I-12, I-13) et les rendements γ_{CO} et γ_S ont été préalablement estimés dans des études précédentes (Khelidj et al., 2006) :

Tableau I-11 : Constantes de vitesse à 110°C

k_{1u} (s^{-1})	k_{1b} ($l.mol^{-1}.s^{-1}$)	k_2 ($l.mol^{-1}.s^{-1}$)	k_3 ($l.mol^{-1}.s^{-1}$)	k_4 ($l.mol^{-1}.s^{-1}$)	k_5 ($l.mol^{-1}.s^{-1}$)	k_{60} ($l.mol^{-1}.s^{-1}$)	k_{61} ($l.mol^{-1}.s^{-1}$)	k_{62} ($l.mol^{-1}.s^{-1}$)	k_{63} ($l.mol^{-1}.s^{-1}$)
$6,6 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^8$	1,7	$8,0 \times 10^{11}$	$2,3 \times 10^{11}$	$6,1 \times 10^8$	$2,0 \times 10^6$	$2,4 \times 10^5$	$1,2 \times 10^6$

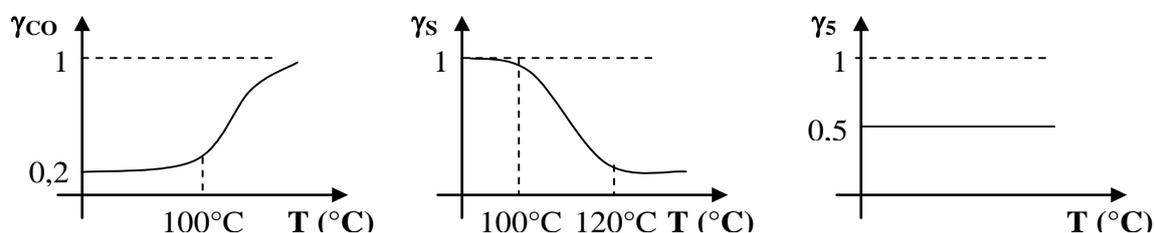
Tableau I-12 : Energies d'activation des constantes cinétiques

E_{1a} (kJ.mol ⁻¹)	E_{1b} (kJ.mol ⁻¹)	E_2 (kJ.mol ⁻¹)	E_3 (kJ.mol ⁻¹)	E_4 (kJ.mol ⁻¹)	E_5 (kJ.mol ⁻¹)	E_{60} (kJ.mol ⁻¹)	E_{61} (kJ.mol ⁻¹)	E_{62} (kJ.mol ⁻¹)	E_{63} (kJ.mol ⁻¹)
140	105	0	73	0	0	80	0	5	50

Tableau I-13 : Paramètres cinétiques indépendants de la température

$[PH]_0$ (mol.l ⁻¹)	$[POOH]_0$ (mol.l ⁻¹)	S_{O_2} (mol l ⁻¹ Pa ⁻¹)
60	10 ⁻⁴	1,8×10 ⁻⁸

Enfin, les rendements évoluent de la façon suivante avec la température :

**Figure I-26 : Variation des rendements avec la température**

Précisons que le schéma et les valeurs des paramètres cinétiques associés ont été rigoureusement validés, non seulement par leur sens physique (ordres de grandeur relatifs, valeurs des facteurs pré-exponentiels et des énergies d'activation...), mais aussi par la fiabilité avec laquelle l'ensemble permet de retrouver des bilans très précis des espèces oxygénées apparaissant lors de d'oxydation (hydroperoxydes POOH, dialkylperoxydes POOP, carbonyles PC=O, et alcools POH ...). Ces paramètres sont utilisables sans aucune restriction dans une large gamme de température (de l'ambiante à 200°C) (Richaud et al., 2008).

III.4 Prise en compte de la stabilisation

La prédiction de la durée de vie par modélisation cinétique est une approche répondant tout à fait aux exigences industrielles, notamment parce que les estimations de durée de vie sont réalisées sans le recours à de longues et onéreuses campagnes d'essais et de validation. Cependant, il est impératif que le modèle (et le jeu de paramètres cinétiques associés) employé soit adapté à la structure et à la formulation du matériau. Par exemple, il va de soi que le modèle établi pour le PE n'est pas valable pour le PP (car les paramètres cinétiques sont différents). De même, le modèle qui a été présenté plus haut est valable pour un PE pur, et doit être complété si l'on souhaite l'employer pour prédire la durée de vie d'un PE stabilisé.

La modélisation cinétique de l'oxydation du PE stabilisé semble, a priori, être une tâche de grande ampleur. En effet, comme cela a été précisé dans le paragraphe II.1.2.2, il existe un vaste choix de systèmes de stabilisation, et on pourrait craindre qu'il y ait autant de manières de compléter le noyau du modèle [I] [1u]...[63] que de combinaisons existantes de stabilisants. A ce stade, il convient de rappeler que toutes les molécules de stabilisants existantes peuvent être rassemblées en deux familles correspondant à l'une ou l'autre des deux voies de stabilisation et leur mécanisme associé. Outre les aspects chimiques de l'action des stabilisants, nous verrons dans une troisième partie le phénomène d'extraction physique des stabilisants depuis le polymère vers l'extérieur, c'est-à-dire le lixiviat.

III.4.1 Décomposeurs d'hydroperoxydes

Cette première stratégie de stabilisation consiste à diminuer la vitesse d'amorçage, donnée par: $v = k_1[\text{POOH}]$. On cherche donc à diminuer la concentration en POOH par l'utilisation fréquente de type phosphite, sulfure et/ou phosphine.

Du point de vue du mécanisme d'action chimique, on retiendra que l'action de ces stabilisants (S) peut s'écrire (Hiatt et al., 1971) :



L'ajout de cette réaction dans le mécanisme réactionnel d'oxydation du PE est alors possible et la cinétique de ce processus peut être incluse dans le système d'équation différentielle moyennant la connaissance de la concentration initiale de l'antioxydant et la constante de réaction k_s associée.

III.4.2 Capteurs de radicaux

Cette seconde stratégie de stabilisation consiste à augmenter la vitesse de terminaison, *ie* la vitesse de disparition des radicaux.

Il a été mis en évidence que tous les stabilisants (phénoliques, amines aromatiques et HALS) participant à cette famille d'AO se comportent de façon identique d'un point de vue des mécanismes réactionnels vis-à-vis des radicaux générés par l'oxydation (Richaud et al., 2011). Il en résulte que leur action peut se résumer par les réactions suivantes :



A partir de ce mécanisme, il est possible d'inclure l'action chimique du stabilisant en intégrant les équations différentielles correspondantes dans le noyau du PE pur. Moyennant la connaissance de la concentration de stabilisant initiale dans le polymère et la valeur des constantes k_{s1} et k_{s2} quelle que soit la température d'exposition, il est alors possible de simuler la consommation chimique du stabilisant présent dans les géomembranes.

III.4.3 Perte physique des AO dans le lixiviat

Comme précisé dans le paragraphe II.1.3.1, la perte physique des stabilisants dans le lixiviat suit une loi du premier ordre dans le cas d'échantillons de faibles épaisseurs tels que des films. Ce qui se traduit par la loi du premier ordre :

$$\frac{d[AO]}{dt} = -\frac{1}{L} \cdot \frac{dn_{AO}}{dt} = -\beta[AO] \quad (\text{Equation I-11})$$

avec:
$$\beta = \frac{1}{L} \cdot \frac{r_{Sat}}{[AO]_{Sat}} \quad (\text{Equation I-12})$$

β étant une constante du premier ordre caractéristique de l'épaisseur (L) de l'échantillon étudié.

Dans le cas où le phénomène de diffusion du stabilisant n'est pas homogène dans toute l'épaisseur de la géomembrane, le processus de perte est alors défini par l'équation suivante :

$$\frac{\partial[AO]}{\partial t} = -\beta[AO] + D \frac{\partial^2[AO]}{\partial x^2} \quad (\text{Equation I-13})$$

Où D correspond au coefficient de diffusion de l'antioxydant dans le polymère.

En incluant les équations I-11 ou I-13, selon l'épaisseur de l'échantillon, dans le système d'équations différentielles, nous utiliserons ce modèle pour prendre en compte ce phénomène physique de perte des AO pour simuler la cinétique de dégradation de la géomembrane.

III.5 Prise en compte de la cinétique de formation du biofilm

Au cours de l'utilisation des GMB en présence de lixiviat, un biofilm se forme à la surface de celles-ci. On se propose ici de relier la production d'espèces générées par l'oxydation à la formation de biofilm à la surface des GMB.

Pour coupler la cinétique de croissance du biofilm à celle de l'oxydation du PE, nous allons effectuer les hypothèses suivantes ;

- Un des produits de réaction de l'oxydation des PE correspond aux acides carboxyliques (COOH) ;
- Les microorganismes se développent à partir d'un substrat COOH lié à la formation de courtes chaînes.

IV. Conclusion et stratégie d'étude

Cette synthèse bibliographique a d'abord montré que l'étude du vieillissement sur site de géomembranes en PEHD réalisée par de nombreux auteurs, a montré un bon comportement général des produits, donc peu d'altération, sous réserve d'une mise en œuvre soignée.

Nous avons ensuite passé en revue les mécanismes physico-chimiques et biologiques responsables de la dégradation du PE dans les conditions de fonds d'ISDND. En présence d'oxygène, il apparaît que la thermo-oxydation est à l'origine de la fragilisation du PE de la GMB et que ce phénomène peut être accéléré en présence d'un lixiviat. La première étape de vieillissement de la GMB correspond au départ des stabilisants par un phénomène de consommation chimique ou par un phénomène physique d'extraction par le lixiviat. A l'issue de cette étape, le matériau devient alors vulnérable au phénomène d'oxydation. Ce phénomène conduit à un processus de coupure des chaînes du polymère, à l'origine de sa fragilisation.

Jusqu'ici, les travaux menés en matière de quantification du vieillissement des GMB en PE se sont focalisés sur les modifications des propriétés physico-chimiques et mécaniques dans des milieux chimiquement agressifs, à des températures plus élevées que celles mesurées en fonds de sites. Cependant, trop souvent les résultats d'essais permettant de caractériser le vieillissement ne sont pas corrélés à la nature de la détérioration à l'échelle moléculaire et macromoléculaire. De plus, à notre connaissance, aucune étude significative associant à ces mécanismes la biodégradation des polymères n'a été réalisée.

Nous avons ensuite montré que les méthodes empiriques ne sont pas adaptées à la prédiction du comportement à long terme des GMB. L'objectif de cette étude est donc de construire un modèle fiable de prédiction de la durée de vie en PEHD dans les ISDND, à partir de résultats obtenus lors de vieillissements accélérés, en évitant des extrapolations empiriques. Pour cela, les mécanismes standards sont complétés par les mécanismes propres à la formulation spécifique des PEHD et à leurs conditions de vieillissement.

En conséquence, notre stratégie peut être résumée par le schéma mécanistique proposé sur la Figure I-27, qui permet de décrire les évolutions chimiques et biologiques de la GMB en PE située en fond d'ISDND qui vont conduire à sa fragilisation. Les étapes impliquées dans ce schéma mécanistique sont résumées de la façon suivante :

En fonds d'ISDND, les GMB en PEHD sont au contact permanent d'un lixiviat riche en substances chimiques et microorganismes, qui favorise le départ des stabilisants du matériau (étape 1). Cette première étape a pour conséquence de rendre le matériau déprotégé et sensible au phénomène de thermo-oxydation, ce dernier phénomène étant accéléré par la présence d'oxygène et des contraintes thermiques générées par la dégradation du massif de déchets (entre 30°C et 40°C) (étape 2). Grâce aux relations entre l'évolution de la structure chimique du PE de la GMB et la taille des chaînes du polymère, on sera capable de prédire l'évolution des coupures de chaînes (étape 3), et par conséquent l'évolution du critère de fragilisation et ainsi déterminer la durée de vie du matériau (étape 6). D'autre part, de nombreuses études ont montré que des microorganismes sont capables de dégrader et d'assimiler les produits d'oxydation du PE de faibles poids moléculaires (étape 4). Cette méthodologie permet de relier la production des acides carboxyliques de faibles poids moléculaires à la croissance du biofilm à la surface du polymère (étape 5).

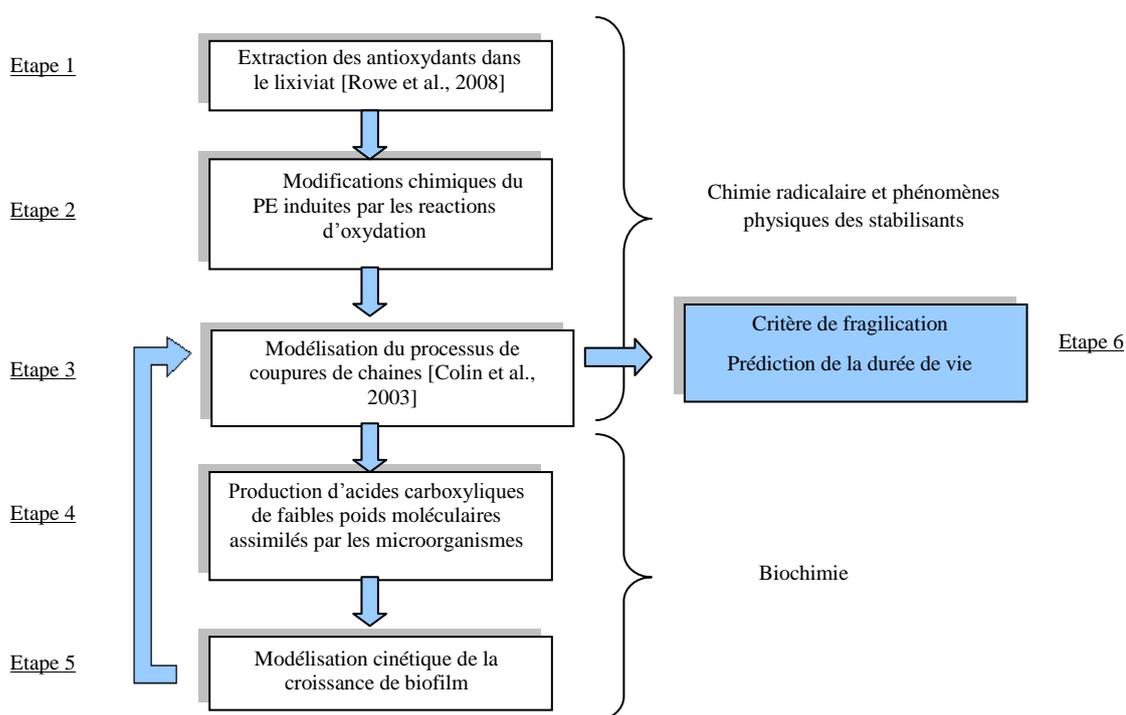


Figure I-27 : Schéma de la méthodologie utilisée pour prédire la durée de vie de la GMB en fond d'ISDND

V. Références bibliographiques

Achimsky L. (1996), Etude cinétique de la thermo-oxydation du polypropylène, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6)

-
- Adams J.H. (1970), Analysis of non-volatile oxidation products of polypropylene I. Thermal oxidation, *Journal of Applied Polymer Science Part A-I Polymer Chemistry*, vol.8(5), 1077-1090
- AFNOR Norme NFP 84-500 (1998), Géomembranes - Terminologie
- Agarwal M., Koelling K.W., Chalmers J.J (1998), Characterization of the degradation of polylactic acid polymer in a solid substrate environment, *Biotechnology Progress*, Vol.14(3), 517-526
- Albertsson A.C., Andersson S.O., Karlsson S. (1987), The mechanism of biodegradation of polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, vol.18, 73-87
- Albertsson A.C., Barenstedt C., Karlsson S., Lindberg T. (1995), Degradation product pattern and morphology changes as means to differentiate abiotically and biotically aged degradable polyethylene, *Polymer*, vol.36, No.16, 3075-3083
- Albertsson A.C., Erlandsson B., Hakkarainen M., Karlsson S. (1998), Molecular weight changes and polymeric matrix changes correlated with the formation of degradation products in biodegraded polyethylene, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, vol.6, No.4
- Ali Shah A., Hasan F., Hameed A., Ahmed S. (2008), Biological degradation of plastics : A comprehensive review, *Biotechnology Advances*, vol. 26 (3), 246-265
- Arnaud R., Dabin P., Lemaire J., Al-Malaika S., Chohan S., Coker M., Scott G., Fauve A., Maaroufi A. (1994), Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes, *Polymer Degradation and Stability*, vol.46, 211-224
- ASTM D883, Standard terminology relating to plastics
- ASTM D1248, Standard specification for polyethylene plastics extrusion materials for wire and cable
- Audouin L., Colin X., Fayolle B., Verdu J. (2007), Sur l'utilisation de la loi d'Arrhenius dans le domaine du vieillissement des polymères, *Matériaux & Techniques*, vol.95(3), 167-177
- Audouin L., Girois S., Achimsky L., Verdu J. (1998), Effect of temperature on the photooxidation of polypropylene films, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.60, 137-143
- Barral C. (2008), Etude des transferts d'eau et de gaz dans les géomatériaux argileux utilisés dans les couvertures des Installations de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND), Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France
- Bartolomeo P. (2003), Vers une prévision de la durée de vie des polymères géosynthétiques, Principes de bases - Etat de l'art - *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 243, Mars Avril 2003, Ref 4456, 47-69
- Begley T., Castle L., Feigenbaum A., Franz R., Hinrichs K., Lickly T., et al. (2005), Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food contact plastics, *Food Addit Contam*, vol.22(1), 73-90

-
- Bertholdo M. & Ciardelli F.(2004), Water extraction and degradation of a sterically hindered phenolic antioxidant in polypropylene films, *Polymer*, vol.45(26), 8751-8759
- Bonhomme S., Cuer A., Delort A-M., Lemaire J., Sancelme M., Scott G. (2003), Environmental biodegradation of polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 81, 441-452
- Brady K.C., McMahon W., Lamming G. (1994), Thirty year ageing of plastics, Transport Research Laboratory, project report 11, EA72A/BG, ISSN 0968-4093
- Brandsch J., Mercea P., Piringer O. (2000), Modeling of additive diffusion coefficients in polyolefins, In: Risch SJ, Editor. Food packaging testing methods and applications, Vol.753. Washington DC: ACS Symposium Series, 27-36
- Cannard H., Benchet R., Gerbaud F., Grivaud S. (2011), Contrôle par thermographie infrarouge des doubles soudures avec canal central des géomembranes plastomères, In: Proceedings Rencontres Géosynthétiques 2011, Tours, France
- Calvert P.D. & Billingham N.C. (1979), Loss of additives from polymers: a theoretical model, *J Appl Polym Sci* 24, 357
- Carraro A., Castaldo S., Cazzuffi D., Fede L., Viviani G. (1997), Behaviour of geomembranes in presence of synthetic landfill leachate, Sixth International Landfill Symposium, Sardinia 1997, vol.III, p229
- Chiellini E., Corti A., Swift G. (2003), Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.81, 341-351
- Christensen T.H. & Kjeldsen P. (1989), Basic Biochemical Processes in Landfills, Sanitary Landfilling, Process, Technology and Environmental Impact. London UK : Academic Press, 22-49
- Colin X., Fayolle B., Audouin L., Verdu J. (2003), About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics, *Polymer Degradation and Stability*, vol.80, p 67-74
- Costa L., Luda M.P., Trossarelli L. (1997), Ultra high molecular weight polyethylene –II. Thermal and photo-oxidation, *Polymer Degradation and Stability*, vol.58(1-2), 41-54
- Denisov E.T. (2000), Polymer oxidation and antioxidant action, in *Handbook of Polymer Degradation*, 2nd edition , Ed. S. Halim Hamid, Marcel Dekker Inc., New York Basel, Chap.8, 383-419
- Djouani F., Patel B., Richaud E., Fayolle B., Verdu J. (2011), Antioxidants loss kinetics in polyethylene exposed to model ethanol based biofuels, *Fuels*, vol.93, 502-509
- Düllmann H. & Eiseile B. (1993), The analysis of various landfill liners after 10 years exposure to leachate, *Geoconfine'93*, Montpellier, Volume 1
- Duquennoi C., Bernhard C., Gaumet S. (1995), Laboratory ageing of geomembranes in landfill leachates, *Proceedings Sardinia 95*, Fourth Landfill Symposium, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy, pp 397-404

-
- Eith A.W. & Koerner G.R. (1997), Assessment of HDPE geomembrane performance in a municipal solid waste landfill double liner system after eight years of service, *Geotextiles and Geomembranes*, vol.15, 277-287
- Eldsäter C. Erlandsson B., Renstad R., Albertsson A.C., Karlsson S. (2000), The biodegradation of amorphous and crystalline regions in film-blown poly(epsilon-caprolactone), *Polymer*, Vol.41(4), 1297-1304
- Eubeler J.P., Bernhard M., Knepper T.P. (2009), Environmental biodegradation of synthetic polymers, Part. II: Biodegradation of different polymer groups, *Trends Anal. Chem.*
- Fayolle B. & Verdu J. (2005), Vieillissement physique des matériaux polymères, *Techniques de l'ingénieur*, COR108 :1–19.
- Fayolle B., Colin X., Audouin L., Verdu J. (2007), Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92(2), 231-238
- Fayolle B., Richaud E., Colin X., Verdu J. (2008), Review: Degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state, *J. Mater. Sci.*, vol. 43, 6999-7012
- Fayolle B. (2009), Fragilisation des polymères induite par dégradation, aspects cinétiques, *Habilitation à Diriger des Recherche*, 2009
- Frayner P.D., Tong P.P.-L., Dreher W.W. (1977), The role of intercrystalline links in the environmental stress cracking of high density polyethylene, *Polymer engineering and science*, vol.17(1), 27-31.
- Fritz-Feugeas F., Cornet A., Tribollet B. (2008), *Biodeterioration des matériaux : Action des microorganismes, de l'échelle nanométrique à l'échelle macroscopique*, Edition Ellipses, Juillet 2008
- Gedde U.W. & Ifwarson M. (1990), Molecular structure and morphology of crosslinked polyethylene in an aged hot water-pipe, *Polymer Eng. Sci.*, vol.30(4), 202-210
- Gugumus F. (1995), Re-examination of the role of hydroperoxides in polyethylene and polypropylene : chemical and physical aspects of hydroperoxides in polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, vol.49(1), 29-50
- Guide de pose géomembranes Siplast (2005), *Cahier des charges produits 3/4*, Geonap, Septembre 2005, pp.5
- Gu J-D. (2003), Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances, *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 52, 69-91
- Gulec S. B., Edil T. B., Benson C. H. (2004), Effect of acidic mine drainage on the polymer properties of an HDPE geomembrane. *Geosynthet. Int.*, 2(11), 60–72.
- Haider N. & Karlsson S. (2001), Loss of Chimassorb 944 from LDPE and identification of additive degradation products after exposure to water, air and compost, *Polymer Degradation and Stability*, vol.74, 103-112

-
- Haxo Jr., Kamp H.E., Lawrence C. (1990), Destructive testing of geomembrane seams: shear and peel testing of seam strength, *Geotextiles and Geomembranes*, vol.9, 369-395
- Hert M. (1982), Propriétés physiques et mécaniques des Polyéthylènes, Chapitre II, Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires
- Hiatt R., Smythe R.J., McColeman C. (1971), The reaction of hydroperoxides with triphenylphosphine, *Canadian Journal of Chemistry*, vol.49(10), 1707-1711
- Hoang E.M., Allen N.S., Liauw C.M., Fontan E., Lafuente P. (2006), The thermo-oxidative degradation of metallocene polyethylenes. Part 1 : Long term thermal oxidation in the solid state, *Polymer degradation and Stability*, Vol.91, 1356-1362
- Hsuan Y.G., Lord A.E., Koerner R.M. (1991), Effects of outdoor exposure on a high density polyethylene geomembrane, *Proceedings geosynthetics'91*, IFAI, Atlanta, 287-302
- Hsuan Y.G. & Koerner R.M. (1995), Long term durability of HDPE geomembrane: Part I Depletion of antioxidant. GRI Report, 16-35
- Hsuan Y.G. & Koerner R.M. (1998), Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, ASCE Vol.124, 532-541
- Hsuan Y.G. (2000), Data base of field incidents used to establish HDPE geomembrane stress crack resistance specification, *Geotextiles and Geomembranes*, vol.18, 1-22
- Hsuan Y.G. (2002), Approach to the study of durability of reinforcement and yarns in geosynthetics clay liners, *Geotextiles and Geomembranes*, Vol.20, p.63-76
- Iring M., Tüdos F., Fodor Zs., Kelen T. (1980), The thermo-oxidative degradation of polyolefines – Part 10. Correlation between the formation of carboxyl groups and scission in the oxidation of polyethylene in the melt phase, *Polymer Degradation and Stability*, vol.2, 143-153
- Jakubowicz I. (2003), Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE), *Polymer Degradation and Stability*, vol. 80, 39-43
- Kamiya Y. & Niki E. (1978), Aspects of degradation and stabilization of polymers, chap. Oxidative Degradation, Ed. H.H.G.Jellinek, 79-147
- Kelen T. (1983), *Polymer Degradation*, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, p.211
- Khabbaz F., Albertsson A.C., Karlsson S. (1999), Chemical morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 63, 127-138
- Khelidj N. (2006), Vieillessement d'isolants de cables en polyethylene en ambiance nucléaire, Thèse de Doctorat, Ecole National Supérieure des Arts et Métiers
- Khelidj N., Colin X., Audouin L., Verdu J., Monchy-Leroy C, Prunier V. (2006.a), Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part I- The case of "pure" radiochemical initiation, *Polymer Degradation & Stability*, vol. 91 (7), 1593-1597.

-
- Khelidj N., Colin X., Audouin L., Verdu J., Monchy-Leroy C, Prunier V. (2006.b), Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II- Low temperature thermal oxidation, *Polymer Degradation & Stability*, vol. 91(7), 1598-1605
- Kirchman D. & Mitchell R. (1982), Contribution of particle-bound bacteria to total microheterotrophic activity in five ponds and two marshes, *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 43, 200-209
- Klemchuk P.P. & Horng P.L (1984), Perspectives on the stabilization of hydrocarbon polymers against thermo-oxidative degradation, *Polymer Degradation and Stability*, vol.7, 131-151
- Klemchuk P.P. (1990), Degradable Plastics: A critical review, *Polymer Degradation and Stability*, vol.27, 183-202
- Koerner G.R & Koerner R.M. (2006), Long term temperature monitoring of geomembranes at dry and wet landfills, *Geotextiles and Geomembranes*, vol.24, 72-77
- Koerner R.M., Koerner G.R., Eith A.W., Ballod C.P. (2008), Geomembrane temperature monitoring at dry and wet landfills. In: *Global Waste Management Symposium, Colorado, USA (CD-ROM)*.
- Koutny M., Sancelme M., Dabin C., Pichon C., Delort A.M., Lemaire J. (2006), Acquired biodegradability of polyethylenes containing pro-oxidant additives. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1495-1503
- Koutny M., Amato P., Muchova M., Ruzicka J., Delort A-M. (2009), Soil bacterial strains able to grow on the surface of oxidized polyethylene film containing prooxidant additives, *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol.63, 354-357
- Lacoste J., Carlsson D.J., Falicki S., Wiles D.M. (1991), Polyethylene hydroperoxides decomposition products, *Polymer Degradation and Stability*, vol.34(1-3), 309-323
- Limm W. & Hollifield H.C. (1996), Modelling of additive diffusion in polyolefins, *Food Addit Contam A*, vol. 13(8), 949-967
- Luongo J.P. (2003), Infrared study of oxygenated groups formed in polyethylene during oxidation, *Journal of Applied Polymer Science*, vol.42, 139-150
- Lustiger, A. (1985), The molecular mechanism of slow crack growth in polyethylene, Ph.D dissertation, Drexel University
- Maisonneuve C., Pierson P., Duquennoi C., Morin A., (1997), Accelerated aging tests for geomembranes used in landfills, *Proceedings of the Sixth International Landfill Symposium, Sardinia'97, Vol.3, Cagliari, 207-216*.
- Maisonneuve C., Pierson P., Duquennoi C., Morin A., (1998), Assessing the long term behavior of geomembranes in multi-factor environments, *Proceedings of the Sixth International Conference on Geosynthetics, Vol.1, Atlanta, March.Industrial Fabric Association International, St Paul, MN, USA, 355-358*.

-
- Manzur A., Limon-Gonzalez M., Favela-Torres E. (2003), Biodegradation of physicochemically treated LDPE by a consortium of filamentous fungi, *Journal of Applied Polymer Science*, vol.92, 265-271
- Marten E., Müller R.J., Deckwer W.D. (2003), Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters, Part I : Low molecular mass model esters and aliphatic polyesters, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.80, 485-501
- Michaels A.S. & Bixler H.J (1961), Solubility of gases in polyethylene, *Journal of Polymer Science*, vol. 50, 393-412
- Moisan J.Y. (1980), Diffusion des additifs du polyéthylène-I : Influence de la nature du diffusant, *European Polymer Journal*, vol.16, 979-987
- Moisan J.Y. (1982), Diffusion des additifs du polyéthylène-I : Influence sur le vieillissement du polymère, *European Polymer Journal*, vol.18, 407-411
- Moisan J.Y. (1983), Solubilité des additifs du polyéthylène, *European Polymer Journal*, vol.19 (12), 1127-1130
- Müller W. & Jakob I. (2003), Oxidative resistance of high-density polyethylene geomembranes, *Polymer Degradation and Stability*, vol.79, 161-172
- Myers D. (1988), *Surfactant Science and Technology*, VCH Publishers, New York
- Nagy K., Epacher E., Staniek P., Pukanszky B. (2003), Hydrolytic stability of phenolic antioxidants and its effects on their performance in high density polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, vol.82, 211-219
- Needham A.D., Smith J.W.N. Smith, Gallagher E.M.G. (2006), The service life of polyethylene geomembrane barriers, *Engineering Geology*, vol.85, 82-90
- Ojeda T. F.M., Dalmolin E., Forte M.M.C., Jacques R.J.S., Bento F.M., Camargo F.A.O. (2009), Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 94, 965-970
- Osawa Z. (1992), Photo-induced degradation of polymers, In *Handbook of Polymer Degradation*, Hamid A.H., Amin M.B, Maadhah A.G., Marcel Dekker Inc., New-York, 169-217
- Oswald H.J. & Turi E. (1965), The deterioration of polypropylene by oxidative degradation, *Polymer Engineering and Science*, Vol.5, 3, 152-158
- Pandazakos G., Beazi-Katsioti M.B., Tarantili P. (2009), A 4 month accelerated aging study of geomembranes exposed to landfill leachate, *Journal of Elastomers and Plastics*, Vol.41(1), 23-39
- Peggs I.D., Lawrence C., Thomas R. (2002), The oxidation and mechanical performance of HDPE geomembranes : a more practical durability parameter, 7th IGC, Nice 2002, 779-782

-
- Philippart J.L. & Gardette J.L. (2001), Thermo-oxidation of isotactic polypropylène in 32O₂-36O₂ : comparision of type mecanisms of thermo-and photo-oxidation, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.73, 185-187
- Pospisil J. (1993), Chemical and photochemical behaviour of phenolic anti-oxidants in polymer stabilisation : a state of the art report, part I & II, *Polymer Degradation and stability*, vol. 40, 217-232
- Potts J. E., Clendinning R. A., Ackart W. B. (1973), Conference: Degradability of Polymers and Plastics. Institution of Electrical Engineers, The Plastic Institute, London.
- Prud'homme E. (1998), Les géosynthétiques bentonitiques dans la réglementation française concernant les centres de stockage de déchets ménagers et assimilés, *Proc. Géo-Bento, Etanchéité par Géosynthétiques Bentonitiques : état de l'art*, INSA, Lyon et BRGM, Paris, 2-3 February, 187-192
- Rabello M.S. & White J.R. (1997), Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene - I. Chemi-cristallization, *Polymer*, vol. 38(26), 6379-6387
- Richaud E. (2006), Durabilité des géotextiles en polypropylène, Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers
- Richaud E., Colin X., Fayolle B., Audouin L., Verdu J. (2008), Induction period in the low-temperature thermal oxidation of saturated hydrocarbons :example of polyethylene, *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol.40(12), 769-777
- Richaud E., Fayolle B., Verdu J. (2011), Polypropylene stabilization by hindered phenols - Kinetic aspects, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96 (1), 1-11
- Rigo J.M., Frederic B., Courard L., Breul B., Detaille L., Legrand C. (1995), Contribution à l'étude du phénomène de "stress-cracking" par des mesures du temps d'induction à l'oxydation, *Rencontres Geosynthétiques 1995, Session Comportement, Choix et Essais des Matériaux*
- Rimal S., Rowe R.K., Hansen S. (2004), Durability of geomembrane exposed to Jet Fuel A-1, 57th Canadian Geotechnical Conference, Quebec City, October, Section 5D, 13-19.
- Rimal S. & Rowe R.K. (2009), Diffusion modelling of OIT depletion from HDPE geomembrane in landfill applications, *Geosynthetics International*, Vol. 16(3), 183-196.
- Rollin A.L., Mlynarek J., Zanesco A. (1994), Performance changes in aged in situ HDPE geomembranes, In: Christensen, T.H., et al. (Eds.), *Landfilling of Waste: Barriers*, E&FN Sons (Chapman Hall), London, UK, pp.915-924
- Rowe R.K., Hsuan Y.G., Lake C.B., Sangam P., Usher S. (1998), Evaluation of a composite (geomembrane/clay) liner for a lagoon after 14 years of use, *Proceedings of the Sixth International Conference on Geosynthetics*, Vol.1, Atlanta, March.Industrial Fabric Association International, St Paul, MN, USA, 191-196.
- Rowe K.R. & Sangam H.P. (2002), Durability of HDPE geomembranes, *Geotextiles and Geomembranes*, vol 20, 77-95

-
- Rowe R.K., Sangam H.P., Lake C.B. (2003), Evaluation of HDPE geomembrane after 14 years as a leachate lagoon liner, *Can. Geotech. Journal*, Vol. 40, 536-550
- Rowe R.K. (2005), Long term performance of contaminant barrier systems, *Geotechnique*, vol.5, 631-678
- Rowe R.K., Islam M.Z., Hsuan Y.G. (2008), Leachate chemical composition effects on OIT depletion in an HDPE geomembrane, *Geosynthetics International*, vol.15, No.2
- Rowe R. K. & Rimal S. (2008), Depletion of antioxidants from an HDPE geomembrane in a composite liner. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, 134(1), 68–78.
- Rowe K.R. & Hoor A. (2009), Predicted temperatures and service lives of secondary geomembrane landfill liners, *Geosynthetics International*, vol 16(2), 71-82
- Rowe R.K., Rimal S., Sangam H. (2009), Ageing of HDPE geomembrane exposed to air, water and leachate at different temperatures, *Geotextiles and Geomembranes* , vol.27, 137-151
- Rowe R.K., ASCE F., Islam M.Z., Hsuan Y.G. (2010), Effects of thickness on the aging of HDPE geomembranes, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental engineering*, vol.136, 299-309
- Saadi Z. (2008), Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation - Etude de l'écotoxicité de ces polymères, Thèse de l'université du Maine
- Saha S.K. & Tsuji H. (2006), Hydrolytic degradation of amorphous films of L-lactide copolymers with glycolide and D-lactide, *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol.291, 357-368
- Sangam H.P. (2001), Performance of HDPE geomembrane liners in landfill applications, PhD. Thesis, Department of Civil Environmental Engineering, The University of Western Ontario, Ontario, Canada
- Sangam H.P. & Rowe R.K. (2002), Effects of exposure conditions on the depletion of antioxidants from high density polyethylene (HDPE) geomembranes, *Can. Geotech. J.*, vol. 39, 1221-1230
- Satlewal A., Soni R., Zaidi M., Shouche Y., Goel R. (2007), Comparative biodegradation of HDPE and LDPE using an indigenously developed microbial consortium, *Journal of Microbiology of Biotechnology*, vol.18, 477-482
- Schultz J.M. (1984), Microstructural aspects of failure in semicrystalline polymers, *Polymer Engineering and Science*, Vol.24, 770-785
- Sivan A., Szanto M., Pavlov V. (2006), Biofilm development of the polyethylenede grading bacterium *Rhodococcus ruber*, *Appl Microbiol Biotechnol* 2006;72(2):346–52.

-
- Smith G.D., Karlsson K., Gedde U.W. (1992), Modeling of antioxidant loss from polyolefins in hot-water applications. I: model and application to medium density polyethylene pipes, *Polymer Engineering and Science*, vol. 32 (10), 658–667.
- Surmann R., Pierson P., Cottour P. (1995), Geomembrane liner performance and long term durability, *Proceedings Sardinie 95, Fourth Landfill Symposium, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy*, pp 405-414
- Teal T.K., Lies D.P., Wold B.J., Newman D.K. (2006), Spatiometabolic stratification of *Shewanella oneidensis* biofilms, *Applied and Environmental Microbiology*, 7324-7330
- Thörnblom K., Palmlöf M., Hjertberg T. (2011), The extractability of phenolic antioxidants into water and organic solvents from polyethylene pipe materials, *Polymer Degradation and Stability*, vol.96 (10), 1751-1760
- Tireau J. (2011), Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans, PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, Paris
- Touze-Foltz N., Lupo J., Barroso M. (2008), Keynote Lecture : Geoenvironmental applications of geosynthetics, *EuroGeo 4, Edinburgh, Scotland, September 2008*, 98 p.
- Touze-Foltz, N., Ahari, M., Mendes, M., Barral, C., Gardoni, M., Mazéas, L. (2012). Diffusion of phenolic compounds through an HDPE geomembrane. *Geotechnical Engineering Journal of the South East Asia Geotechnical Eng. Society*, Vol.43 (3), 19-29
- Verdu J. (1984), *Vieillessement des plastiques*, AFNOR Technique
- Verdu J., Colin X., Fayolle B., Audouin L. (2007), Methodology of lifetime prediction in polymer aging, *Journal of Testing & Evaluation (ASTM)*, vol.35, 289-296
- Viebke J., Elble E., Ifwarson M., Gedde U.W. (1994). Degradation of unstabilized medium-density polyethylene pipes in hot-water applications. *Polymer Engineering and Science* 34 (17), 1354–1361
- Viebke J. & Gedde U.W. (2004), Antioxidant diffusion in polyethylene hot water pipes, *Polymer Engineering and Science*, vol.37, 896-911
- Volke-Sepulveda T., Saucedo-Castaneda G., Gutierrez-Rojas M., Manzur A., Favela-Torres E. (2002), Thermally treated low density polyethylene Biodegradation by *Penicillium pinophilum* and *Aspergillus niger*, *Journal of Applied Polymer Science*, vol.83, 305-314
- Weiland M., Daro A., David (1995), Biodegradation of thermally oxidized Polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, Vol 48, 275-289
- Wiles D.M. & Scott G. (2006), Polyolefins with controlled environmental degradability, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, 1581-1592
- Wyart D. (2007), Les polymères biodégradables, *Techniques de l'Ingénieur*, AM 3579, 1-21

- Yamada-Onodera K., Mukumoto H., Katsuyaya Y., Saiganji A., Tani Y. (2001), Degradation of polyethylene by a fungus *Penicillium simplicissimum* YK, *Polymer Degradation and Stability*, vol.72, 323-327
- Yoshida H. & Rowe R.K. (2003), Consideration of landfill liner temperature. In:Christensen, T.H. et al. (Eds.),*Proceedings of the Ninth International Waste Management and Landfill Symposium*, CISA, Italy (CD-ROM).
- Zanetti M., Bracco P., Costa L. (2004), Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, vol.85, 657-665
- Zweifel H. (1996), Effect of stabilization of polypropylene during processing and its influence on long term behaviour under thermal stress, *Polymer Durability, Degradation, Stabilization and Lifetime prediction*, American Chemical Society

Chapitre II. Matériaux & méthodes d'analyse du vieillissement

I. Matériaux étudiés	78
I.1 Polyéthylène	78
I.2 Géomembrane.....	83
II. Milieux de vieillissement	84
II.1 Lixiviat réel d'ISDND	84
II.2 Lixiviats synthétiques	84
II.2.1 Influence des paramètres biologiques : lixiviat synthétique concentré en inoculum.....	84
II.2.2 Influence des paramètres chimiques : lixiviat synthétique concentré en tensio-actif.....	85
II.2.3 Eau distillée	85
II.3 Récapitulatif des conditions de vieillissement.....	85
III. Suivi du vieillissement	86
III.1 Echelle moléculaire : évolution de la composition chimique des matériaux....	86
III.1.1 Détermination de la teneur en antioxydants	86
III.1.1.1 Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)	86
III.1.1.2 Spectroscopie Ultra-Violet (UV)	88
III.1.1.3 Analyse Enthalpique Différentielle (AED) sous oxygène : mesure du Temps d'Induction à l'Oxydation (TIO).....	88
III.1.2 Dosage des acides carboxyliques par dérivatisation à l'ammoniac et spectroscopie IRTF	89
III.2 Echelle macromoléculaire : détermination de la masse moléculaire par Chromatographie de Perméation sur Gel Haute Température (CPG-HT)	90
III.3 Echelle microstructurale : évolution de la structure cristalline du PEHD	91
III.3.1 Détermination du taux de cristallinité par AED.....	91
III.3.2 Diffraction des Rayons X aux petits angles	92
III.4 Caractérisation mécanique : essais de traction uniaxiale.....	94
III.5 Evaluation de l'activité biologique à la surface des films et de la GMB en PE95	
III.5.1 Présence du biofilm.....	95

III.5.1.1	Marquage fluorescent au DAPI et analyse par microscopie confocal à balayage laser	95
III.5.1.2	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	96
III.5.2	Quantification du biofilm	96
III.5.2.1	Spectroscopie IRTF en mode « Attenuated Total Reflectance » (ATR)	96
III.5.2.2	Mesure de l'Adénosine Tri Phosphate (ATP)	96
IV.	Références bibliographiques	97

Sur la base de la bibliographie précédemment réalisée (chapitre I), ce second chapitre décrit les différents matériaux étudiés ainsi que les conditions de préparation et de vieillissement que nous leur avons appliqués. Les différentes techniques d'analyse et de caractérisation physico-chimiques, structurales et morphologiques sont ensuite décrites.

I. Matériaux étudiés

Afin de faciliter l'analyse du vieillissement du PE et négliger les phénomènes de diffusion des stabilisants dans le polymère, les vieillissements ont d'abord été réalisés sur des films fins (d'épaisseur inférieure à 250 μm). Dans un second temps, nous avons étudié le comportement d'une GMB en PE commerciale.

I.1 Polyéthylène

Au cours de cette étude, deux types de PE ont été analysés :

- Le PE_{GMB} : un copolymère d'éthylène/octène qui nous a été fourni sous forme de granulés stabilisés avec des antioxydants de process (efficaces à haute température) et dont la nature ne nous a pas été précisée. Ce copolymère correspond à la matrice de base d'une GMB commerciale utilisée dans les ISDND. Les caractéristiques physico-chimiques sont reportées dans l'Annexe I ;
- Le PE_{0,3} : un Polyéthylène Haute Densité (PEHD) auquel a été ajouté 0,3% en masse d'un antioxydant phénolique, l'Irganox 1010 (Figure II-1).

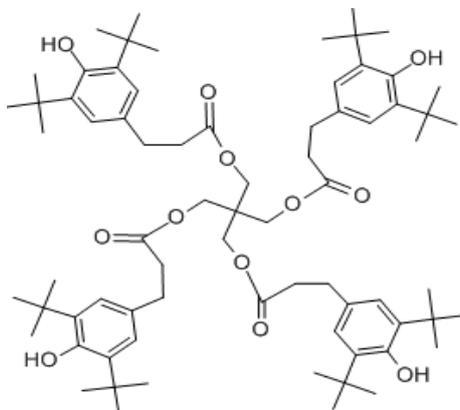


Figure II-1 : Formule de l'Irganox 1010

Les études ont été réalisées sur les films de ces deux polyéthylènes, dont les propriétés physico-chimiques sont présentées dans le Tableau II-1.

En parallèle, des films de PE purs qui correspondent au copolymère d'éthylène/octène et au PEHD ont été obtenus après extraction des AO.

Films de PE stabilisés

Les films de PE ont été obtenus à l'aide d'une presse pour laquelle il est possible de régler la température des plaques et d'établir un cycle comprenant un temps d'approche des deux plaques et un temps de maintien à une distance donnée. La mise en forme des échantillons composés de la matrice de PE des GMB a été obtenue après pressage à 200°C, en plaçant une masse d'environ 3g de PE_{GMB} stabilisé sous une pression de 3MPa durant 40 secondes. Les films ainsi obtenus ont une épaisseur d'environ 200 µm ± 50µm.

Les films de PE_{0,3} ont été préparés au moyen d'une extrudeuse Brabender, à partir de poudres de PEHD et d'Irganox 1010. Le fourreau est chauffé au moyen de trois colliers ($T_{zone 1} = 150^{\circ}\text{C}$, $T_{zone 2} = 180^{\circ}\text{C}$, $T_{zone 3} = 200^{\circ}\text{C}$), avec une vitesse de la vis de l'extrudeuse de 10 tr.min⁻¹. Les films ainsi obtenus ont une épaisseur d'environ 150 µm ± 30µm. Les mesures d'épaisseur sont réalisées par courant de Foucault à l'aide d'une jauge d'épaisseur Dualscope MP40. Les propriétés physico-chimiques initiales des films obtenus sont résumées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Propriétés physico-chimiques initiales des films fabriqués à partir des deux types de PE

	PE stabilisé de la géomembrane PE_{GMB}	PE + 0,3% Irganox 1010 PE_{0,3}
Densité*	0,911 ± 0,001	0,949± 0,001
Température de fusion** (°C)	128	132
Taux de cristallinité** (%)	51	50
Masse moléculaire moyenne en poids*** (kg.mol⁻¹)	136,7 ± 3,3	262,5 ± 1,4
Masse moléculaire moyenne en nombre*** (kg.mol⁻¹)	44,1 ± 1,8	8,6 ± 0,4

* Mesurée par un dispositif de pesée installé sur une balance *Mettler TOLEDO* dans de l'air et dans de l'acétone.

** Mesuré par analyse enthalpique différentielle avec une vitesse de montée en température de 10°C.min⁻¹ sous atmosphère inerte.

*** Mesurée par chromatographie d'exclusion stérique à 145°C dans le 1,2,4 trichlorobenzène avec un système chromatographique équipé d'une triple détection (Viscosimètre, Indice de réfraction et Laser).

A partir des films obtenus, des échantillons de 4 cm de long et de 1 cm de large ont été découpés. Les échantillons ont été conservés à une température de + 4°C à l'abri de la lumière avant vieillissement.

La nature des antioxydants contenus dans le PE_{GMB} a été déterminée à l'aide de mesures spectrométriques infrarouges et UV ainsi que par des analyses chromatographiques à polarité de phase inversée (phase stationnaire C18).

Spectroscopie IRTF et UV

Les analyses spectrométriques infrarouges et UV ont mis en évidence la présence d'AO de types phénoliques (Figure II-2) et phosphites (Figure II-3).

La technique de spectroscopie IR par :

- La présence des vibrations d'élongation dans le plan des liaisons (O-H) à 3648 cm⁻¹ des phénols du stabilisant phénolique ;
- La présence des bandes d'absorption situées à 1191 cm⁻¹ de la liaison (P-O), 850 cm⁻¹ du groupement P(III)-[O-Aryl]₃ et 772 cm⁻¹ de la liaison (P-O-C) du phosphite type Irgafos 168 (Figure II-2) ainsi qu'une bande à 966 cm⁻¹ caractéristique du phosphite oxydé en phosphate O=P(V)-[O-Aryl]₃.

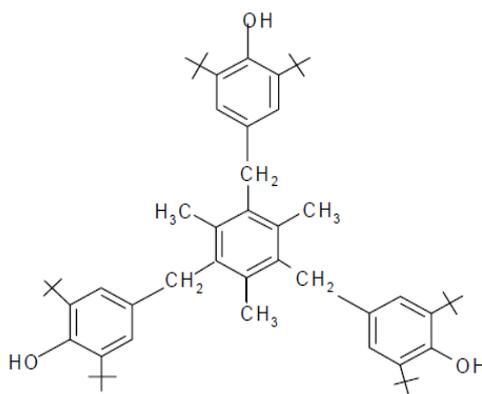


Figure II-2 : Formule de l'Irganox 1330

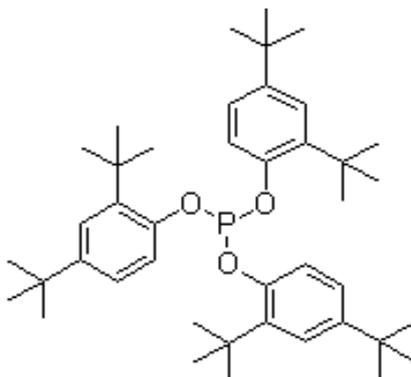


Figure II-3 : Formule de l'Irgafos 168

Parallèlement, le spectre UV met en évidence la présence d'une bande d'absorption dont le maximum est situé à 275 nm, caractéristique des liaisons π délocalisées, donc le groupement phénol de l'Irganox et le phényle de l'Irgafos 168.

Chromatographie liquide à polarité de phase inverse

Les analyses par chromatographie à polarité de phase inverse, dont les conditions d'analyse sont décrites dans l'Annexe II, ont permis de détecter la présence de plusieurs antioxydants dans la matrice de PE_{GMB}.

La comparaison des temps de rétention obtenus pour les AO extraits du PE_{GMB} avec ceux d'AO commerciaux purs nous a permis de mettre en évidence de façon univoque la présence de l'Irgafos 168 sous sa forme oxydée et de l'Irganox 1330 (Annexe II).

La concentration de chaque antioxydant initialement présent dans le PE_{GMB} a ensuite été déterminée à partir des droites d'étalonnage de l'Irgafos 168 et de l'Irganox 1330. D'après les résultats obtenus, il semblerait que la matrice de PE_{GMB} soit composée d'environ 60% d'Irganox 1330 et 40% d'Irgafos 168.

Films de PE purs

L'étude des mécanismes de vieillissement du PE est réalisée sur les films de PE purs, c'est-à-dire sans stabilisants. L'extraction des stabilisants (phénols et phosphites) est réalisée en purifiant les films de PE stabilisés par chauffage à reflux dans du chloroforme pendant 48h (400 ml pour 20 films immergés). Les films ont ensuite été séchés à 60°C sous vide pour éviter tout phénomène d'oxydation.

L'extraction des antioxydants a été vérifiée par le suivi de la disparition du massif d'absorption UV entre 260 et 290 nm, caractéristique des groupements phényles présents dans les AO phénoliques et phosphites.

On notera que les mesures de TIO par analyse enthalpique différentielle (AED) selon la norme NF EN ISO 11357 se sont avérées trop peu sensibles pour mettre en évidence la présence d'AO non extraits.

Les échantillons ont été conservés à une température de + 4°C à l'abri de la lumière avant incubation.

Films de PE purs oxydés

Les mécanismes de vieillissement qui ont lieu lorsque le PE de la géomembrane est en contact avec un lixiviat, sont étudiés à partir de films de PE vierges et pré-oxydés à une concentration en carbonyle comprise entre 0,1 et 0,4 mol.kg⁻¹.

Bien que la quantité d'oxygène et l'état d'oxydation des géomembranes dans le fond des alvéoles d'ISDND soient faibles, nous avons choisi de nous placer à un niveau d'oxydation suffisamment élevé pour nous permettre de mettre en évidence l'évolution de la concentration des fonctions carbonyles du PEHD mis au contact d'un lixiviat.

Les pré-oxydations du PE sont réalisées à 105°C dans une étuve sous air à la pression atmosphérique. Le temps d'oxydation nécessaire est déterminé en traçant la cinétique d'augmentation de la concentration en fonctions carbonyles par Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) au cours du temps (Figure II-4). Les concentrations en carbonyles sont déterminées par application de la loi de Beer-Lambert (Equation II-1) au pic maximum situé à 1715 cm⁻¹ :

$$[CO] = \frac{DO_{1715}}{\varepsilon_{1715} \cdot d \cdot l} \quad \text{(Equation II-1)}$$

où :

- [CO] représente la concentration en groupements carbonyles (en mol.kg⁻¹).
- l est l'épaisseur de l'échantillon (en cm).
- d est la densité du PE, prise égale à 0,95 kg.l⁻¹.
- ε_{1715} est le coefficient d'extinction molaire : $\varepsilon_{1715} = 300 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (Rugg, 1954)

En se plaçant à 1715 cm⁻¹, nous avons cherché à déterminer le temps de vieillissement thermo-oxydatif nécessaire pour atteindre une concentration en CO de 0,4 mol.kg⁻¹. Elle correspond à la concentration maximale en CO qui peut être atteinte sans que la bande d'absorption à 1715 cm⁻¹ du film de PE d'épaisseur 200 µm environ ne sature. Suivie sur trois positions du même film, la courbe de la cinétique d'oxydation du PE de la GMB (Figure II-4) a permis de déterminer que cette concentration est atteinte après une durée d'oxydation d'environ 320 heures sous pression atmosphérique. Les écarts types élevés mesurés à partir de

300 heures de vieillissement, traduisent le caractère hétérogène de l'oxydation des films de PE_{GMB}.

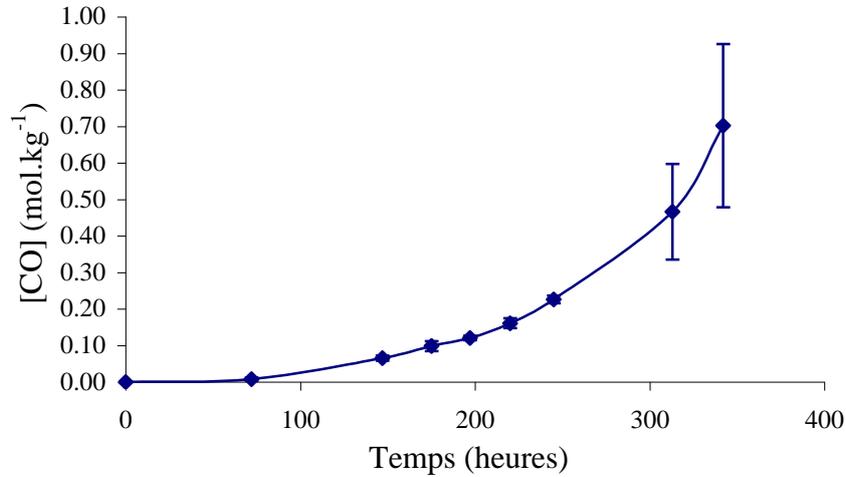


Figure II-4: Variation de la concentration en carbonyles en fonction du temps à 105°C des films correspondant à la matrice de PE des GMB

I.2 Géomembrane

Une géomembrane commerciale utilisée dans les ISDND a été choisie pour cette étude. Elle présente une épaisseur de 2,0 mm et est constituée de la matrice de PE décrite dans le paragraphe I-1 à laquelle sont ajoutés du noir de carbone et des stabilisants de process et UV. Le Tableau II-2 regroupe les différentes propriétés usuelles de cette GMB, mesurées selon des méthodes d'essais normalisés.

Tableau II-2: Propriétés usuelles de la géomembrane en PE étudiée

Propriétés	Méthode	Résultats
Densité (g.cm ⁻³)	Appareil Mettler Toledo (dans l'eau à 20°C ± 0,2)	0,948
Temps d'Induction à l'oxydation (min)	NF EN-728 (190°C et vitesse de montée en température 10°C.min ⁻¹)	250,5 ± 4,0
Taux de cristallinité (%)	Mesuré par AED avec une vitesse de montée en température 10°C/min	51,7 ± 2,0
Résistance à la traction au seuil (MPa)	NF EN ISO 527-3	19,23 ± 0,2
Résistance à la traction à la rupture (MPa)	NF EN ISO 527-3	37,93 ± 4,4
Allongement au seuil (%)	NF EN ISO 527-3	16,8 ± 1,4
Allongement à la rupture (%)	NF EN ISO 527-3	1178 ± 139

II. Milieux de vieillissement

Les différents films et la GMB en PE ont été vieillis dans trois milieux différents : le lixiviat d'ISDND et du lixiviat synthétique pour évaluer l'influence des paramètres chimiques et biologiques de ces milieux, et de l'eau distillée utilisée comme milieu témoin lors de l'étude du phénomène physique de perte des AO des matériaux. Afin d'accélérer les phénomènes de vieillissement et déterminer les paramètres cinétiques associés, cinq températures d'analyses ont été considérées : 105°C, 85°C, 70°C, 55°C et 35°C.

II.1 Lixiviat réel d'ISDND

Afin de nous placer dans les conditions les plus agressives de la vie d'une GMB placée dans une alvéole ou un bassin d'ISDND, nous avons choisi de travailler avec un lixiviat « jeune » en phase d'acidogenèse. Ainsi le lixiviat dans lequel sont incubés les échantillons est un lixiviat issu d'un casier d'un site en exploitation depuis 18 mois, composé en majorité d'ordures ménagères (Tableau II-3).

Tableau II-3: Composition des déchets du site de prélèvement du lixiviat

Types de déchets	Ordures Ménagères (OM)	Déchets Industriels Banals (DIB) vrai (*)	Boues	Encombrant
Pourcentage	61.80%	37.23%	0.95%	0.02%

* La dénomination « DIB vrai » est utilisée en opposition au « DIB type OM ». Le site n'a pas réceptionné de « DIB type OM » sur ce casier.

Le lixiviat a un pH de 7,3.

II.2 Lixiviats synthétiques

II.2.1 Influence des paramètres biologiques : lixiviat synthétique concentré en inoculum

Afin d'accélérer les dégradations biologiques, une concentration en inoculum correspondant à dix fois la concentration réelle est étudiée. Les inocula sont récupérés par centrifugation selon un mode opératoire adapté aux quantités de l'étude (Annexe III). Les inocula sont conservés dans des tubes de centrifugation Eppendorf® à - 20°C et le surnageant à + 4°C dans des bouteilles en verre à l'abri de la lumière.

II.2.2 Influence des paramètres chimiques : lixiviat synthétique concentré en tensio-actif

La composition du lixiviat synthétique que nous avons utilisé (Tableau II-4) est basée sur le travail réalisé par Guyonnet et al., (2009) dont les résultats reposent sur des analyses de compositions des lixiviats réels présents dans les ISDND en France (SITA-FD, comm. Pers.) et des données étrangères présentes dans la littérature (Kjeldsen et al., 2002). L'étude réalisée par Guyonnet et al. (2009) a pour objectif l'obtention d'une composition de lixiviat synthétique représentative d'un lixiviat « jeune », et par conséquent plutôt agressif.

Tableau II-4: Composition chimique en g.l⁻¹ du lixiviat synthétique de cette étude

pH	Ca(OH) ₂	CaCl ₂	MgCl ₂ ·6(H ₂ O)	KOH	NH ₄ Cl	MgSO ₄ ·7(H ₂ O)	CH ₃ COOH	CH ₃ COONa
5,4	0,5186	2,7933	0,9521	0,9538	2,1396	1,2324	1,8012	4,0824

Dans le but d'évaluer l'impact des tensio-actifs présents dans le lixiviat sur le comportement des antioxydants et en se fondant sur les travaux réalisés par Rowe et al., (2010), un tensio-actif commercial, l'Igepal CA 720[®] (Figure II-5) a été ajouté à une concentration de 5 ml.l⁻¹ au lixiviat synthétique précédemment présenté. Les travaux réalisés par Rowe et al. (2008) ont démontré que les cinétiques d'extraction des AO sont les mêmes qu'ils soient en présence d'Igépal CA 720[®] ou d'un détergent commercial (Tide[®]). L'effet du tensioactif étudié ici reproduit donc de façon accélérée les mécanismes de vieillissement pouvant être rencontrés sur site.

Ce lixiviat synthétique avec Igepal présente un pH de 6,6.

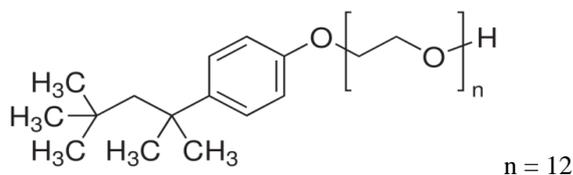


Figure II-5 : Formule semi-développée de l'Igepal CA 720[®]

II.2.3 Eau distillée

Afin d'évaluer l'influence de la composition chimique du lixiviat sur la perte des stabilisants des films et GMB en PE, un milieu témoin constitué d'eau distillée a été utilisé.

II.3 Récapitulatif des conditions de vieillissement

L'ensemble des conditions de vieillissement pour chacun des matériaux étudié est résumé dans le tableau II-5 suivant :

Tableau II-5: Récapitulatif des différents matériaux (films de PE et GMB en PE) et différentes conditions de vieillissement étudiés

	Lixiviat normal	Lixiviat synthétique	Eau
PE _{GMB}	105°C, 85°C, 70°C, 55°C, 35°C	-	85°C 70°C
PE _{0,3}	85°C 70°C	85°C 70°C	85°C 70°C
Géomembrane PE	105°C 85°C	85°C 70°C	85°C 70°C

III. Suivi du vieillissement

III.1 Echelle moléculaire : évolution de la composition chimique des matériaux

III.1.1 Détermination de la teneur en antioxydants

Dans ce paragraphe, sont décrites les méthodes d'analyses qui nous ont permis de suivre l'évolution de la quantité en antioxydants présente dans les films de PE et dans la GMB au cours de leur incubation dans du lixiviat et dans l'eau. Les films de PE ont été analysés par trois techniques différentes : la spectroscopie IRTF, la spectroscopie UV et l'Analyse Enthalpique Différentielle (AED) par la mesure du temps d'induction à l'oxydation. Pour la GMB, du fait de son opacité, seule la mesure du temps d'induction à l'oxydation a été effectuée.

III.1.1.1 Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La quantité d'antioxydants des films de PE incubés dans le lixiviat a été suivie par la mesure de l'intensité d'absorption infrarouge caractéristique des fonctions chimiques présentes dans les antioxydants de types phénoliques (Irganox 1010 et 1330) et de type phosphite (Irgafos 168).

Dans le cas de l'antioxydant phénolique de type Irganox 1010 présent dans le PE_{0,3}, nous avons suivi la bande d'absorption IR de la fonction carbonyle de l'ester située à 1743 cm⁻¹ (Mallécol et al., 2001 ; Möller & Gevert, 2003 ; Djouani et al., 2012).

Pour l'antioxydant phénolique type Irganox 1330 présent dans le PE_{GMB}, nous nous sommes focalisés sur la vibration de la liaison C-O du phénol située à 1209 cm⁻¹.

Enfin, en ce qui concerne l'antioxydant de type phosphite, la quantité présente dans le film de polymère a été suivie par la bande d'absorption située à 848 cm⁻¹ de la fonction P(III)-[O-Aryl]₃, groupes actifs du phosphite et par la bande située à 966 cm⁻¹ attribuée à la fonction

O=P(V)-[O-Aryl]₃ des phosphates formés lors de la mise en œuvre des films de PE (Földes et al., 2006 ; Djouani et al., 2011).

La concentration en antioxydants phénolique et phosphite a été mesurée pour les longueurs d'ondes situées à 1743 cm⁻¹, 848 cm⁻¹ et 966 cm⁻¹, en utilisant la loi de Beer-Lambert. Nous avons utilisé les coefficients d'absorption molaire (ε) mesurés par Djouani et al. (2011) et Djouani et al. (2012) dans des films de PE (Tableau II-6).

$$[AO] = \frac{DO_{\lambda}}{\varepsilon_{\lambda} \cdot e} \quad \text{(Equation II-2)}$$

Avec :

- DO_λ, la densité optique à une longueur d'onde λ donnée mesurée à un temps t.
- e l'épaisseur du film en cm.
- ε le coefficient d'absorptivité molaire en l.mol⁻¹.cm⁻¹

Tableau II-6: Coefficients d'absorption molaire des antioxydants Irganox 1010 et Irgafos 168 (Djouani et al., 2011 ; Djouani et al., 2012)

Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Fonction chimique	Coefficient absorption molaire ε (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Antioxydant
1191	P-O	330	Irgafos 168
966	O=P(V)---[O-Aryl] ₃	938	
850	P(III)---[O-Aryl] ₃	318	
3650	Ar-OH	117	Irganox 1010
1743	-O-C=O	322	

Ne connaissant pas la valeur du coefficient d'absorption molaire de la liaison C-O à 1209 cm⁻¹ et, afin de nous affranchir des variations d'épaisseur des films, nous avons utilisé un Indice d'anti-oxydant (I_{AO}) calculé à partir de la valeur des absorbances mesurées pour cette longueur d'onde :

$$I_{AO1209} = \frac{DO_{1209}}{e} \times 100 \quad \text{(Equation II-3)}$$

Avec :

- DO₁₂₀₉, la densité optique à 1209 cm⁻¹ mesurée à un temps t.
- e l'épaisseur du film en μm.

Pour les analyses, un spectromètre Nicolet Impact 380 a été utilisé. Les spectres ont été enregistrés en mode absorbance, avec une résolution de 4 cm^{-1} et une accumulation de 32 spectres, et traités avec le logiciel Omnic 3.1.

III.1.1.2 Spectroscopie Ultra-Violet (UV)

La spectrométrie UV est utilisée pour suivre le groupement phénol des molécules d'Irganox 1010 et d'Irganox 1330 dont l'absorption maximale se trouve vers 276 nm, ainsi que le groupement phényle phosphite de la molécule d'Irgafos 168 dont l'absorption maximum se trouve vers 265 nm.

Les spectres UV ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Lambda 5 muni d'une sphère d'intégration et enregistrés en mode transmittance.

III.1.1.3 Analyse Enthalpique Différentielle (AED) sous oxygène : mesure du Temps d'Induction à l'Oxydation (TIO)

La valeur du TIO correspond au temps nécessaire pour amorcer l'oxydation du polyéthylène sous oxygène pur en condition isotherme. Pour un échantillon stabilisé, le TIO correspond au temps nécessaire à la disparition de l'ensemble des fonctions stabilisantes.

En se fondant sur le mode opératoire présenté dans la norme NF-EN 728 (1997), ce TIO a été déterminé à une température de 190°C . A cette température, un échantillon de PE pur présente une valeur de TIO quasi-nulle (Tireau, 2011). Des échantillons de PE stabilisés et vieillis de masses comprises entre 5 et 10 mg ont été placés dans des capsules en aluminium avant d'être chauffées sous azote à 10°C par minute de 40°C à 190°C . Après un isotherme de 5 minutes permettant de stabiliser la température, l'azote est remplacé par de l'oxygène (débit de $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) durant la durée nécessaire à l'oxydation de l'échantillon (Figure II-6).

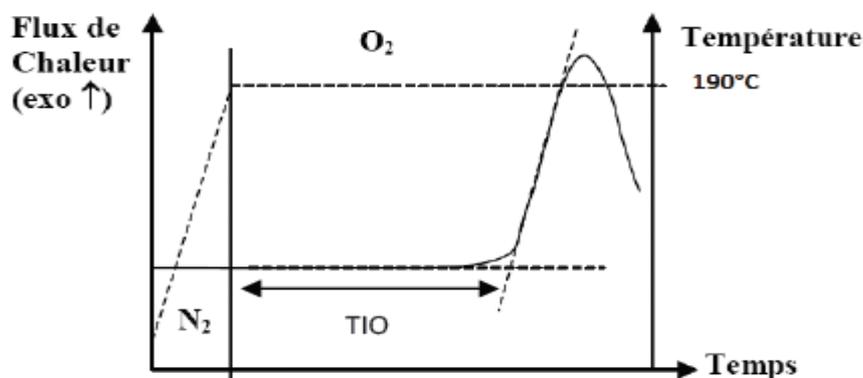


Figure II-6 : Méthode de détermination du Temps d'Induction à l'Oxydation à 190°C par AED (Richaud, 2006)

Les TIO, à l'état initial, des deux films et de la GMB en PE étudiés sont présentés dans le Tableau II-7.

Tableau II-7: Temps d'induction à l'oxydation à l'état initial des films et GMB en PE étudiés

	TIO (minutes) NF EN-728 (190°C)
Film PE_{0,3}	55,4 ± 6,2
Film PE_{GMB}	203,8 ± 11,5
GMB PE	250,5 ± 4,0

III.1.2 Dosage des acides carboxyliques par dérivation à l'ammoniac et spectroscopie IRTF

Le massif d'absorption infrarouge situé entre 1600 et 1800 cm⁻¹ se compose de la superposition de l'absorbance de différents types de composés carbonylés (lactones, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques...) formés lors de la thermo-oxydation du PE. Dans le but d'isoler les acides carboxyliques des autres espèces chimiques, un traitement à base d'ammoniac (NH₃) permettant de réduire les acides carboxyliques en carboxylates a été réalisé :



Les films de PE vieillis sont placés sur une plaque de céramique dans un dessiccateur au dessus de la solution réactive durant 48 heures.

L'ammoniac est obtenu à partir d'une solution équimolaire de NH₄Cl (12g) et NaOH (10g) dans 100 ml d'eau distillée, selon la réaction suivante :



Sur les spectres IR des films de PE oxydés, la formation des ions carboxylates RCOO⁻ se traduit par l'apparition d'une bande d'absorption à 1560 cm⁻¹, caractéristique de la liaison COO⁻, parallèlement à la diminution de la bande caractéristique des acides carboxyliques RCOOH située dans la région 1800-1650 cm⁻¹ (Figure II-7).

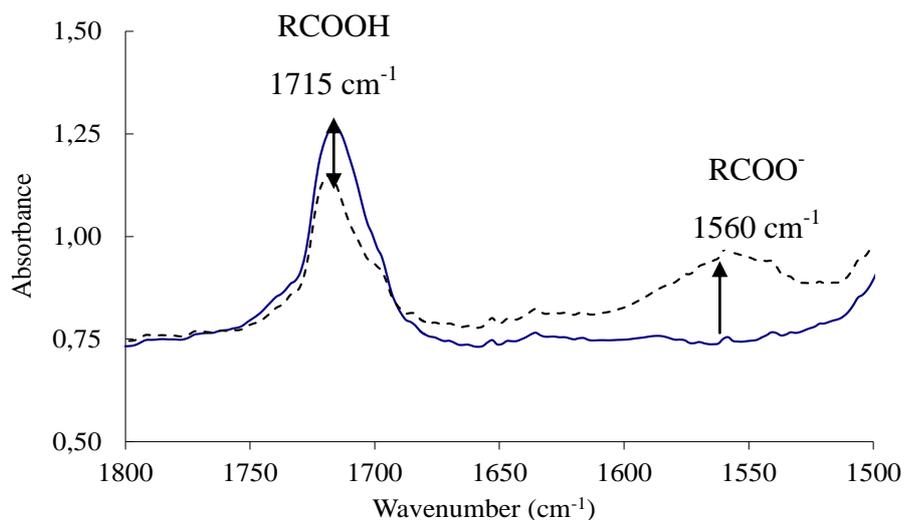


Figure II-7 : Modifications des spectres infrarouges du PE oxydé après traitement au NH_3

Le dosage des acides carboxyliques est obtenu par la soustraction des spectres avant et après dérivatisation.

III.2 Echelle macromoléculaire : détermination de la masse moléculaire par Chromatographie de Perméation sur Gel Haute Température (CPG-HT)

La formation de groupements carbonyles s'accompagne de coupures de chaînes qui sont mises en évidence par Chromatographie de Perméation sur Gel (CPG) à « ultra haute température ».

Cette technique est fondée sur la séparation des molécules d'un mélange en fonction de leur volume hydrodynamique lors de leur pénétration sélective dans les pores du gel d'une colonne chromatographique. A chaque valeur du volume de rétention correspond une masse moléculaire.

Dans le cas des polymères, une augmentation des faibles masses traduit des coupures de chaînes et une augmentation des fortes masses des réticulations.

Pour chaque échantillon, les masses moléculaires moyennes en nombre M_n , en poids M_w et l'indice de polymolécularité I_p sont mesurés. Le principe de calcul de ces différents paramètres est rappelé dans le Tableau II-8. Les valeurs des masses molaires moyennes en masse et en nombre et l'indice de polymolécularité sont déterminées à partir de courbes d'étalonnages universelles de polystyrènes étalons de masses molaires et d' I_p connues.

Tableau II-8 : Calcul de la masse moléculaire moyenne en nombre M_n , en poids M_w et de l'indice de polymolécularité I_p

\overline{M}_n	\overline{M}_w	I_p
$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$	$\overline{M}_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$	$I = \overline{M}_w / \overline{M}_n$

Avec n_i le nombre de macromolécules ayant un degré de polymérisation i (i est le nombre de monomères dans la macromolécule), M_i leur masse molaire et w_i les fractions en poids.

Ces analyses ont été effectuées grâce à un système chromatographique Agilent équipé de deux colonnes Plgel connectées en série et d'un système de triple détection (réfractométrie, viscosimètre et diffusion de lumière). Les échantillons de PE ont été dissous à une concentration de 2 mg.ml^{-1} dans du 1,2,4 – Trichlorobenzène (TCB) stabilisé par du Butylhydroxytoluène (BHT) à 0,025% en masse à 140°C puis $100 \mu\text{L}$ de solution sont injectés à 145°C sous un flux TCB de 1 ml.min^{-1} . A partir des chromatogrammes obtenus, les valeurs de M_w , de M_n et d' I_p ont été calculées en utilisant le logiciel GPC Cirrus (Polymer Labs).

A partir des masses moléculaires moyennes en poids, la concentration en coupures de chaînes (s) est calculée par application de la loi de Saito :

$$\frac{s}{2} = \left(\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w0}} \right) \quad (\text{Equation II-6})$$

avec M_w et M_{w0} les masses moléculaires moyennes à l'instant t et à l'état initial.

III.3 Echelle microstructurale : évolution de la structure cristalline du PE

III.3.1 Détermination du taux de cristallinité par AED

Résultant en partie des modifications chimiques, le vieillissement des polymères se traduit par des modifications de l'organisation structurale des chaînes macromoléculaires. L'AED est une technique qui permet de déterminer les proportions de phases cristallines et amorphes contenues dans un échantillon. Le principe de fonctionnement du calorimètre est de mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien d'un matériau à la même température que celle d'un échantillon de référence. L'enregistrement d'un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur entre ces deux éléments permet alors de déterminer l'enthalpie de fusion, représentative de la quantité de phase cristalline présente dans l'échantillon (Figure II-8).

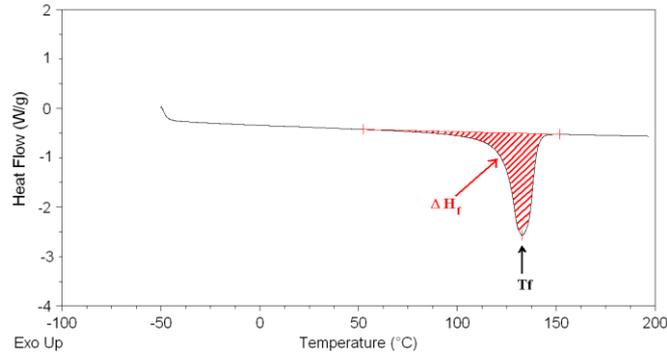


Figure II-8 : Enthalpie (ΔH_f) et température de fusion (T_f) du PE sur un thermographe d'AED

Les enthalpies de fusion ΔH_f sont évaluées à partir de l'aire sous les pics de fusion. Le taux de cristallinité en masse est alors déterminé par la relation suivante :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}} \quad (\text{Equation II-7})$$

La valeur de ΔH_{f0} correspond à l'enthalpie de fusion d'un échantillon 100% cristallin. Pour le PEHD, la valeur de ΔH_{f0} rapportée dans la littérature est de 287 J.g^{-1} (Baur et al., 1970; Hoekstra et al., 1995).

Les essais d'AED sont réalisés grâce à un analyseur enthalpique différentiel Q100 TA Instruments équipé du logiciel d'analyse Universal Analysis 2000. Les plages d'expérimentation en température vont de 40 à 190°C, avec des vitesses de montée et de descente en température de 10°C par minute. La masse des échantillons analysés est comprise entre 5 et 10 mg.

III.3.2 Diffraction des Rayons X aux petits angles

La technique de Diffraction des Rayons X aux petits angles (SAXS) met en évidence des objets de quelques centaines d'Angströms. Dans le cas du PE, cette technique permet de caractériser une longueur caractéristique de répétition de la microstructure : L_p . Cette longueur est définie par la relation suivante :

$$L_p = L_c + L_a \quad (\text{Equation II-8})$$

Où L_c correspond à l'épaisseur des lamelles cristallines et L_a à l'espace interlamellaire.

Expérimentalement, un film de PE situé entre la source et le détecteur est irradié par un faisceau de RX. L'intensité détectée est ensuite enregistrée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau (Figure II-9).

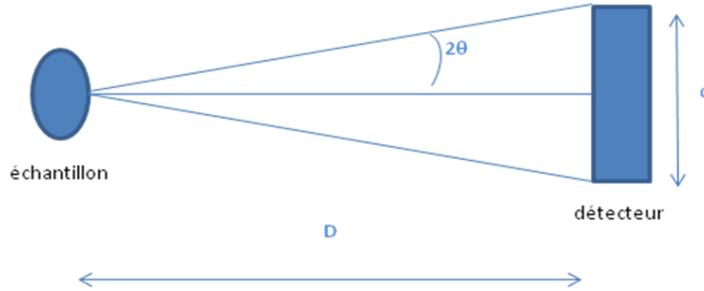


Figure II-9 : Schéma de principe du montage de DRX aux petits angles

L'appareillage utilisé englobe un générateur de rayons X de type Genix Xenocs, un tube à fente anti-diffusion ainsi qu'un analyseur bidimensionnel CCD Marresearch. La longueur d'onde des RX est de 0,1542 nm et les performances concernant les valeurs des angles (2θ) sont de 3 à $55^\circ \pm 0,025^\circ$ pour le compteur courbe et de 3 à $0,03^\circ \pm 0,001^\circ$ pour les SAXS.

Le PE étant un matériau isotrope, le spectre de diffraction obtenu correspond à un anneau (Figure II-10).

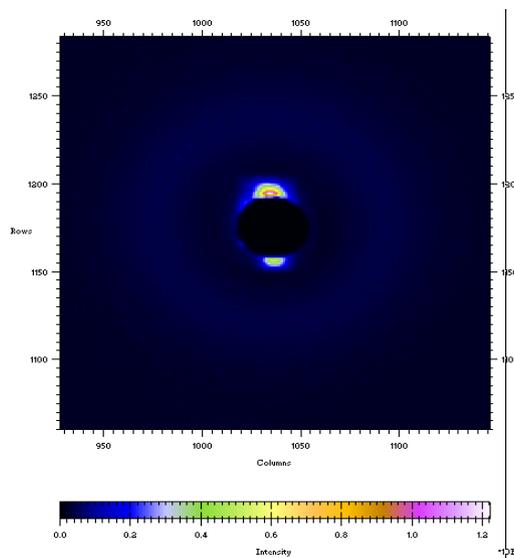


Figure II-10 : Schéma du spectre de diffraction de rayons X associé à un sphérolite du PE

Afin de mesurer la longue période L_p , on définit un vecteur d'onde q tel que :

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{Equation II-9})$$

Avec λ , la longueur d'onde du faisceau incident, ici $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$

θ , le demi-angle de diffraction

d , la distance entre pic de diffusion

D , la distance entre l'échantillon et l'analyseur, ici $D = 1,28 \text{ m}$

L'angle de diffusion est défini par :

$$\theta = \frac{1}{2} \arctan \frac{d}{2D} \quad (\text{Equation II-10})$$

Et la longue période L_p est obtenue par la relation suivante :

$$L_p = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{Equation II-11})$$

La détermination de cette longue période L_p permet ensuite d'en déduire l'espace interlamellaire L_a par soustraction des épaisseurs cristallines mesurées par AED (*via* le taux de cristallinité) où :

$$\chi_c = \frac{L_c}{L_p} \quad (\text{Equation II-12})$$

III.4 Caractérisation mécanique : essais de traction uniaxiale

L'évolution du comportement mécanique du polyéthylène est évaluée par un essai de traction uniaxiale. Cet essai permet de mesurer le degré de résistance à la rupture d'un matériau. Il consiste à placer une éprouvette du matériau entre deux mors de la machine de traction puis à appliquer une contrainte jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

Les essais de traction menés au cours du temps d'incubation, permettent notamment de déterminer l'évolution de la déformation à la rupture, ϵ_R (exprimée en %) en fonction du temps de vieillissement du PE (Figure II-11).

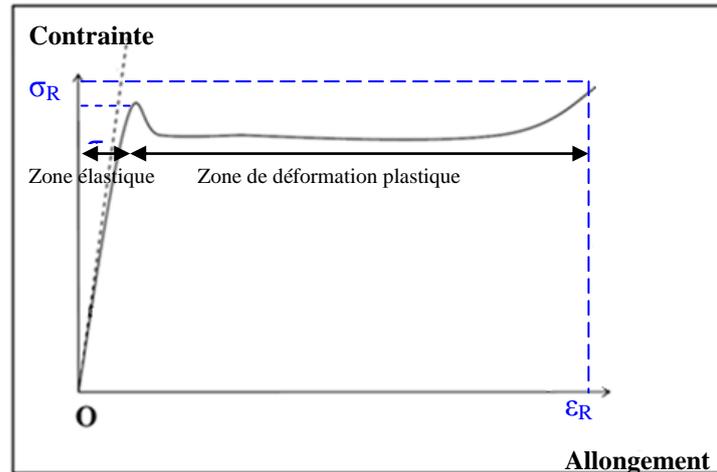


Figure II-11: Courbe de la contrainte appliquée à l'éprouvette en fonction de son allongement, pour la détermination des caractéristiques mécaniques du PE

Les essais de traction ont été réalisés à l'aide d'une machine de traction Instron 4301 munie d'un capteur de force de 1kN pour les GMB et de 0,1 kN pour les films de PE, selon la norme ISO 527. Afin de tenir compte de la dispersion des résultats, dix essais de traction ont été réalisés dans le cas des échantillons de PE à l'état initial et cinq essais ont été réalisés dans le cas des échantillons vieillis.

III.5 Evaluation de l'activité biologique à la surface des films et de la GMB en PE

Pour suivre et analyser le développement des microorganismes via la croissance d'un biofilm à la surface des films de PEHD, du marquage au DAPI, de l'observation au MEB, des analyses de spectroscopie IR et des mesures d'ATP ont été réalisés.

III.5.1 Présence du biofilm

III.5.1.1 Marquage fluorescent au DAPI et analyse par microscopie confocal à balayage laser

La présence et la répartition de la biomasse à la surface des GMB et des films de PE a été étudiée par le marquage au DAPI (4',6-diamidino-2-phénylindole dihydrochloride, Molecular Probes), un fluorochrome capable de se lier à l'ADN qui absorbe les radiations violettes (max 380 nm) et restitue une fluorescence bleue (max 470 nm). Les biofilms présents à la surface des échantillons à observer ont été fixés et séchés avec 500 μ l d'acétone dans un tube Eppendorf® durant 2-3 minutes à température ambiante, à l'abri de la lumière. Après séchage, quelques gouttes de la solution de DAPI à 0,5 g.l^{-1} préparée à partir d'une solution initiale de concentration 1 mg.ml^{-1} , sont déposées sur les échantillons fixés. Ces derniers sont incubés à température ambiante durant 20 minutes dans l'obscurité. Les échantillons sont ensuite rincés dans de l'eau puis dans un bain d'isopropanol durant 2 minutes, afin d'atténuer le bruit de

fond lors des analyses au microscope. Puis un morceau de membrane (environ 0,5 cm) est observé sur lame au microscope confocal à balayage laser.

Le microscope utilisé pour le marquage par le DAPI (excitation vers 380 nm et émission vers 470 nm) est le microscope confocal à balayage laser Carl Zeiss Axio Scope A1 (Irstea, Antony, France). Ce système est équipé d'une lampe d'excitation à vapeur de mercure 100 W et de filtres adaptés au fluorophore DAPI (fluorescence bleue). L'acquisition et le traitement des images se font par le logiciel ZenLightEdition auquel le microscope est relié.

III.5.1.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Des observations microscopiques sont réalisées au moyen d'un Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de type Quanta 400 de chez FEI en mode Electrons Secondaires (SE), avec une tension d'accélération de 15 à 30 kV et une distance de travail de 10 mm. Les clichés obtenus permettent d'observer la croissance des microorganismes à la surface du polymère ainsi que l'état de surface du PE au cours du vieillissement.

III.5.2 Quantification du biofilm

III.5.2.1 Spectroscopie IRTF en mode « Attenuated Total Reflectance » (ATR)

La spectrophotométrie IRTF-ATR est utilisée pour suivre et analyser le développement des microorganismes via la croissance d'un biofilm à la surface des films de PEHD. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Nicolet impact 380 associé à un dispositif ATR Diamant Durascope. Les spectres ont été enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} et une accumulation de 32 spectres, et traités avec le logiciel Omnic 3.1.

Le biofilm a été suivi par l'absorption des régions du spectre situées à : 3000-3600 cm^{-1} et 1653 cm^{-1} dont les bandes correspondent au matériel protéique synthétisé par les microorganismes ; ainsi que la région 1200-900 cm^{-1} attribuable aux polysaccharides, constituants cellulaires des microorganismes (Maquelin et al., 2002 ; Bonhomme et al., 2003 ; Koutny et al., 2006).

III.5.2.2 Mesure de l'Adénosine Tri Phosphate (ATP)

La caractérisation du métabolisme de la population microbienne est évaluée par la mesure de l'ATP (Adénosine Tri Phosphate) présente à la surface du PE au cours du vieillissement. Le dosage de l'ATP est effectué au moyen d'un luminomètre NOVALUM et des « stylos » de détection PocketSwab Plus[®] de chez Charm Sciences.

IV. Références bibliographiques

- Baur H., Wunderlich B. (1970), Heat capacities of linear high polymers, *Advances in Polymer Science*, Vol. 7, 151-368
- Bonhomme S., Cuer A., Delort A-M., Lemaire J., Sancelme M., Scott G. (2003), Environmental biodegradation of polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, vol.81, 441-452
- Djouani F., Richaud E., Fayolle B., Verdu J. (2011), Modelling of thermal oxidation of phosphite stabilized polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, vol.96, 1349-1360
- Djouani F., Patel B., Richaud E., Fayolle B., Verdu J. (2012), Antioxidants loss in polyethylene exposed to model ethanol based biofuels, *Fuel*, vol.93, 502-509
- Földes E., Maloschik E., Kriston I., Staniek P., Pukánszky B. (2006), Efficiency and mechanism of phosphorous antioxidants in Phillips type polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*; Vol.91(3), 479-487.
- Guyonnet D., Touze-Foltz N., Norotte V., Pothier C., Didier G., Gailhanou H., Blanc P., Warmont F. (2009), Performance-based indicators for controlling geosynthetic clay liners in landfill applications, *Geotextiles and Geomembranes*, vol 27, 321-331.
- Hoekstra H.D., Spoormaker J.L., Breen J., Audouin L., Verdu J. (1995), UV exposure of stabilized and non-stabilized HDPE films: physico-chemical characterization, *Polymer Degradation and Stability*, vol.81(2), 367-373
- Kjeldsen P., Barlaz M., Rooker A., Baun A., Ledin A., Christensen Th. (2002), Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 32 (4), 297–336.
- Koutny M, Sancelme M, Dabin C, Pichon C, Delort AM and Lemaire J. (2006), Acquired biodegradability of polyethylenes containing pro-oxidant additives, *Polymer Degradation and Stability*, vol.91, 1495-1503
- Mallégol J., Carlsson D.J., Deschenes L. (2001), A comparison of phenolic antioxidant performance in HDPE at 32-80°C, *Polymer Degradation and Stability*, vol.73, 259-267
- Maquelin K., Kirschner C., Choo-Smith L.-P., Van den Braak N., Endtz H.Ph., Naumann D., Puppels G.J. (2002), Identification of medically relevant microorganisms by vibrational spectroscopy, *Journal of Microbiological Methods*, vol.51, 255-271
- Möller K. & Gevert T. (2003), An FTIR solid-state analysis of the diffusion of hindered phenols in LDPE : The effect of molecular size on the diffusion coefficient, *Journal of Applied Polymer Science*, vol.51, 895-903
- NF EN 11357-1 (2009), Plastiques – Analyse calorimétrique différentielle (DSC) , AFNOR
- NF EN ISO 527-3 (1995), Plastiques, Détermination des propriétés en traction, Partie 3: Conditions d'essai pour films et feuilles, AFNOR

- NF EN 728 (1997), Systèmes de canalisations et de gaines en plastiques - Tubes et raccords en polyoléfine - Détermination du temps d'induction à l'oxydation, AFNOR
- Richaud E. (2006), Durabilité des géotextiles en polypropylène, Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers
- Rowe R. K., Islam M. Z., Hsuan Y. G. (2008), Leachate chemical composition effects on OIT depletion in an HDPE geomembrane. *Geosynthet. Int.*, 15(2), 136–151.
- Rowe R.K., ASCE F., Islam M.Z., Hsuan Y.G. (2010), Effects of thickness on the aging of HDPE geomembranes, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental engineering*, vol.136, 299-309
- Rugg F.M., Smith J.J., Bacon R.C. (1954), Infrared spectrophotometric studies on polyethylene. II. Oxidation , *Journal of Polymer Science*, Vol.13, 72, 535-547
- Tireau J. (2011), Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans, PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, Paris

Chapitre III. Comportement des antioxydants de la GMB dans les conditions de fonds d'ISDND

I. Démarche de détermination des paramètres cinétiques	101
II. Influence des microorganismes du lixiviat d'ISDND	102
III. Influence d'un tensio-actif du lixiviat sur la perte des antioxydants.....	105
III.1 L'Irganox 1010 du PE _{0,3}	105
III.2 Irganox 1330 et Irgafos 168 de la GMB.....	109
IV. Influence de l'épaisseur du PE sur la perte des antioxydants de process.....	110
V. Cinétiques de perte des AO en fonction de la température : détermination des constantes cinétiques d'extraction.....	112
V.1 Antioxydants phénoliques du PE _{0,3} et du PE _{GMB}	112
V.2 Antioxydant phosphite du PE _{GMB}	114
V.3 Détermination des constantes cinétiques d'extraction des stabilisants	117
V.3.1 Dans le lixiviat d'ISDND	117
V.3.2 Dans l'eau distillée	120
VI. Modélisation cinétique	127
VII. Conclusions	131
VIII. Références bibliographiques	131

Ce troisième chapitre a pour objectif d'étudier les mécanismes impliqués dans la première étape du vieillissement de la géomembrane, qui correspond au départ des antioxydants vers le lixiviat d'ISDND. Lorsque la quantité en AO présente dans la GMB devient suffisamment faible, l'oxydation devient alors fortement auto-accelérée, et la durée de vie de la géomembrane est sévèrement limitée (Calvert & Billingham, 1979; Grassie & Scott, 1985). Ainsi, si l'on représente l'évolution de la masse molaire au cours de la vie de la géomembrane (Figure III-1), la première phase correspondant à la consommation physique et chimique des stabilisants se traduit par une masse molaire globalement constante alors que la deuxième phase correspondant à une oxydation fortement auto-accelérée conduit à une chute de la masse molaire et à la fragilisation. Ce chapitre III traite de la première phase où l'appauvrissement de la quantité en AO est le précurseur de la dégradation du matériau.

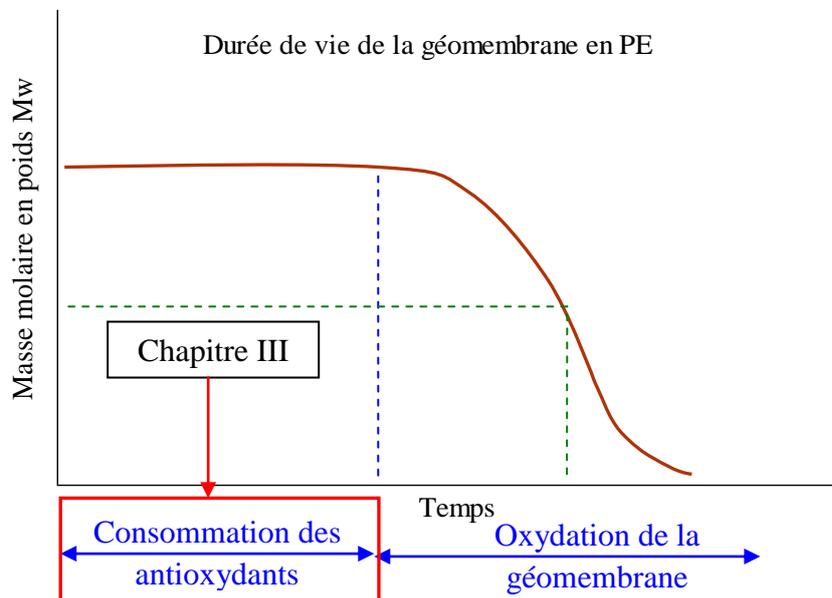


Figure III-1 : Schématisation des étapes impliquées dans le vieillissement d'une GMB en PE en fond d'ISDND et qui conduisent à sa fragilisation

Dans un premier temps, nous présenterons la démarche utilisée pour déterminer les paramètres cinétiques de perte des AO des films et de la GMB en PE.

Dans un deuxième temps, l'impact biologique du lixiviat, constitué d'une population riche et diversifiée en microorganismes sera étudié. Pour cela, une étude portant sur l'influence de la concentration en microorganismes présents dans le lixiviat vis-à-vis du départ des AO des films de PE lorsqu'ils sont vieillis à une température de 35°C sera présentée.

Dans un troisième temps, nous exposerons les résultats qui mettent en évidence l'impact chimique des lixiviats naturels et synthétiques, de l'épaisseur de l'échantillon et de la

température sur le comportement des antioxydants de types phénoliques et phosphites présents dans des films et dans une géomembrane de PE.

Dans un dernier temps, en utilisant les résultats obtenus, nous déterminerons les constantes de perte des AO de cette même géomembrane de 2 mm d'épaisseur incubée dans le lixiviat d'ISDND et dans l'eau à différentes températures : 70°C, 85°C et 105°C.

I. Démarche de détermination des paramètres cinétiques

On rappelle que dans le cas des géomembranes présentes en fonds d'ISDND, outre la consommation chimique des stabilisants par la dégradation oxydante, un processus physique entraine également la perte des AO. Ce dernier est dû à une succession de deux actes élémentaires : la diffusion du stabilisant du cœur vers la surface de la GMB et l'extraction des AO présents à la surface du polymère vers le lixiviat (Hsuan & Koerner, 1998).

D'un point de vue cinétique, les équations différentielles générales qui traduisent la variation de la concentration en antioxydants phénoliques et phosphites dans la géomembrane au cours du temps sont les suivantes :

$$\frac{\partial[AH]}{\partial t} = -k_{S1}[POO^\circ][AH] - \beta_{AH}[AH] + D_{AH} \frac{\partial^2[AH]}{\partial x^2} \quad \text{Equation III-1}$$

$$\frac{\partial[Dec]}{\partial t} = -k_{Dec}[POOH][Dec] - \beta_{Dec}[Dec] + D_{Dec} \frac{\partial^2[Dec]}{\partial x^2} \quad \text{Equation III-2}$$

Où β (temps⁻¹) correspond au coefficient d'extraction et D (longueur².temps⁻¹) au coefficient de diffusion des AO. k_{S1} et k_{Dec} sont des constantes cinétiques associées à l'action chimique du stabilisant phénolique vis-à-vis des radicaux POO° et du stabilisant phosphite vis-à-vis des $POOH$ générés par l'oxydation, $[AH]$ est la concentration en antioxydant phénolique et $[Dec]$ correspond à la concentration en antioxydant phosphite.

Afin de modéliser l'évolution de la concentration en stabilisants présents dans la GMB pour estimer la durée de vie du matériau, il est nécessaire de connaître les valeurs des constantes k_{S1} , β , D_{AH} et D_{Dec} respectivement associées à la consommation chimique et physique des AO.

Pour découpler les phénomènes d'extraction et de diffusion, l'étude a été réalisée sur des échantillons d'épaisseurs différentes. D'une part sur des films de PE correspondant à la matrice de base de la GMB, d'une épaisseur suffisamment faible ($L = \frac{\Delta}{\beta}$, Δ étant la diffusivité

et β le taux d'extraction par unité de surface) pour que la diffusion de l'antioxydant à l'intérieur du film soit négligée par rapport au phénomène d'extraction (Djouani et al., 2012), et d'autre part sur la GMB commerciale, de 2 mm d'épaisseur.

Sachant que les valeurs des constantes cinétiques associées à l'action chimique (k_{Dec} et k_{S1}) et à la diffusion (D_{Dec} et D_{AH}) de l'Irgafos 168 et de l'Irganox 1330 ont préalablement été déterminées dans la littérature, nous avons cherché à évaluer les valeurs du coefficient d'extraction (β_{AO}) à partir de nos résultats expérimentaux. Pour cela, nous avons cherché à caractériser l'influence des microorganismes, de certains composés chimiques du lixiviat et de la température sur le coefficient d'extraction β_{AO} . Afin de nous rapprocher d'un modèle de vieillissement « universel », différents milieux et formulations de PE ont été étudiés. Nous avons travaillé sur un film de PEHD stabilisé par 0,3% en masse d'Irganox 1010 appelé PE_{0,3} et sur un film correspondant à la matrice de la GMB, un copolymère d'éthylène/octène stabilisé par de l'Irganox 1330 et de l'Irgafos 168, appelé PE_{GMB}. Les films et la GMB en PE ont été vieillis dans trois milieux différents : le lixiviat prélevé dans une ISDND, des lixiviats synthétiques pour évaluer l'influence des paramètres chimiques et biologiques de ces milieux, et de l'eau distillée utilisée comme milieu témoin.

II. Influence des microorganismes du lixiviat d'ISDND

Pour évaluer la contribution des microorganismes du lixiviat sur l'extraction des antioxydants des films de la GMB, nous avons fait vieillir les PE_{GMB} dans deux lixiviats de concentrations variables en microorganismes à 35°C. Deux techniques d'analyses ont été utilisées pour déterminer les quantités présentes dans les films de PE_{GMB} vieillis : la mesure du Temps d'Induction à l'Oxydation à 190°C (TIO₁₉₀) déterminée par AED et la technique de spectroscopie IRTF.

La Figure III-2 représente l'évolution du TIO en fonction du temps de vieillissement du PE_{GMB} dans le lixiviat pour deux concentrations en microorganismes (la concentration réelle et dix fois concentrée).

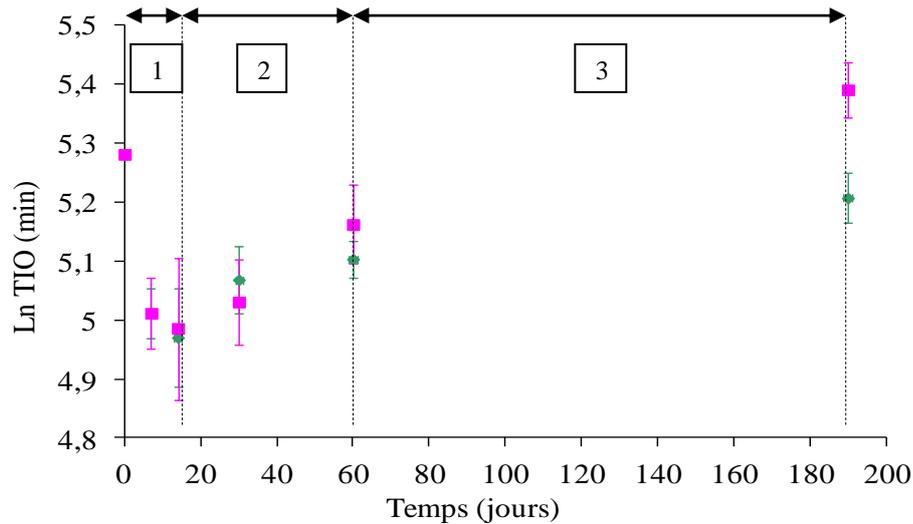


Figure III-2 : Evolutions du logarithme du TIO₁₉₀ des films de PE_{GMB} vieillis à 35°C dans du lixiviat de deux concentrations en inoculum : ◆: lixiviat réel, ◻: lixiviat dix fois concentré en microorganismes

Les résultats indiquent que quelle que soit la concentration en microorganismes, on observe trois périodes d'évolution des TIO :

- Une diminution entre 0 et 15 jours d'incubation qui traduit une perte en stabilisants ;
- Une augmentation entre 15 et 30 jours ;
- Une stabilisation à partir de 60 jours d'incubation.

Ces résultats montrent que les microorganismes du lixiviat ne jouent pas de rôle majeur dans la cinétique d'extraction des AO du PE.

La technique de mesure du TIO ne nous permettant pas de déterminer les concentrations respectives en antioxydant phénolique et phosphite, des mesures par spectroscopie IR ont été effectuées.

L'évolution de la quantité résiduelle en AO phénolique dans les films de PE après vieillissement dans le lixiviat et dans ce même lixiviat dix fois concentré en microorganismes est présentée sur la Figure III-3. Cette quantité est mesurée à partir de l'intensité de la bande d'absorption IR située à 1209 cm⁻¹ correspondant à la liaison C-O présente dans les groupements phénols de l'Irganox 1330.

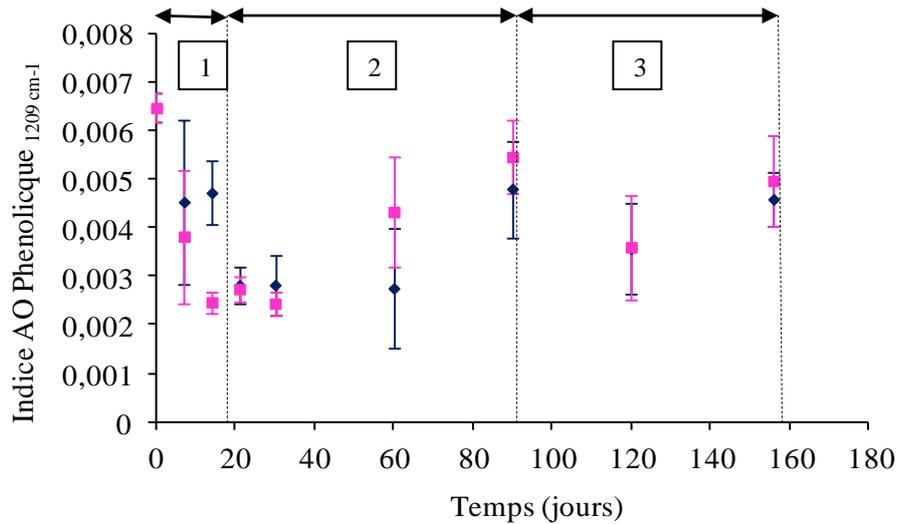


Figure III-3 : Evolutions de l'indice phénolique à 1209 cm^{-1} dans les films de PE_{GMB} vieillissés dans du lixiviat de concentrations variables en inocula : \blacklozenge : lixiviat réel \square : lixiviat dix fois concentré en microorganismes

Dans le cas de l'antioxydant phénolique, les analyses IRTF nous permettent de retrouver les trois périodes obtenues par la mesure du TIO, à savoir :

- Une diminution entre 0 et 15 jours d'incubation ;
- Une augmentation entre 15 et 30 jours ;
- Une stabilisation après 90 jours d'incubation.

Les analyses IRTF et de TIO précédemment présentées ont montré une diminution de la quantité en AO au cours des quinze premiers jours de vieillissement dans le lixiviat. Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de cette perte, un phénomène physique d'extraction ou un phénomène chimique de consommation des AO. Les résultats présentés par Tireau (2011) montrent l'absence de pertes chimiques de l'Irganox 1010 pour des températures inférieures à 40°C après 250 jours de vieillissement dans l'air. Le mécanisme d'action chimique du phénol étant le même dans le cas de l'Irganox 1010 et de l'Irganox 1330, on peut alors utiliser ce résultat pour en déduire que seul le phénomène d'extraction contribue à la diminution de la quantité d'Irganox 1330 dans le PE_{GMB} .

Les mesures de TIO et de spectroscopie IRTF apportent des informations complémentaires intéressantes. Les résultats obtenus pour l'antioxydant phénolique de type Irganox 1330, les trois périodes d'évolution observées par IRTF indiquent l'existence d'une première phase rapide d'extraction de l'AO dans le lixiviat suivie par une pénétration d'une fonction phénolique provenant du lixiviat avant une dernière phase où la concentration en AO

reste quasi-stable. Les mesures de TIO, liées à la quantité totale en fonctions stabilisantes présentes dans les films de PE_{GMB} (l'Irganox 1330 et l'Irgafos 168), distinguent également trois phases de comportement des AO.

Les résultats obtenus par les deux techniques d'analyses (TIO et IRTF) ne montrent pas d'influence de la concentration en microorganismes du lixiviat sur l'extraction des AO des films de PE_{GMB}. Par la suite, seuls les paramètres chimiques du lixiviat seront donc considérés.

III. Influence d'un tensio-actif du lixiviat sur la perte des antioxydants

Les tensio-actifs sont couramment présents dans les lixiviats d'ISDND, et résultent principalement de l'élimination des détergents des lessives et savons pour le bain présents dans le flux de déchets (Maisonneuve et al., 1997 ; Hrapovic 2001 ; Kjeldsen et al., 2002 ; Borghi et al., 2003).

Afin d'évaluer l'impact des composés chimiques présents dans le lixiviat sur le départ des AO de la GMB, des vieillissements de films et de GMB en PE ont été réalisés dans différents milieux d'incubation : du lixiviat d'ISDND, du lixiviat synthétique avec et sans tensio-actif (Igepal CA-720®) (Rowe et al., 2008) et de l'eau distillée utilisée comme milieu de référence.

Cette étude a été réalisée sur le PE_{GMB} stabilisé par l'Irganox 1330 et l'Irgafos 168, le PE_{0,3} stabilisé par 0,3% en masse d'Irganox 1010 et la GMB. Les films de PE ont été analysés par les techniques de spectroscopie IR et UV ainsi que par la mesure du TIO. Les GMB ont uniquement été analysées par la mesure du TIO₁₉₀.

III.1 L'Irganox 1010 du PE_{0,3}

Les évolutions de la concentration résiduelle en Irganox 1010 dans le PE_{0,3} mesurée par spectroscopie IRTF à 1743 cm⁻¹ et de l'absorbance à 283 nm rapportée à l'épaisseur, mesurée par spectroscopie UV, en fonction du temps de vieillissement dans les différents milieux à 85°C sont présentées sur les Figures III-4(a) et III-4(b). Une température de 85°C a été choisie afin d'accélérer les phénomènes de vieillissement.

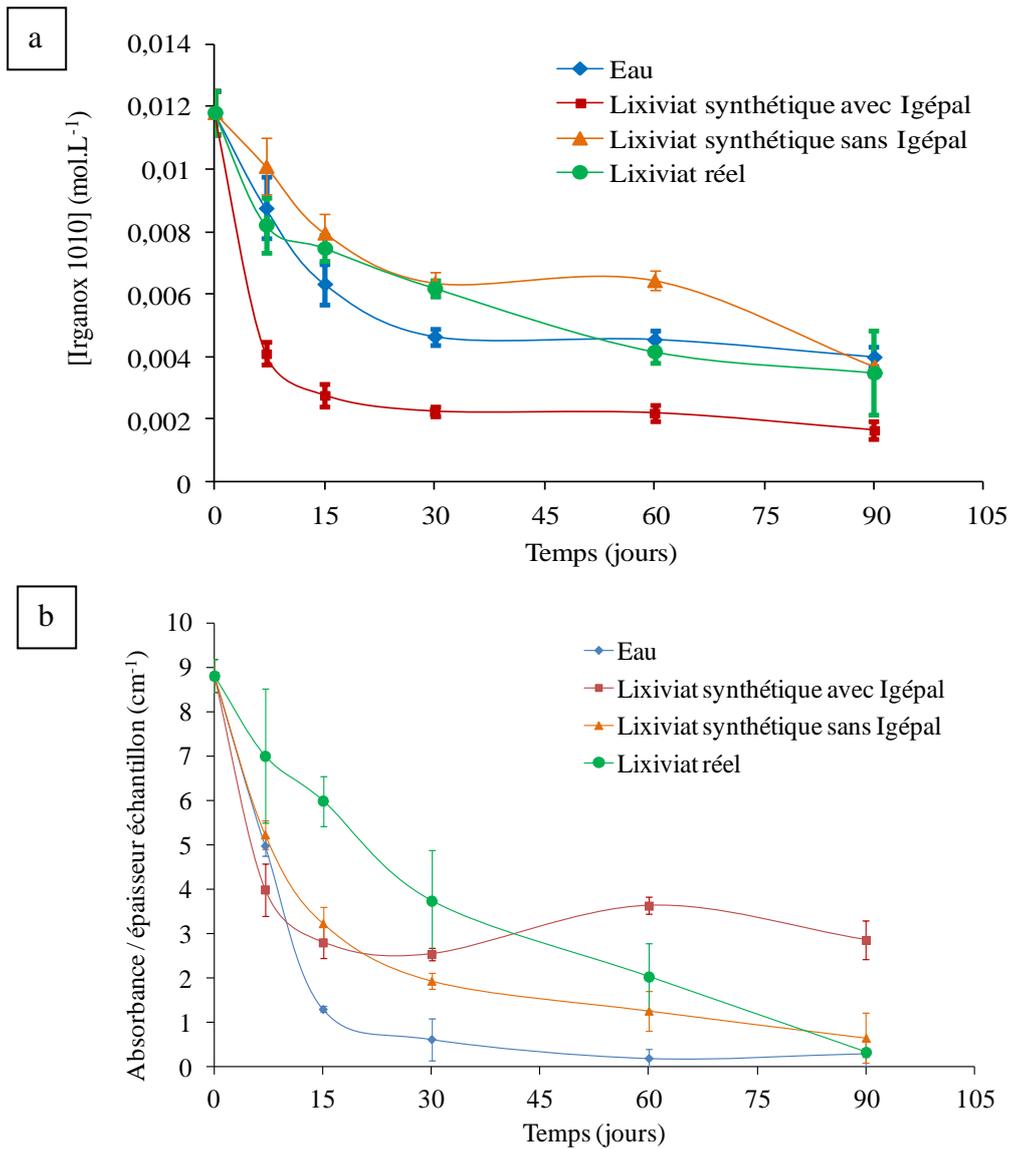


Figure III-4 : Evolutions de la concentration résiduelle en Irganox 1010 dans le PE_{0,3} mesurée par IRTF à 1743cm⁻¹ (a) et de l'absorbance à 283 nm rapportée à l'épaisseur mesurée par spectroscopie UV (b), en fonction du temps d'incubation dans l'eau, le lixiviat synthétique avec et sans tensioactif (Igépal CA-720®) et dans le lixiviat réel à 85°C

Les courbes obtenues à partir des mesures de spectroscopie IR de la fonction ester de l'Irganox 1010 et de spectroscopie UV des fonctions phénols de l'AO, montrent des évolutions similaires pour les quatre milieux d'incubation étudiés. On observe une cinétique d'extraction avec un plateau de valeur asymptotique non nulle. Ce processus peut être modélisé par l'équation III-3 qui prédit d'une part la diminution et d'autre part la stabilisation de la concentration en AO :

$$[AO] = [AO]_{\infty} + ([AO]_0 - [AO]_{\infty}) \exp(-\beta \cdot t) \quad \text{Equation III-3}$$

Où β (temps⁻¹) correspond au coefficient d'extraction, $[AO]_0$ à la concentration en stabilisant à l'état initial et $[AO]_\infty$ à la concentration en stabilisant atteinte lors du plateau asymptotique. Cette dernière valeur peut être déterminée à partir de la mesure du coefficient de partage S_{gf} (Equation III-4) entre la géomembrane et le lixiviat, défini par :

$$S_{GF} = \frac{[AO]_{GMB}}{[AO]_{Fluide}} \quad \text{Equation III-4}$$

Par spectroscopie IRTF (Figure III-4 (a)), on constate que l'ajout d'Igéal augmente significativement la vitesse d'extraction de l'Irganox 1010 au cours des 15 premiers jours. En effet, on constate que la quantité en AO a diminué d'environ 75% alors que pour le même lixiviat synthétique sans Igéal la perte en Irganox 1010 n'est que de 33% durant la période d'étude considérée. De plus, on constate que le palier de stabilisation est atteint dès 15 jours pour le PE vieilli dans le lixiviat synthétique avec Igéal, alors qu'il est à 30 jours dans le lixiviat synthétique sans tensioactif et dans l'eau, et à 60 jours pour le lixiviat réel. La présence du tensioactif est à l'origine d'une diminution de la tension de surface qui augmente la mouillabilité de la surface du PE (Myers, 1988). Ceci permettrait alors une meilleure dissolution des antioxydants du polymère, majoritairement apolaires, dans le lixiviat polaire.

Contrairement à ce qui a été obtenu par les analyses IR, on remarque par spectroscopie UV (Figure III-4 (b)) que la perte de l'AO à 85°C est plus rapide dans l'eau que dans les autres milieux. Cette perte plus importante s'explique par la pénétration de l'Igéal présent dans le milieu, dans le film de PE. En effet, lorsque l'on immerge un film de PE_{0,3} initialement non stabilisé durant 7, 15, 30 et 60 jours dans le lixiviat synthétique avec de l'Igéal, les mesures de spectroscopie UV à 275 et 283 nm mettent en évidence une augmentation de l'absorbance dans ces deux zones au cours du temps de vieillissement (Figure III-5). Ces absorbances correspondent à la fonction phényle de l'Igéal. Ce phénomène n'est pas observé lorsque le PE_{0,3} non stabilisé est immergé dans un lixiviat synthétique sans Igéal. La différence mesurée entre le lixiviat synthétique avec Igéal et le lixiviat réel provient très certainement de la différence de concentration en tensioactif, qui est plus faible dans le second milieu.

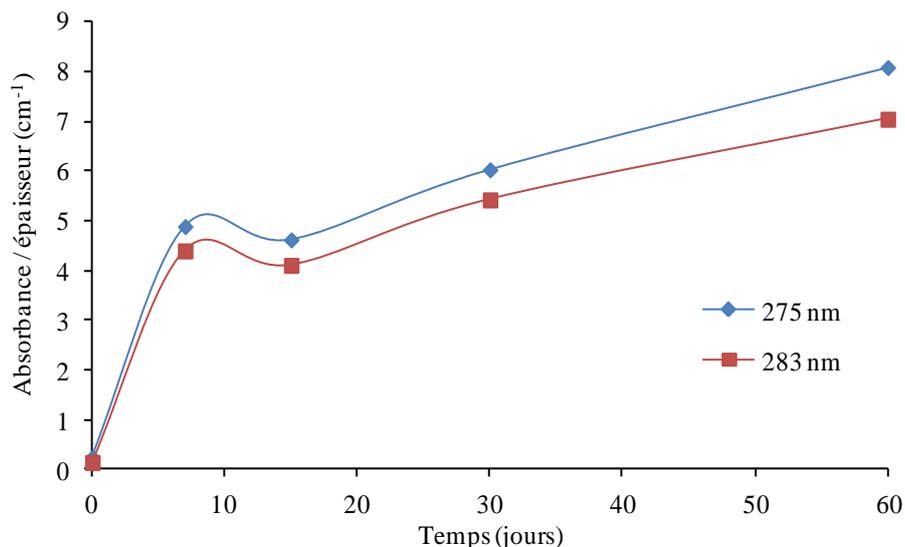


Figure III-5: Evolutions de l'absorbance à 275 et 283 nm (correspondant à la fonction phényle de l'Igépal) rapportée à l'épaisseur du film de PE_{0,3} sans stabilisant en fonction du temps d'incubation dans le lixiviat synthétique avec tensioactif (Igépal CA-720®) à 85°C .

Ces résultats permettent d'expliquer pourquoi la diminution en Irganox 1010 est plus lente dans les deux milieux qui contiennent le tensio-actif (contrairement à ce qui a été observé en IRTF), à savoir le lixiviat synthétique avec Igépal et le lixiviat réel.

La disparition de la fonction ester de l'Irganox 1010 mesurée par IRTF dans les quatre milieux peut être d'ordre physique (extraction) ou chimique (réaction des fonctions phénols avec les radicaux issus de l'oxydation du PE ou réaction d'hydrolyse de la fonction ester). D'après Bertholdo & Ciardelli (2004), l'hydrolyse de l'Irganox 1010 concernerait essentiellement les fonctions esters et entraînerait la formation d'acides et d'alcools pouvant être mis en évidence par IRTF (Farcas et al., 2012). Ces sous produits sont plus facilement extractibles que l'Irganox 1010 de départ du fait de leur plus petite taille et de leur plus grande polarité. Dans notre étude, l'analyse des spectres des films de PE_{0,3} après vieillissement ne révèle pas l'apparition de pics d'absorbance dans les zones caractéristiques de ces produits d'hydrolyse. On peut donc en conclure que la perte de la fonction ester de l'Irganox 1010 mesurée ici est liée au phénomène physique d'extraction par le milieu aqueux et au phénomène de consommation chimique des fonctions phénols. Plusieurs travaux (Karlsson et al., 1992 ; Smith et al., 1992 ; Viebke & Gedde, 1997 ; Lundbäck et al., 2006) ont examiné la compétition entre ces deux phénomènes. Les résultats obtenus par ces études ont mis en évidence que la fraction en AO perdue par oxydation est inférieure à celle perdue par extraction physique pour des températures de vieillissement comprises entre 70°C et 110°C :

III. Comportement des antioxydants de la GMB dans les conditions de fonds d'ISDND

Les valeurs des coefficients d'extraction β mesurées à partir des trois premiers points présents dans la partie linéaire des courbes d'IRTF et d'UV, sont présentées dans le Tableau III-1.

Tableau III-1: Coefficients d'extraction de l'Irganox 1010 du PE_{0,3} dans l'eau, le lixiviat synthétique avec et sans Igépal et le lixiviat réel, mesurés par spectroscopie IRTF et UV à 85°C.

Milieux d'incubation	IRTF	UV
	Coefficient d'extraction β_{IRTF} (mol.l ⁻¹ .jours ⁻¹)	Coefficient d'extraction β_{UV} (cm ⁻¹ .jours ⁻¹)
Eau	3,8.10 ⁻⁴	5,0.10 ⁻¹
Lixiviat synthétique avec Igépal	6,2.10 ⁻⁴	4,0.10 ⁻¹
Lixiviat synthétique sans Igépal	2,7.10 ⁻⁴	3,7.10 ⁻¹
Lixiviat réel	3,0.10 ⁻⁴	1,9.10 ⁻¹

Pour le vieillissement dans l'eau à 80°C, les valeurs obtenues dans notre étude par spectroscopie IRTF sont en accord avec celles déterminées par Tireau (2011) par la même technique, pour un film de PE stabilisé à 0,125% en masse d'Irganox 1010 (coefficient d'extraction de 1,7.10⁻⁵ mol.l⁻¹.jours⁻¹). Le palier de stabilisation est atteint à 30 jours après une perte d'environ 50%.

III.2 L'Irganox 1330 et L'Irgafos 168 de la GMB

Pour évaluer l'influence du tensioactif sur les AO de la GMB, nous avons suivi par des mesures d'AED, l'évolution du TIO₁₉₀ d'échantillons de GMB vieillis dans de l'eau distillée, du lixiviat réel et du lixiviat synthétique avec et sans Igépal, à 85°C (Figure III-6).

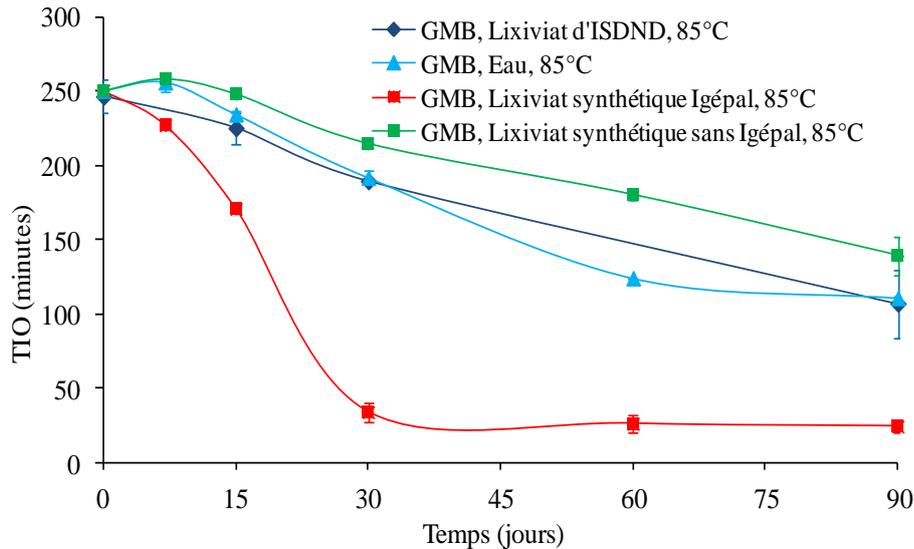


Figure III-6: Evolutions du TIO₁₉₀ mesuré par AED de la GMB en fonction du temps de vieillissement dans l'eau, le lixiviat réel et le lixiviat synthétique avec et sans Igépal, à 85°C.

Après 90 jours de vieillissement, on constate que pour les trois milieux d'incubation, eau distillée, lixiviat d'ISDND et lixiviat synthétique sans Igépal, les évolutions du TIO de la GMB sont similaires : il existe une unique phase de diminution.

Contrairement à ces résultats, pour le milieu d'incubation composé de lixiviat synthétique auquel a été ajouté de l'Igépal, on remarque la présence de deux phases distinctes. Une première où le TIO diminue d'environ 87% par rapport à sa valeur initiale au bout de 30 jours. Au-delà de cette échéance, le TIO se stabilise ce qui traduit un équilibre entre la concentration en AO présente dans la GMB et dans le lixiviat synthétique.

Comme dans le cas de l'antioxydant phénolique présent dans le PE_{0,3} précédemment présenté, on constate que l'ajout d'Igépal augmente significativement la vitesse d'extraction des AO de la GMB au cours des 30 premiers jours. En effet, on constate que la quantité en AO a diminué d'environ 87% en présence d'Igépal alors que pour le même lixiviat synthétique sans Igépal on ne perd que 12,9% et 22% pour le lixiviat naturel.

Sur la base des résultats de TIO mesurés par AED nous avons mis en évidence que la présence d'un tensioactif dans le lixiviat favorise la perte des stabilisants de la GMB.

IV. Influence de l'épaisseur du PE sur la perte des antioxydants de process

Dans cette quatrième partie, nous avons cherché à évaluer l'influence de l'épaisseur de la géomembrane sur la cinétique de perte des stabilisants. Pour cela, nous avons comparé les

mesures de TIO_{190} du PE_{GMB} vieilli dans l'eau et dans le lixiviat d'ISDND avec celles de la GMB vieilli dans les mêmes conditions (Figures III-7 et III-8).

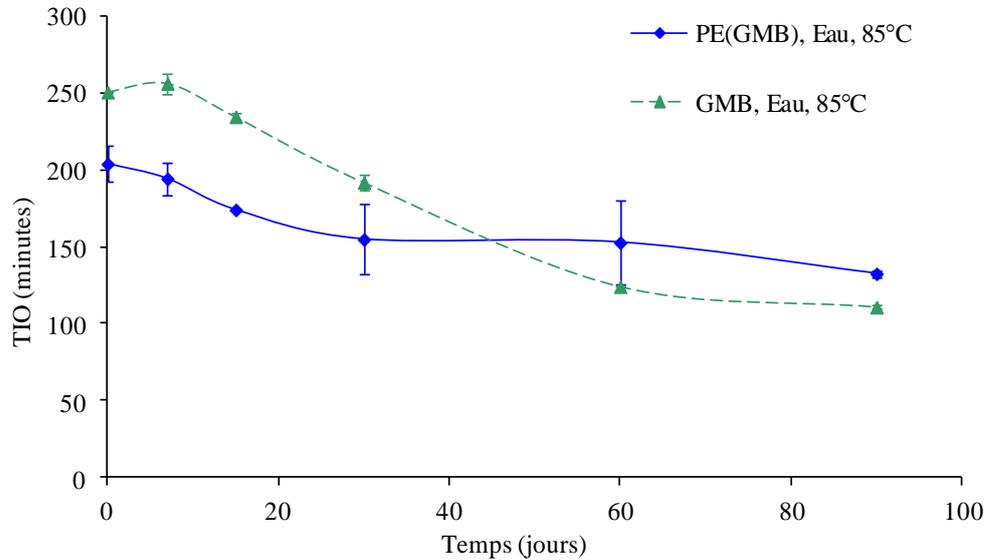


Figure III-7 : Evolutions du TIO_{190} mesuré par AED du PE_{GMB} et de la GMB, vieillis dans l'eau à 85°C

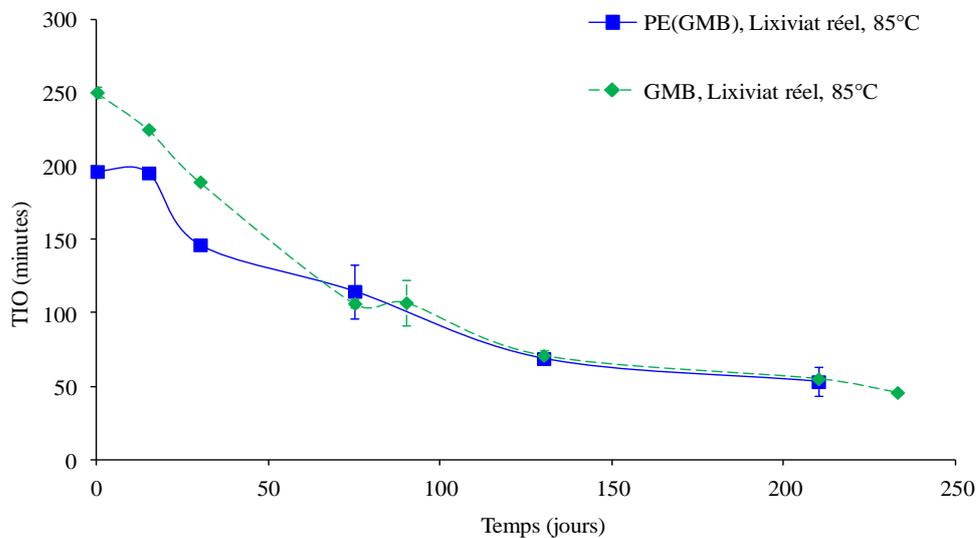


Figure III-8 : Evolutions du TIO_{190} mesuré par AED du PE_{GMB} et de la GMB, vieillis dans le lixiviat d'ISDND à 85°C

Contrairement aux résultats présents dans la littérature (Rowe et al., 2009 ; Rowe et al., 2010), notre étude réalisée sur une échelle de temps plus courte que les données de la littérature (90 et 250 jours contre 540 jours) montre que l'épaisseur de l'échantillon n'a pas d'influence sur la cinétique d'extraction des AO du PE dans les temps de vieillissement considérés. On rappelle que dans le cas de la GMB, la vitesse de perte des AO dépend de

deux phénomènes : la diffusion du cœur vers la surface de la GMB et l'extraction de la surface du matériau vers le lixiviat. Il était attendu que la vitesse de perte des stabilisants soit plus rapide dans le cas du film de PE par rapport à celle de la GMB si la perte physique des AO était contrôlée par la diffusion du stabilisant du cœur vers la surface de l'échantillon. Les vitesses étant similaires, on peut alors en conclure que la vitesse d'extraction des AO de la GMB est essentiellement contrôlée par la cinétique d'extraction au cours des 100 premiers jours.

Nous allons déterminer dans ce cinquième paragraphe les constantes cinétiques de perte des AO des films de PE et de la GMB en faisant varier la température dans les différents milieux de vieillissement.

V. Cinétiques de perte des AO en fonction de la température : détermination des constantes cinétiques d'extraction

V.1 Antioxydants phénoliques du PE_{0,3} et du PE_{GMB}

Les Figures III-9 (a) et (b) présentent l'évolution de la quantité en Irganox 1010 présente dans le PE_{0,3} mesurée par spectroscopie IR et UV, pour deux températures (70 et 85°C) de vieillissement dans les trois milieux suivants : eau, lixiviat synthétique avec Igepal et lixiviat réel. Les concentrations résiduelles en Irganox 1010 ont été déterminées par la mesure de l'absorbance de la fonction ester située à 1743 cm⁻¹ en spectroscopie IR. La quantité en AO calculée par spectroscopie UV est obtenue par la mesure de l'absorbance à 283 nm rapportée à l'épaisseur de l'échantillon.

Au cours de la première phase rapide de perte de l'AO (jusqu'à 7 jours), aucune influence significative de la température n'est mise en évidence. En revanche, entre 7 et 30 jours, on remarque que la température accélère le départ de l'Irganox 1010 du PE_{0,3} dans le cas du lixiviat synthétique et de l'eau. Cette première phase est suivie d'une seconde et dernière phase de stabilisation.

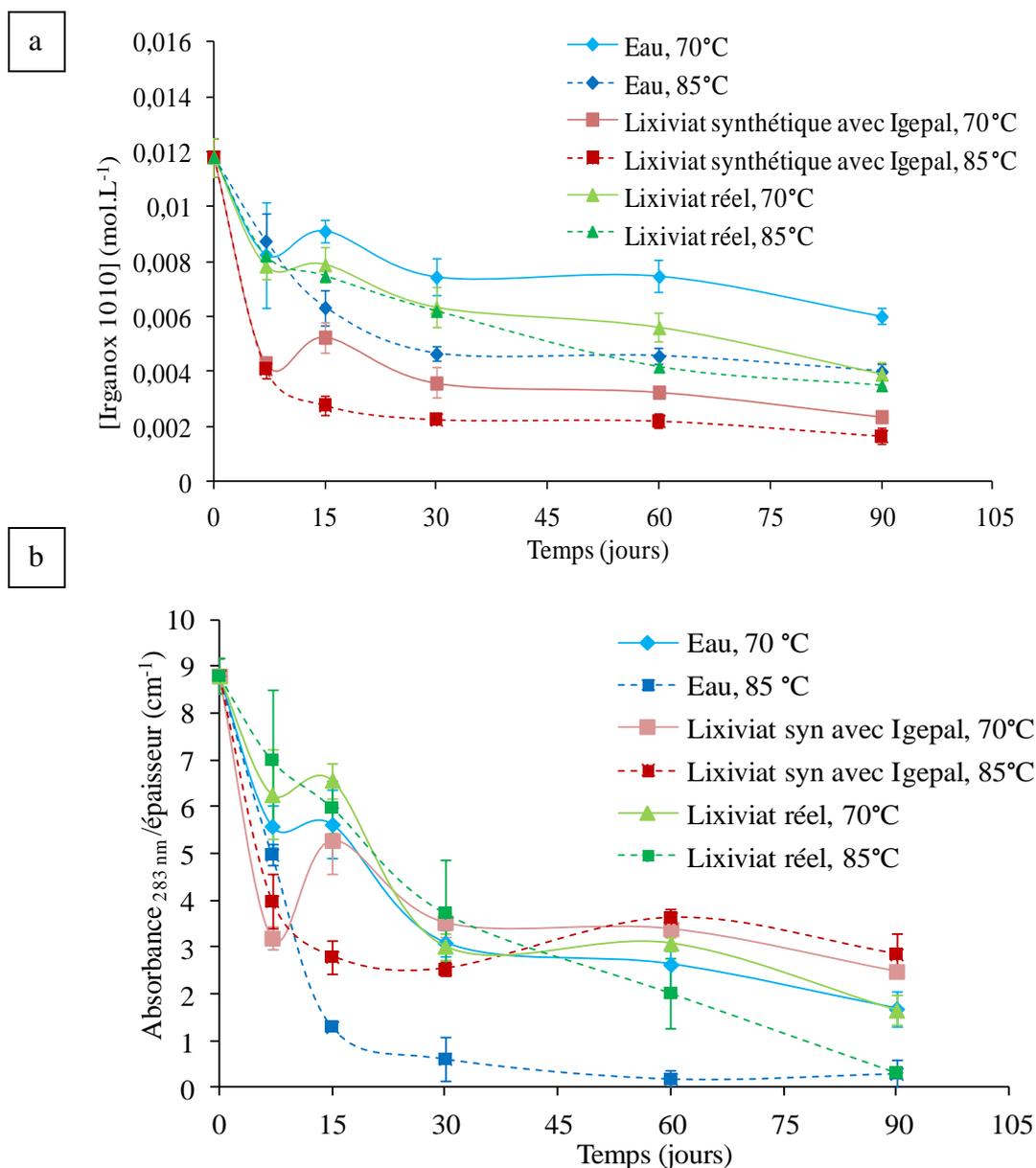


Figure III-9: Evolutions de la concentration résiduelle en Irganox 1010 mesurée par IRTF à 1743 cm⁻¹ (a) et par spectroscopie UV à 283 nm (b) dans le PE_{0,3} vieilli dans l'eau, le lixiviat synthétique avec Igepal et le lixiviat réel à 85°C et 70°C

Si l'on compare les pertes relatives en AO mesurées par chaque technique pour le vieillissement réalisé dans l'eau à 85°C, on constate qu'elle est plus importante dans le cas des mesures réalisées par spectroscopie UV que par spectroscopie IRTF. En effet, la quantité en AO diminue d'environ 85% par rapport à sa valeur initiale au bout de 15 jours par UV alors que par IR on enregistre une perte d'environ 48%. Toutefois, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer le phénomène observé.

De la même façon, nous nous sommes intéressés au départ de l'antioxydant phénolique présent dans le PE_{GMB}, à savoir l'Irganox 1330. Pour cela, nous avons suivi l'évolution de

l'absorbance à 1209 cm^{-1} correspondant à la liaison C-O du phénol par spectroscopie IRTF. Pour les deux températures d'étude (70°C et 85°C), aucune variation significative n'est observée au cours des 90 jours de vieillissement dans l'eau.

Après avoir étudié le comportement de l'antioxydant phénolique, nous nous intéressons maintenant à celui du phosphite présent uniquement dans le PE_{GMB} .

V.2 Antioxydant phosphite du PE_{GMB}

La Figure III-10 montre que quelle que soit la température (70°C et 85°C) de vieillissement, on observe une diminution de la concentration de la fonction phosphite (phosphore trivalent P(III)-O-C) de l'Irgafos 168. Cette diminution peut provenir de trois phénomènes simultanés :

- La perte physique du phosphite dans le milieu aqueux (Dörner & Lang, 1998 ; Billingham & Garcia-Trabajo, 2001 ; Dopico-Garcia et al., 2003) ;
- L'oxydation du phosphite en phosphate (Schwetlick & Habicher, 1996 ; Djouani et al., 2011) ;
- L'hydrolyse du phosphite (Schwetlick & Habicher, 1996 ; Zweifel et al., 2001 ; Ortuoste et al., 2006).

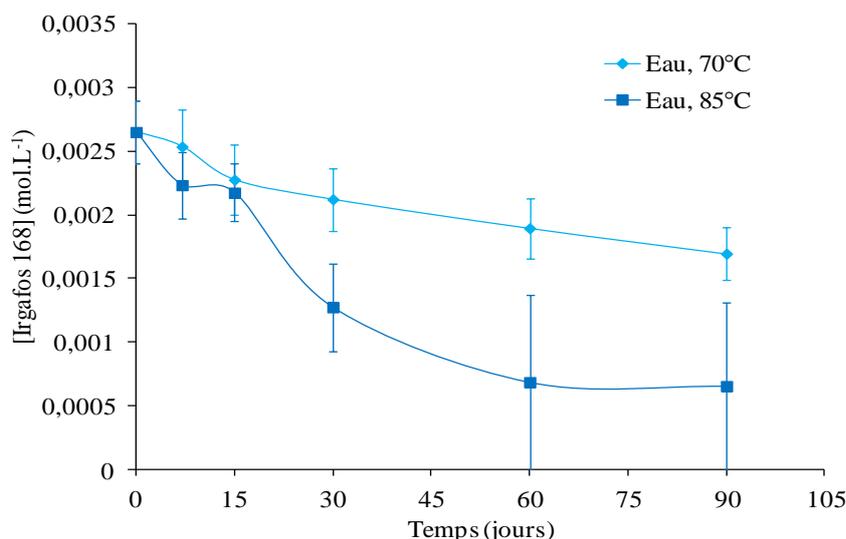


Figure III-10 : Evolution de la concentration en Irgafos 168 dans le PE_{GMB} , vieilli dans l'eau à 70°C et 85°C , suivie par spectroscopie IRTF à 850 cm^{-1}

D'après Ortuoste et al. (2006), l'hydrolyse du phosphite peut être mise en évidence par spectroscopie IRTF, dans la zone située entre 2440 cm^{-1} et 2350 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de la liaison P-H présente dans les produits intermédiaires (phosphite d'hydrogène ou phosphonate) et finaux (acide phosphoreux) d'hydrolyse du phosphite. Dans notre étude, l'analyse des spectres des films de PE_{GMB} après vieillissement ne révèle pas l'apparition de cette bande d'absorption. On peut donc en conclure que la perte en Irgafos 168 mesurée ici n'est en aucun cas liée à l'hydrolyse du phosphite. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Schwetlich & Habicher, (1996) qui montrent que l'oxydation des phosphites interviendrait, dans la plupart des cas, plus rapidement que l'hydrolyse.

Földes et al., (2006) constatent que l'oxydation du phosphite en phosphate après six extrusions successives à 260°C , se traduit entre autres par spectroscopie IRTF, par l'apparition de bandes situées à 894 cm^{-1} et 965 cm^{-1} , qu'ils attribuent aux liaisons P(V)-O-Ar des phosphates. Les spectres obtenus après vieillissement du PE_{GMB} dans l'eau à 85°C montrent en parallèle de la diminution de la bande à 850 cm^{-1} (groupement actif du phosphite), une augmentation de la hauteur de la bande située à 966 cm^{-1} (Figure III-11). Ces observations confirment l'hypothèse du phénomène de consommation chimique du phosphite suivant la réaction chimique suivante :

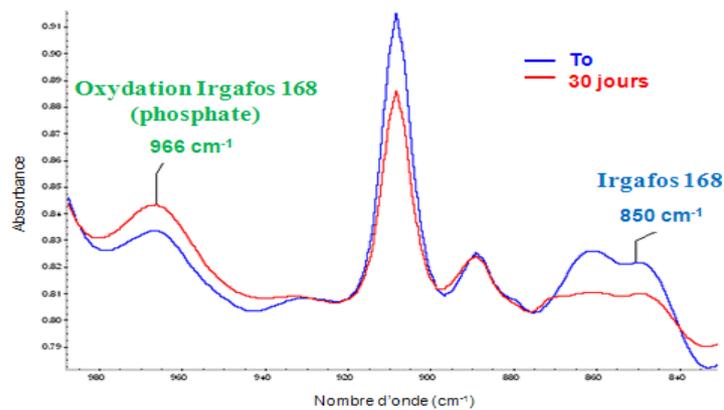
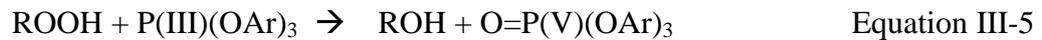


Figure III-11 : Evolution des spectres IRTF entre 990 cm^{-1} et 830 cm^{-1} à To et à 30 jours de vieillissement du PE_{GMB} dans l'eau à 85°C

Les évolutions de la concentration du phosphite et du phosphate au cours du vieillissement dans l'eau à 85°C sont présentées sur les Figures III-12 (a) et (b).

III. Comportement des antioxydants de la GMB dans les conditions de fonds d'ISDND

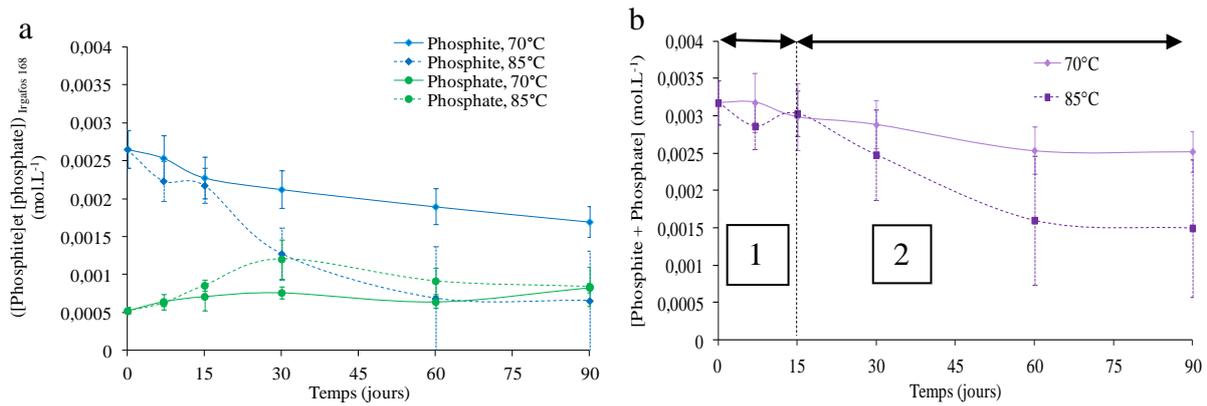


Figure III-12 : Evolutions de la concentration : du phosphite (à 850 cm^{-1}) et du phosphate (à 966 cm^{-1}) (a) et de la somme du phosphite et du phosphate (b) dans le PE_{GMB} , vieilli dans l'eau à 70°C et 85°C , suivie par spectroscopie IRTF

D'après les résultats présentés sur la Figure III-12 (a) on constate que la concentration en phosphate initialement présente dans le PE_{GMB} n'est pas nulle. Nous en déduisons donc qu'une partie des phosphites a été transformée en phosphate au cours de la mise en œuvre des films (pressage à 200°C sous une pression de 3 MPa durant 40 secondes).

Par ailleurs, les résultats de la Figure III-12 (a) montrent pour les deux températures, la décroissance de la concentration en phosphite d'une part et l'accumulation du phosphate d'autre part. La concentration en phosphate augmente au cours des 30 premiers jours de vieillissement, où elle atteint 45% de la concentration en phosphite initiale, avant de diminuer légèrement. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Djouani et al., (2011) concernant l'oxydation dans l'air à 80°C de films de PE stabilisés par 0,3% d'Irgafos 168, qui mesurent un pourcentage de conversion d'environ 50%. Cette deuxième étape correspond à son extraction physique dans l'eau. La perte de l'ensemble des produits phosphorés (phosphite et phosphate) est confirmée par la Figure III-12 (b).

On pourrait tenter d'estimer directement le coefficient d'extraction du phosphite à partir de la Figure III-10. Toutefois, nous émettons une réserve car la bande IRTF analysée (850 cm^{-1}) diminue sous l'effet conjugué de la consommation chimique (réduction des POOH) et physique (extraction). En se fondant sur ces résultats, les équations qui modélisent la perte chimique et physique du phosphite et la perte physique du phosphate sont de la forme suivante:

$$\frac{d[P(III)]}{dt} = -k_{Dec} \times [P(III)] \times [POOH] - \beta_{P(III)} [P(III)] \quad \text{Equation III-6}$$

$$\frac{d[P(V)]}{dt} = -k_{Dec} \times [P(V)] - \beta_{P(V)} [P(V)] \quad \text{Equation III-7}$$

$$\frac{d[P(III) + P(V)]}{dt} = -\beta_{P(III)} [P(III)] - \beta_{P(V)} [P(V)] \quad \text{Equation III-8}$$

Et si l'on suppose que $\beta_{P(III)} \sim \beta_{P(V)} \sim \beta$ car les masses molaires du phosphite et du phosphate ne diffèrent que 2,4%, on obtient alors :

$$\frac{d[P(III) + P(V)]}{dt} = -\beta([P(III)] + [P(V)]) \quad \text{Equation III-8}$$

Il devient alors possible de déterminer la valeur du coefficient de perte β à partir de la pente des courbes de la Figure III-12 (b) (en considérant le logarithme de la concentration en phosphite et phosphate), à 70°C et 85°C (Tableau III-2).

Tableau III-2 : Valeurs des constantes de perte du phosphite et de la somme du phosphite et du phosphate mesurées par IRTF à 70°C et 85°C

	$\beta_{P(III)}$ IRTF (jours ⁻¹)	$\beta_{P(III)+P(V)}$ IRTF (jours ⁻¹)
70°C	5,4.10 ⁻³	2,3.10 ⁻³
85°C	2,3.10 ⁻²	1,1.10 ⁻²

Comme on s'y attendait, le suivi de la liaison P(III) à 850 cm⁻¹ (Figure III-10) avec l'équation III-5 conduit à une surestimation non négligeable (quasiment un facteur 2) car la bande suivie diminue sous le double effet de la consommation chimique et physique

Ces deux figures montrent également que l'augmentation de la température accélère la perte de l'Irgafos 168 et cela en accélérant aussi bien son oxydation que son extraction.

V.3 Détermination des constantes cinétiques d'extraction des stabilisants

V.3.1 Dans le lixiviat d'ISDND

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de déterminer les différentes constantes cinétiques d'extraction des AO des films (PE_{0,3} et PE_{GMB}) et de la GMB en PE. Elles permettront de compléter la partie concernant la consommation physique des stabilisants du modèle cinétique de prédiction de durée de vie de la GMB. Pour cela, on détermine la pente

III. Comportement des antioxydants de la GMB dans les conditions de fonds d'ISDND

des courbes qui traduisent l'évolution du logarithme de la concentration en AO mesurée par IRTF et TIO₁₉₀ en fonction du temps (Rowe et al., 2008), pour les différentes températures (70°C, 85°C et 105°C) et milieux (eau et lixiviat) analysés. La détermination des constantes est limitée aux temps courts (1^{ère} phase). Pour les vieillissements réalisés dans le lixiviat, les différentes courbes qui traduisent l'évolution du logarithme de la concentration et/ou du TIO en fonction du temps de vieillissement montrent dans certains cas des ruptures de pente. Dans ce cas, la première phase a alors été attribuée à un équilibre du système échantillon/milieu. Les constantes cinétiques sont déterminées à l'issue de cette phase d'équilibre.

Les constantes de pertes de l'Irganox 1010 du PE_{0,3} dans le lixiviat d'ISDND à 70°C et 85°C mesurées par le TIO et IRTF sont respectivement présentées sur les Figure III-13 (a) et (b).

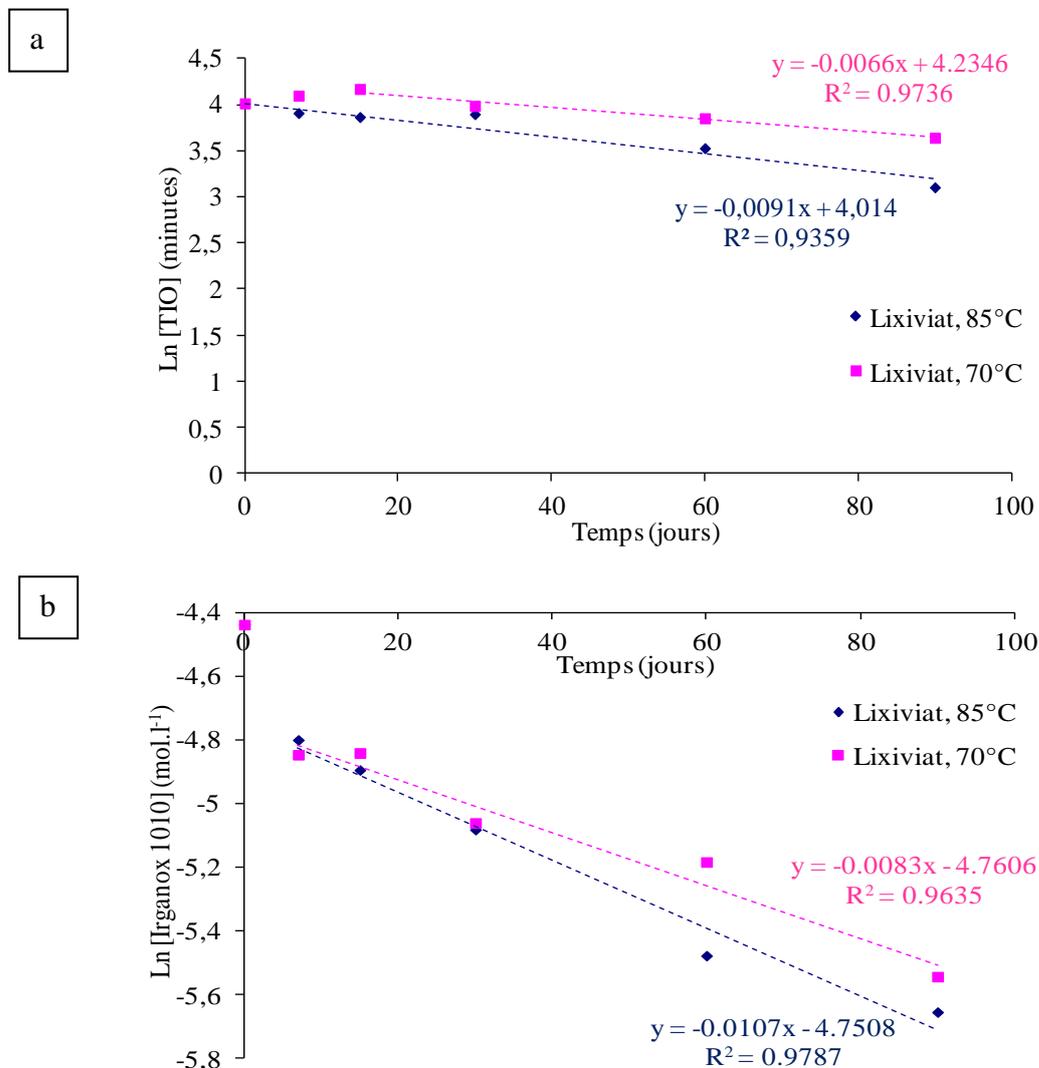


Figure III-13: Evolutions du logarithme du TIO₁₉₀ mesuré par AED (a) et de la concentration en Irganox 1010 mesurée par IRTF (b) du PE_{0,3} vieilli dans le lixiviat d'ISDND à 70°C et 85°C

III. Comportement des antioxydants de la GMB dans les conditions de fonds d'ISDND

Pour les vieillissements dans le lixiviat à 70°C et 85°C nous constatons que les évolutions du logarithme du TIO et de la concentration mesurée par IRTF en fonction du temps sont bien linéaires. Pour ces deux températures, nous pouvons écrire l'équation cinétique suivante :

$$[AO] = [AO]_0 \exp(-\beta_{\text{lixiviat}} t) \quad \text{Equation III-9}$$

Où β_{lixiviat} correspond au coefficient d'extraction de l'Irganox 1010 par le lixiviat et $[AO]_0$ est la concentration initiale en Irganox 1010.

De la même façon, les cinétiques de pertes de l'Irganox 1330 et de l'Irgafos 168 de la GMB et du PE_{GMB} dans le lixiviat d'ISDND à 85°C et 105°C, mesurées par le logarithme du TIO_{190} sont respectivement présentées sur la Figure III-14 et la Figure III-15. A 85°C et 70°C, aucune variation du TIO n'est observée après 350 jours de vieillissement, seules les constantes cinétiques à 85°C et 105°C sont donc mesurées.

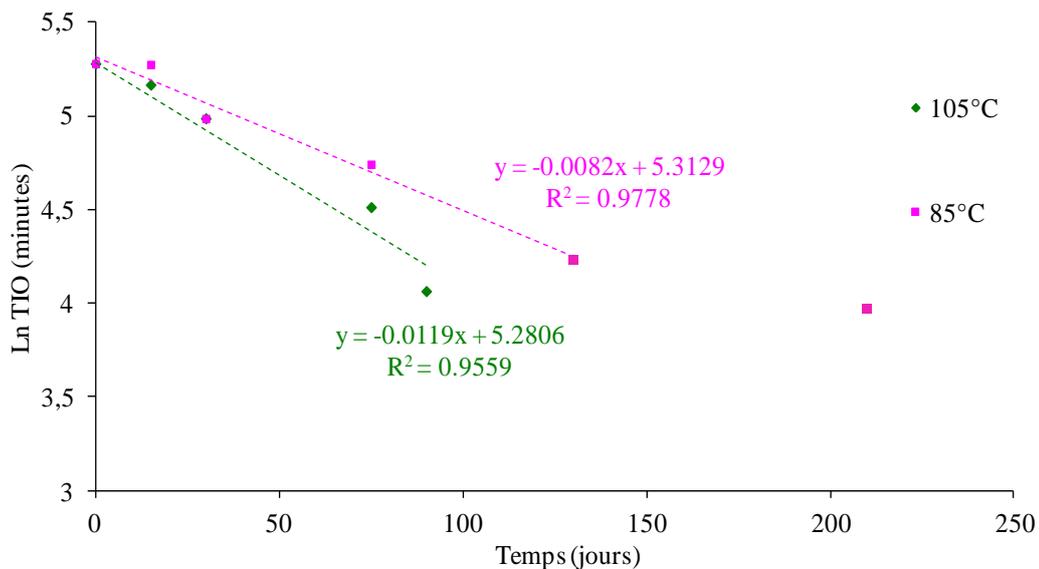


Figure III-14: Evolutions du logarithme du TIO_{190} de la GMB mesurée par AED en fonction du temps de vieillissement dans le lixiviat d'ISDND à 85°C et 105°C

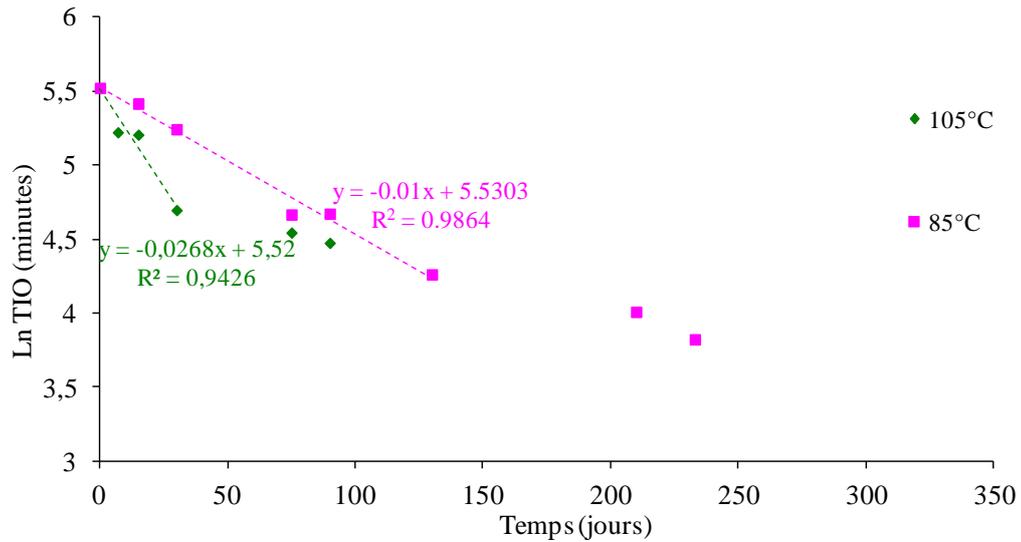


Figure III-15: Evolutions du logarithme du TIO₁₉₀ mesuré par AED du PE_{GMB} en fonction du temps de vieillissement dans le lixiviat d'ISDND à 85°C et 105°C

V.3.2 Dans l'eau distillée

On s'intéresse ensuite au cas du vieillissement des films de PE_{0,3} et de PE_{GMB} et de la GMB dans l'eau distillée. Pour ce milieu d'incubation, deux températures ont été considérées : 70°C et 85°C. Les cinétiques d'extraction de l'Irganox 1010 du PE_{0,3} mesurées par IRTF à 70°C et 85°C sont présentées sur la Figure III-16.

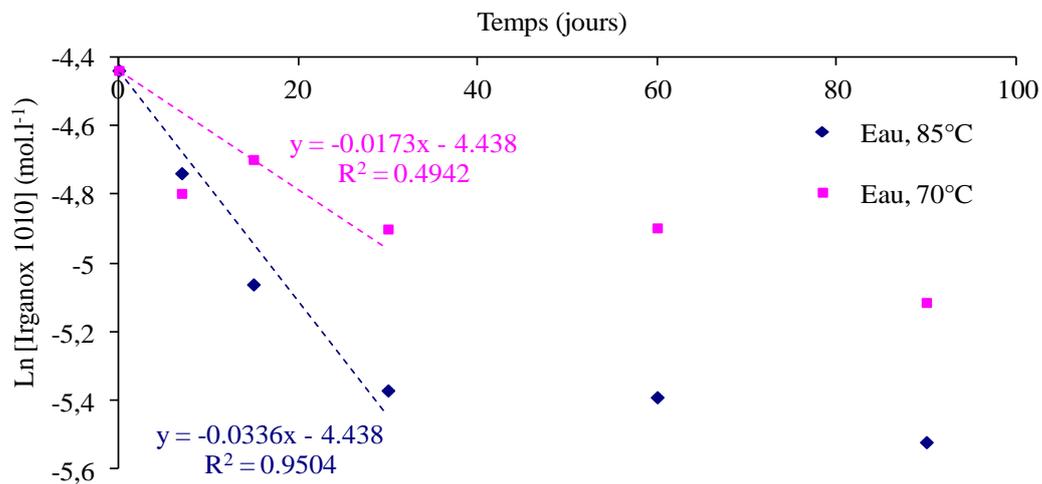


Figure III-16: Evolutions de la concentration en Irganox 1010 mesurée par IRTF du PE_{0,3} vieilli dans l'eau distillée à 70°C et 85°C

III. Comportement des antioxydants de la GMB dans les conditions de fonds d'ISDND

Les constantes cinétiques ont été déterminées en assimilant la courbe obtenue entre 0 et 30 jours à une droite.

De même, les constantes cinétiques d'extraction dans l'eau distillée de l'ensemble des AO (Irganox 1330 et Irgafos 168) du PE_{GMB} mesurées par le TIO₁₉₀ et uniquement du phosphite par la spectroscopie IRTF à 850 cm⁻¹ sont présentées sur les Figures III-17 (a) et Figure III-17 (b).

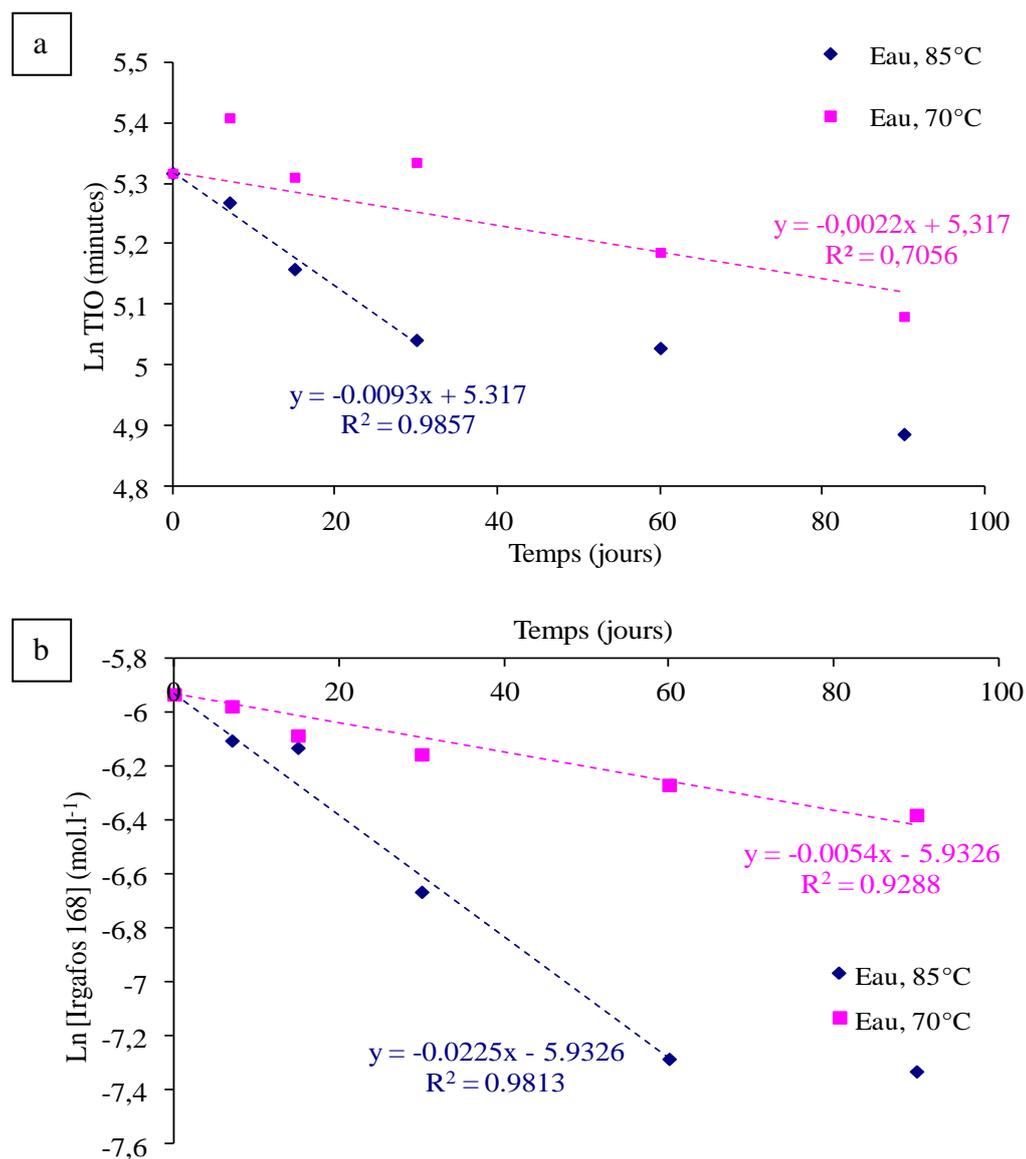


Figure III-17: Evolutions du logarithme du TIO₁₉₀ mesuré par AED (a) et de la concentration en phosphite de l'Irgafos 168 mesurée par IRTF (b) du PE_{GMB} vieilli dans l'eau distillée à 70°C et 85°C

III. Comportement des antioxydants de la GMB dans les conditions de fonds d'ISDND

Enfin sur la Figure III-18 sont présentées les constantes de perte des AO (Irganox 1330 et Irgafos 168) de la GMB vieillie dans l'eau distillée.

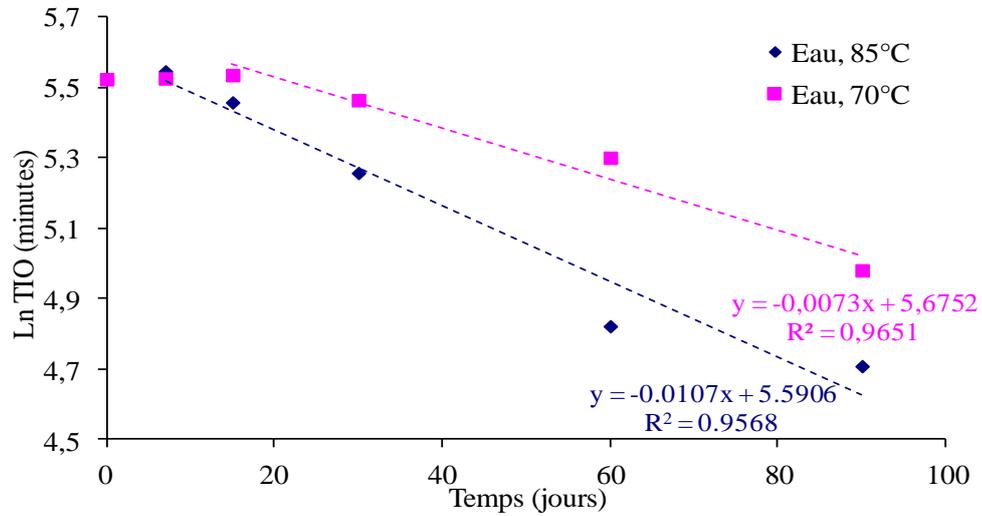


Figure III-18: Evolutions du logarithme du TIO₁₉₀ mesuré par AED de la GMB vieillie dans l'eau distillée à 70°C et 85°C

Les différents coefficients de perte mesurés dans le cadre de notre étude sont résumés dans le Tableau III-4 :

Tableau III-4 : Coefficients de perte des stabilisants des films et GMB en PE calculés dans notre étude

Milieu de vieillissement	Echantillon	Technique d'analyse	Température (°C)	Coefficient de perte en AO (s ⁻¹)
Lixiviat d'ISDND	GMB (Irganox 1330 et Irgafos 168)	TIO	105	3,11.10 ⁻⁷
			85	1,16.10 ⁻⁷
			70	5,79.10 ⁻⁹
			55	2,31.10 ⁻⁹
Lixiviat d'ISDND	PE _{GMB} (Irganox 1330 et Irgafos 168)	TIO	105	1,38.10 ⁻⁷
			85	9,49.10 ⁻⁸
			70	-
			55	-
Lixiviat d'ISDND	PE _{0,3} (Irganox 1010)	IRTF	85	1,24.10 ⁻⁷
			70	9,61.10 ⁻⁸
Lixiviat d'ISDND	PE _{0,3} (Irganox 1010)	TIO	85	1,05.10 ⁻⁷
			70	7,64.10 ⁻⁸
Eau	GMB (Irganox 1330 et Irgafos 168)	TIO	85	1,24.10 ⁻⁷
			70	8,45.10 ⁻⁸
Eau	PE _{GMB} (Irganox 1330 et Irgafos 168)	TIO	85	1,08.10 ⁻⁷
			70	2,55.10 ⁻⁸
Eau	PE _{GMB} (Irgafos 168)	IRTF	85	2,6.10 ⁻⁷
			70	6,25.10 ⁻⁸
Eau	PE _{0,3} (Irganox 1010)	IRTF	85	3,89.10 ⁻⁷
			70	2,00.10 ⁻⁷

Les constantes de vitesses calculées dans notre étude sont comparées à celles largement présentes dans la littérature et regroupées dans le Tableau III-5.

Malgré les durées de vieillissement plus courtes dans le cas de nos études, les valeurs des constantes de perte des AO mesurées expérimentalement ici sont en accord avec celles présentes dans la littérature.

Tableau III-5: Coefficients de perte des stabilisants des films et GMB en PE de la littérature

Références	Conditions d'exposition	Température (°C)	Epaisseur (mm)	Coefficient de perte des AO (s ⁻¹)
Hsuan & Koerner (1998)	GMB entre deux couches de sable dont une saturée en eau	85	1,5	5.40.10 ⁻⁸
		75		3.09.10 ⁻⁸
		65		2.28.10 ⁻⁸
		55		8.49.10 ⁻⁹
Sangam & Rowe (2002)	Lixiviat synthétique	85	2,0	1.57.10 ⁻⁷
		55		5.79.10 ⁻⁸
		40		3.43.10 ⁻⁸
		22		7.33.10 ⁻⁹
Sangam & Rowe (2002)	Eau	85	2,0	6.75.10 ⁻⁸
		70		4.05.10 ⁻⁸
		55		1.81.10 ⁻⁸
		40		1.39.10 ⁻⁸
		22		1.54.10 ⁻⁹
Sangam & Rowe (2002)	Air	85	2,0	4.21.10 ⁻⁸
		70		1.93.10 ⁻⁸
		55		8.87.10 ⁻⁹
		40		5.79.10 ⁻⁹
		22		7.72.10 ⁻¹⁰
Gulec et al. (2004)	Drainage minier acide	80	1,5	4.65.10 ⁻⁷
		60		3.51.10 ⁻⁸
		40		1.85.10 ⁻⁸
		20		1.93.10 ⁻⁹
Rowe et al. (2008)	Lixiviat synthétique	85	1,5	4.49.10 ⁻⁷
		70		1.15.10 ⁻⁷
		55		4.94.10 ⁻⁸
		40		1.39.10 ⁻⁸
		22		5.02.10 ⁻⁹
Rowe et al (2008)	Lixiviat synthétique	85	1,5	4.79.10 ⁻⁷
		70		1.86.10 ⁻⁷
		55		4.55.10 ⁻⁸
		26		9.65.10 ⁻⁹
Rowe et al	GMB dans une doublure composite simulée	85	1,5	1.06.10 ⁻⁷

III. Comportement des antioxydants de la GMB dans les conditions de fonds d'ISDND

(2008)	exposée à du lixiviat synthétique	70		$8.18.10^{-8}$
		55		$2.08.10^{-8}$
		26		$1.93.10^{-9}$
Jeon et al (2008)	GMB préoxydée 90j à 85°C puis incubation dans solution acide (pH=5)	40		$9.34.10^{-9}$
		50	-	$1.47.10^{-8}$
		60		$3.67.10^{-8}$
Jeon et al. (2008)	GMB préoxydée 90j à 85°C puis incubation dans solution alcaline (pH=9)	40		$1.90.10^{-8}$
		50	-	$1.55.10^{-8}$
		60		$5.25.10^{-8}$
Rowe et al (2010)	Lixiviat synthétique		1,5	$4.29.10^{-7}$
			2,0	$3.48.10^{-7}$
			2,5	$2.89.10^{-7}$
			1,5	$1.51.10^{-7}$
		70	2,0	$1.06.10^{-7}$
			2,5	$8.95.10^{-8}$
			1,5	$4.48.10^{-8}$
		55	2,0	$3.74.10^{-8}$
			2,5	$3.28.10^{-8}$
			1,5	$5.40.10^{-9}$
		22	2,0	$4.24.10^{-9}$
			2,5	$3.47.10^{-9}$

Les cinétiques de perte de notre étude correspondent aux données largement présentes dans la littérature. En effet, Smith et al. (1992) constatent par des mesures de TIO dans le cas de tuyaux en PEMD immergés dans l'eau entre 80°C et 105°C que la perte des AO se fait en deux étapes et que le deuxième régime est atteint après 250 jours de vieillissement, dès que le TIO est à 30-50% de sa valeur initiale.

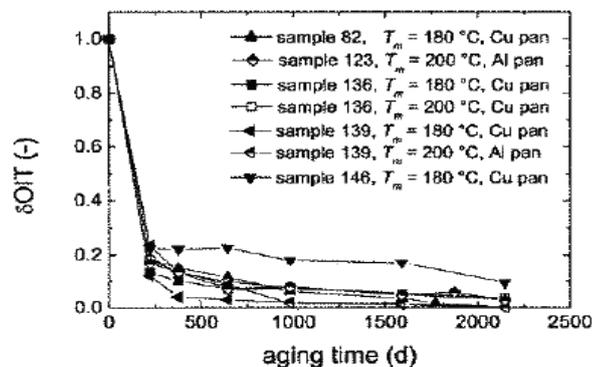


Figure III-19: Stabilité résiduelle d'une géomembrane en PEHD en fonction de son temps d'immersion dans l'eau à 80°C, Müller & Jakob (2003)

Müeller & Jakob (2003), qui ont étudié la durabilité des GMB en PEHD immergées dans l'eau à 80°C pendant 6 ans par des mesures de TIO, observent une évolution en deux étapes. Une diminution rapide au cours des 200 premiers jours jusqu'à ce que le TIO atteigne 20% de sa valeur initiale, puis une diminution plus faible pour des expositions prolongées. Si l'on compare nos résultats expérimentaux à ceux présents dans la littérature, l'échelle de temps de notre étude permet de mettre en évidence des étapes intermédiaires non visibles dans l'étude réalisée par Müeller & Jakob (2003).

Pour l'ensemble des températures, des milieux et des échantillons étudiés (films de PE_{GMB} et GMB), les droites d'Arrhenius de la vitesse de perte des AO en fonction de la température sont comparées à celles de la littérature (Figure III-20).

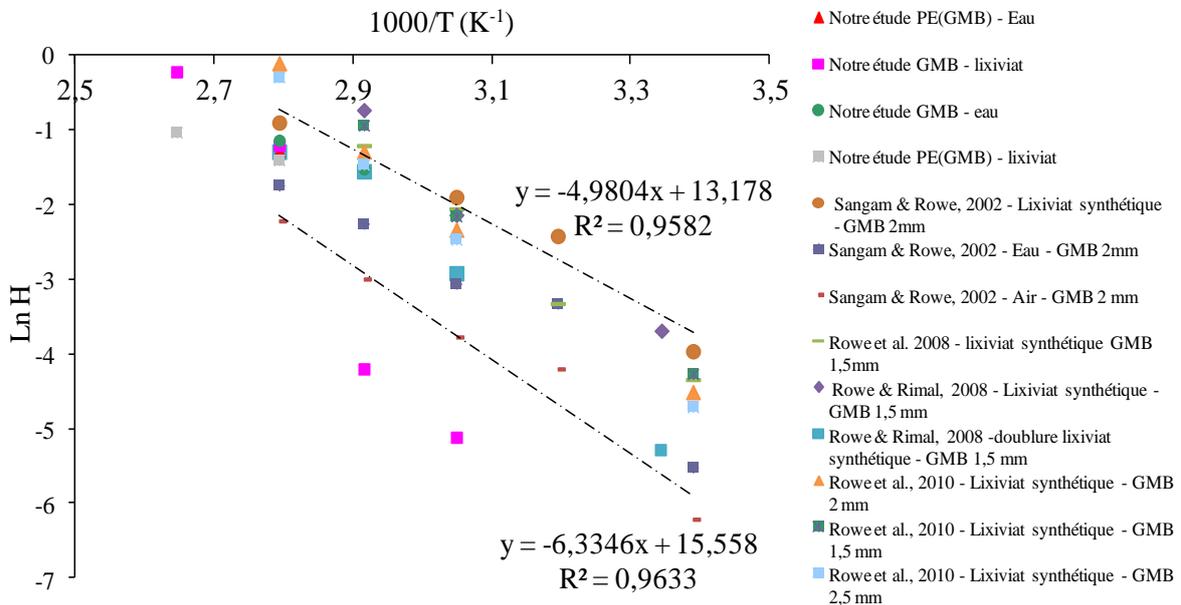


Figure III-20 : Droites d'Arrhenius de la vitesse de perte des AO du film et de la GMB en PE de notre étude et des données présentes dans la littérature

De façon générale, le coefficient de perte des antioxydants β dans le cas des films de PE et H dans le cas de la GMB peuvent être exprimés par les équations suivantes :

$$\beta = -\beta_0 \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equation III-10}$$

Dans le cas des GMB, où la diffusion n'est plus négligeable, le coefficient de perte H s'exprime :

$$H = -H_0 \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equation III-11}$$

Où β_0 et H_0 correspondent aux facteurs préexponentiel, E_a à l'énergie d'activation de la perte des AO, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

Le graphique d'Arrhénius de la Figure III-20 montre que nos résultats sont en accords avec ceux présents dans la littérature et met en évidence que le mécanisme de perte des AO des films et de la GMB en PE est thermiquement activé, avec une énergie d'activation E_a comprise entre 41,4 et 52,7 kJ.mol⁻¹.

VI. Modélisation cinétique

On se propose dans cette dernière partie d'utiliser d'une part les constantes cinétiques de perte des stabilisants de la GMB mesurées dans cette étude, et d'autre part les constantes cinétiques associées à la diffusion et à l'action chimique, présentes dans la littérature pour modéliser l'évolution de la concentration en AO présente dans la GMB au cours du vieillissement.

On suppose que dans le cas des films de PE, le phénomène de diffusion des AO peut être négligé par rapport à celui d'extraction. L'équation de perte se traduit alors par l'égalité suivante :

$$\frac{d[AO]}{dt} = -\beta[AO] \quad \text{Equation III-12}$$

Dans le cas des GMB, où l'épaisseur est de 2 mm, le phénomène de diffusion de l'AO dans le matériau ne peut être négligé, l'Equation III-12 devient alors :

$$\frac{d[AO]}{dt} = -H[AO] \quad \text{Equation III-13}$$

Avec H la constante de perte physique des AO, qui tient compte du phénomène de diffusion et d'extraction, soit :

$$\frac{\partial[AO]}{\partial t} = -\beta[AO] + D_{AO} \frac{\partial^2[AO]}{\partial x^2} \quad \text{Equation III-14}$$

Où β (temps⁻¹) correspond au coefficient d'extraction et D_{AO} (longueur².temps⁻¹) au coefficient de diffusion des AO

III. Comportement des antioxydants de la GMB dans les conditions de fonds d'ISDND

Le coefficient de diffusion de l'antioxydant dans le PE est généralement une fonction décroissante de la masse molaire de l'AO, de la polarité de la molécule ainsi que de la cristallinité du polymère. Dans les polyoléfines, les molécules polaires diffusent deux à trois fois moins vite que leurs homologues apolaires. Mais, ce rôle apparaît très difficile à établir dans le cas des stabilisants et n'est pas bien compris, tout du moins dans le cas des matrices apolaires telles que les polyoléfines. A l'heure actuelle, il faut reconnaître qu'il n'existe pas de relation universelle capable de prédire la diffusivité d'un stabilisant quelconque, pour une température donnée, en fonction de sa structure.

En utilisant la relation définie par Begley et al. (2005) (Equation III-15), nous estimons les coefficients de diffusion de l'Irganox 1330 et de l'Irgafos 168 au sein du PE de la GMB à 85°C.

$$Dp^* = 10^4 \exp \left[Ap - 0,1351M_r^{2/3} + 0,003M_r - \frac{10454}{T} \right] \quad \text{Equation III-15}$$

Avec :

$$Ap = Ap' - \frac{\tau}{T} \quad \text{Equation III-16}$$

$$Ea = (10454 + \tau) \times R \quad \text{Equation III-17}$$

Où M_r correspond à la masse molaire de l'Irganox 1330 (775,2 g.mol⁻¹) et de l'Irgafos 168 (646,9 g.mol⁻¹), T est la température (358 K), Ea l'énergie d'activation apparente (en J.mol⁻¹) et R la constante des gaz parfaits (8,3145 J.mol⁻¹.K⁻¹).

Le terme Ap est lié au polymère. Dans le cas du PEHD, $Ap' = 14,5$ et $\tau = 1577$ pour une température inférieure à 100°C et pour le PEBD et PEBDL qui on le rappelle correspond à la matrice de la GMB, $Ap' = 11,5$ et $\tau = 0$ pour une température inférieure à 90°C (Begley et al., 2005).

Les coefficients de diffusion dans le cas du PEBDL que nous avons calculés par cette relation et utilisés pour la modélisation, sont de l'ordre de :

- $2,37.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 85°C dans le cas de l'Irganox 1330
- $5,84.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 85°C dans le cas de l'Irgafos 168

Il nous reste ensuite à déterminer les valeurs des constantes cinétiques associées à l'action chimique (k_{s1} et k_{s2}) de l'Irganox 1330 et de l'Irgafos 168. Ces valeurs ont préalablement été déterminées dans la littérature. Dans le cas de l'Irgafos 168 des valeurs ont été mesurées par Schwetlick et al., (1996) à une température de 30°C. Ils mesurent une valeur de k_{s1} égale à

III. Comportement des antioxydants de la GMB dans les conditions de fonds d'ISDND

$4,9.10^{-3} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Cette valeur dépend assez fortement du modèle utilisé pour analyser les mesures expérimentales. Un modèle qui simule les résultats expérimentaux en ne prenant en compte que la réactivité risque de sous-estimer k_{s1} par rapport à un modèle plus précis qui intègre, par exemple, la perte physique et la réactivité (Richaud et al., 2009). En proposant un modèle adapté pour le couplage entre évaporation/démixtion partielle du stabilisant et réaction du stabilisant dissous dans la phase amorphe du polymère, un jeu de paramètres a récemment été proposé (Djouani et al., 2011) :

Tableau III-6: Paramètres cinétiques établis pour la stabilisation par l'Irgafos 168 dans le PE (Djouani et al., 2011)

T	$k_{Dec} (\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	$s_{Dec} (\text{mol l}^{-1})$	$H_{Dec} (\text{s}^{-1})$
80	0,07	7.5×10^{-4}	3×10^{-8}
120	2,5	-	5.5×10^{-7}
180	150	-	1.75×10^{-5}

Dans le cas des antioxydants phénoliques, on rappelle que leur action est représentée par les deux réactions suivantes :



Où AH correspond à l'antioxydant phénolique, POO° au radical peroxyde, POOH aux hydroperoxydes et B est un radical stabilisé par mésomérie qui réagit avec un radical peroxyde pour donner des formes inertes ne propageant plus l'oxydation radicalaire.

Il a été montré dans le cas de k_{s2} que la valeur précise n'influe pas sur les simulations pourvu qu'elle soit supérieure à $10^5 - 10^6 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (Richaud et al., 2011). Quelques estimations des paramètres cinétiques de la réaction s_1 sont disponibles dans la littérature. Elles conduisent aux estimations faites aux trois températures rassemblées dans le Tableau III-7, en considérant que l'énergie de la liaison O-H est comprise entre 320 et 360 kJ.mol^{-1} pour les phénols encombrés (Mulder et al., 1988 ; Brigati et al., 2002 ; Pratt et al., 2004 ; Denisov & Afanas'ev, 2005 ; Amorati et al., 2006)

Tableau III-7: Estimations de k_{S1} et k_{S2} de l'antioxydant phénolique à 40°C, 120°C et 200°C (Richaud et al., 2008).

	$\log k_0$ (k_0 en $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	E (kJ.mol^{-1})	$k(200^\circ\text{C})$	$k(120^\circ\text{C})$	$k(40^\circ\text{C})$	Remarque
$\text{sec-POO}^\circ + \text{AH} \rightarrow \text{POOH} + \text{A}^\circ$	7,2	$0,32 \times \text{BDE(A-H)} - 94$	2,7E+06	2,0E+06	1,4E+06	$\text{BDE(A-H)} = 320 \text{ kJ.mol}^{-1}$
	7,2	$0,32 \times \text{BDE(A-H)} - 94$	1,9E+05	9,0E+04	3,3E+04	$\text{BDE(A-H)} = 360 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$\text{sec-POO}^\circ + \text{A}^\circ \rightarrow \text{POO-A}$	8,5	0				

Si les valeurs ne doivent pas être considérées comme des valeurs définitives, elles constituent toutefois des ordres de grandeur raisonnables autour desquels doivent fluctuer les valeurs déterminées à partir des résultats expérimentaux (Richaud et al., 2008).

En utilisant les valeurs des coefficients associés à la diffusion et à l'action chimique précédemment présentés, nous présentons sur la Figure III-21, la modélisation de l'évolution de la concentration en stabilisants selon l'épaisseur de la GMB et le temps de vieillissement.

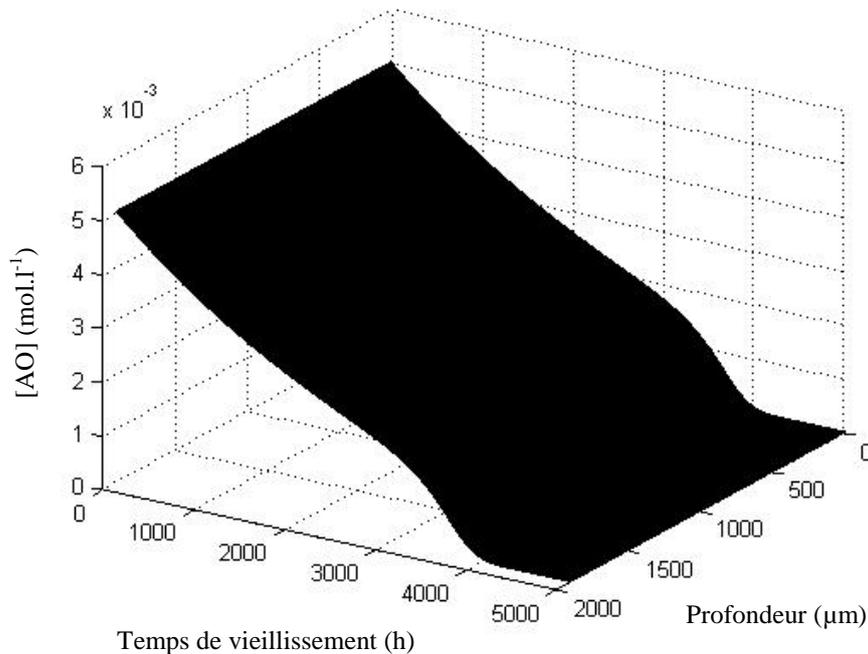


Figure III-21 : Modélisation de l'évolution de la concentration en stabilisants dans l'épaisseur de la GMB et le temps de vieillissement dans le lixiviat à une température de 85°C

D'après la Figure III-21, on constate que pour un même temps de vieillissement, la concentration en AO est identique sur toute l'épaisseur de la GMB. La simulation réalisée confirme donc l'absence de gradient de diffusion du stabilisant dans l'épaisseur de la géomembrane au cours de son vieillissement dans le lixiviat à 85°C. La vitesse d'extraction de la géomembrane est essentiellement contrôlée par la cinétique d'extraction.

VII. Conclusions

L'objectif de ce chapitre était d'étudier le comportement des antioxydants des GMB en PE lorsqu'ils se trouvent dans les conditions particulières des fonds d'ISDND. Plus particulièrement, la finalité était de déterminer les différents paramètres qui interviennent dans la première partie de la modélisation qui permet de prédire la durée de vie de la GMB : les constantes de vitesses liées à l'action des stabilisants et les processus physiques et leur cinétique conduisant à la perte des AO contenus dans la GMB vers le milieu (le lixiviat en ce qui nous concerne). Pour cela, des échantillons de films (PE_{0,3} et PE_{GMB}) et de la GMB commerciale en PE ont été vieillies de façon accélérée dans différentes conditions environnementales puis analysés par spectroscopie IR et UV ainsi que par des mesures de TIO.

Dans un premier temps, nous avons identifié certains paramètres clés qui influencent la perte des stabilisants de la GMB. Le premier paramètre est lié à la composition chimique du lixiviat. Nous avons constaté que la perte des AO des films et de la GMB est fortement accélérée par la présence d'un tensio-actif (l'Igépal CA-720[®]). Le second paramètre clé mis en évidence est la température. Au travers de cette étude, nous avons montré que la perte des stabilisants phénoliques (l'Irganox 1010 et l'Irganox 1330) et phosphite (l'Irgafos 168) des films et de la GMB en PE est causée par deux phénomènes, leur extraction physique et leur consommation chimique et que celles-ci sont toutes deux accélérées par l'augmentation de la température. En revanche, contrairement à ce qui a été présenté dans la littérature, notre étude ne montre pas d'influence de l'épaisseur de l'échantillon sur la cinétique de perte des antioxydants sur la période d'étude considérée. Ces dernières étant identiques entre le film de PE_{GMB} et la GMB nous en concluons qu'elles sont essentiellement contrôlées par la cinétique d'extraction au cours des 100 premiers jours. Enfin, nous avons mis en évidence que le paramètre biologique du lixiviat lié à la concentration en microorganismes présents dans le milieu n'influe pas sur la cinétique de perte des AO phénolique et phosphite des films de PE_{GMB}.

Dans un second temps, l'étude des différents mécanismes impliqués dans la perte des stabilisants nous a permis de déterminer les constantes cinétiques d'extraction dans le lixiviat et dans l'eau des films et de la GMB en PE. L'identification de ces constantes ainsi que celles associées à la diffusion et à l'action chimique présentes toutes deux dans la littérature, nous a permis d'effectuer la modélisation de la perte des stabilisants de la GMB lorsqu'elle est vieillie à 85°C dans le lixiviat d'ISDND. La simulation réalisée a confirmé l'absence de gradient de stabilisants dans l'épaisseur de la géomembrane.

VIII. Références bibliographiques

Amorati R, Fumo MG, Menichetti S, Mugnaini V, Pedulli G.F. (2006), Electronic and hydrogen bonding effects on the chain-breaking activity of sulfur-containing phenolic antioxidants, *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 71(17), 6325-6332

- Begley T., Castle L., Feigenbaum A., Franz R., Hinrichs K., Lickly T., Mercea P., Milana M., O'Brien A., Rebre S., Rijk R., Piringer O. (2005), Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics, *Food Additives and Contaminants*, Vol.22(1), 73-90
- Bertholdo M. & Ciardelli F. (2004), Water extraction and degradation of a sterically hindered phenolic antioxidant in polypropylene films, *Polymer*, vol.45(26), 8751-8759
- Billingham N.C. & Garcia-Trabajo P. (2001), Physical chemistry of a phosphate processing stabilizer in polypropylene: Part I: Solubility, *Polymer Engineering Science*, vol.41(3), 417-425
- Borghi A. D., Binaghi L., Converti A., Borghi M. D. (2003), Combined treatment of leachate from sanitary landfill and municipal wastewater by activated sludge, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 17(4), 277-283
- Brigati G, Lucarini M, Mugnaini V, Pedulli G.F. (2002), Determination of the substituent effect on the O-H bond dissociation enthalpies of phenolic antioxidants by the EPR radical equilibration technique, *The Journal of Organic Chemistry*, Vol.67(14), 4828-4832
- Calvert P.D & Billingham N.C. (1979), Loss of additives from polymers: a theoretical model. *Journal of Applied Polymer Science* 24, 357
- Denisov E.T. & Afanas'ev I.B. (2005), *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*, Boca Raton, London, New York, Singapore: CBC Taylor & Francis Group, 2005, p. 491.
- Djouani F., Richaud E., Fayolle B., Verdu J. (2011), Modelling of thermal oxidation of phosphite stabilized polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, vol.96, 1349-1360
- Djouani F., Patel B., Richaud E., Fayolle B., Verdu J. (2012), Antioxidants loss kinetics in polyethylene exposed to model ethanol based biofuels, *Fuel*, Vol.93, 502-509
- Dopico-Garcia M.S, Lopez-Vilarino J.M., Gonzalez-Rodriguez M.V. (2003), Determination of antioxidant migration levels from low-density polyethylene films into food stimulants, *Journal of Chromatography A*, 1018, 53-62
- Dörner G. & Lang R.W. (1998), Influence of various stabilizer systems on the ageing behavior of PE-MD- I. Hot-water ageing of compression molded plaques, *Polymer Degradation and Stability*, vol.62, 421-430
- Farcas F., Azzouz M., Richaud E., Fayolle B. (2012), Phenolic stabilizers extraction constants of polypropylene geotextiles determination in alkali medium, *Proceedings of 5th European Geosynthetics Congress, Technical session : Hydraulic structures and IV International Symposium on water reservoirs*
- Földes E., Maloschik E., Kriston I., Staniek P., Pukánszky B. (2006), Efficiency and mechanism of phosphorous antioxidants in Phillips type polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*; Vol.91(3), 479-487.

- Grassie N. & Scott G. (1985), *Polymer Degradation and Stabilisation*. Cambridge University Press, Cambridge
- Gulec S.B., Edil T.B., Benson C.H. (2004), Effect of acidic mine drainage on the polymer properties of an HDPE geomembrane. *Geosynthet. Int.*, 2(11), 60–72.
- Hrapovic L. (2001), *Laboratory Study of Intrinsic Degradation of Organic Pollutants in Compacted Clayey Soil*, PhD thesis, The University of Western Ontario, 300 pp.
- Hsuan Y.G. & Koerner R. M. (1998), Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes. *J. Geotech. Geoenviron. Eng. ASCE*, 124(6), 532–541
- Jeon H.Y., Bouazza A., Kim Y. (2008), Antioxidant depletion from HDPE geomembranes upon exposure to acidic and alkaline solutions. *Polymer Testing*, 27, 434–440.
- Kjeldsen P., Barlaz M. A., Rooker A. P., Baun A., Ledin A., Christensen T. H. (2002), Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 32(4), 297–336
- Maisonneuve C., Pierson P., Duquennoi C., Morin, A. (1997), Accelerated aging tests for geomembranes used in landfills, *Proceedings of the 6th International Landfill Symposium, Sardinia'97, Cagliari, Italy, Vol. 3*, pp. 207–216.
- Mueller W. & Jakob I. (2003), Oxidative resistance of high-density polyethylene geomembranes, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 79, 161–172
- Mulder P., Saastad O.W., Griller D. (1988), O-H bond dissociation energies in para-substituted phenols, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.110(12), 4090-4092
- Myers D. (1988), *Surfactant Science and Technology*, VCH Publishers, New York
- Ortuoste N., Allen N.S., Papanastasiou M., McMahan A., Edge M., Johnson B., Keck-Antoine K. (2006), Hydrolytic stability and hydrolysis reaction mechanism of bis(2,4-di-tert-butyl)pentaerythritol diphosphite (Alkanox P-24), *Polymer Degradation and Stability*, vol.91, 195-211
- Pratt D.A., DiLabio G.A., Mulder P., Ingold K.U. (2004), Bond strengths of toluenes, anilines, and phenols: to Hammett or not., *Accounts of Chemical Research*, Vol.37(5), 334–340
- Richaud E., Farcas F., Fayolle B., Audouin L., Verdu J. (2008), Accelerated ageing of polypropylene stabilized by phenolic antioxidants under high oxygen pressure, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 110 (6), 3313-3321
- Richaud E., Monchy-Leroy C., Colin X., Audouin L., Verdu J. (2009), Polyethylene stabilization against thermal oxidation by a trimethylquinoleine oligomer, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.94(3), 410-420
- Richaud E., Monchy-Leroy C., Colin X., Audouin L., Verdu J. (2009), Kinetic modeling of stabilization coupled with stabilizer loss by evaporation. Case of dithioester stabilized polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, vol.94 (11), 2004-2014

- Richaud E., Fayolle B., Verdu J. (2011), Polypropylene stabilization by hindered phenols – Kinetic aspects, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.96(1), 1-11
- Rowe R. K. & Rimal S. (2008), Depletion of antioxidants from an HDPE geomembrane in a composite liner. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, 134(1), 68–78.
- Rowe R. K., Islam M. Z., Hsuan Y. G. (2008), Leachate chemical composition effects on OIT depletion in an HDPE geomembrane. *Geosynthet. Int.*, 15(2), 136–151.
- Rowe R. K., Islam M.Z. Hsuan Y.G. (2010), Effects of thickness on the aging of HDPE geomembranes. *ASCE J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, 136(2), 299–309.
- Sangam H. P. & Rowe R. K. (2002), Effects of exposure conditions on the depletion of antioxidants from high-density polyethylene (HDPE) geomembranes. *Can. Geotech. J.*, 39, 1221–1230.
- Schwetlick K & Habicher W.D. (1996), Action mechanisms of phosphite and phosphonite stabilizers. In: Clough RL, Billingham N, Gillen KT. *Polymer Durability, Advances in Chemistry Series 249*, Washington: American Chemical Society. 1996, p. 349.
- Smith G.D., Karlsson K., Gedde U.W. (1992), Modeling of antioxidant loss from polyolefins in hot-water applications. I: Model and application to medium density polyethylene pipes. *Polymer Engineering and Science*, 32(10), 658–667
- Tireau J. (2011), Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans, PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, Paris
- Touze-Foltz, N., Ahari, M., Mendes, M., Barral, C., Gardoni, M., Mazéas, L. (2012). Diffusion of phenolic compounds through an HDPE geomembrane. *Geotechnical Engineering Journal of the South East Asia Geotechnical Eng. Society*, Vol.43 (3), 19-29
- Zweifel H., Maier R.D., Schiller M. (2001), *Plastics additives Handbook*, Hanser Verlag

Chapitre IV. Comportements et critères de fin de vie de la géomembrane en PE dans les ISDND

I.	Vieillessement du PE non oxydé dans le lixiviat d'ISDND	138
I.1	Echelle moléculaire	138
I.2	Echelle macromoléculaire : évolution des masses moléculaires	139
I.3	Echelle microstructurale : évolution du taux de cristallinité	141
I.4	Echelle macroscopique : propriétés mécaniques	145
I.5	Conclusions	147
II.	Vieillessement du PE oxydé dans le lixiviat d'ISDND	148
II.1	Echelle moléculaire	148
II.1.1	Perte des composés carbonylés du PE.....	148
II.1.2	Quantification des produits carbonylés extraits	150
II.2	Echelle macromoléculaire : évolution des masses moléculaires	152
II.3	Echelle microstructurale : évolution du taux de cristallinité	154
III.	Croissance d'un biofilm à la surface du PE	156
III.1	Microscopie Electronique à Balayage	156
III.2	Spectroscopie infrarouge en mode Réflexion Totale Atténuée	159
III.3	Mesures de l'ATP.....	160
III.4	Discussion.....	162
IV.	Fragilisation du PE induite par la thermo-oxydation	163
IV.1	Caractérisation initiale des films et GMB en PE.....	164
IV.2	Caractérisation du vieillissement thermo-oxydatif du film de PE _{GMB}	165
IV.2.1	Echelle moléculaire : nature et quantification des produits d'oxydation. 165	
IV.2.2	Echelle macromoléculaire : évolution des masses molaires	166
IV.2.3	Echelle microstructurale.....	167
IV.2.3.1	Evolution de la fraction cristalline	167
IV.2.3.2	Evolution de la structure lamellaire	169
IV.2.4	Echelle macroscopique : évolution des propriétés mécaniques	171
IV.2.4.1	Processus de fragilisation : allures des courbes contraintes/déformation à la rupture	172

IV.2.4.2 Source de la fragilisation.....	173
IV.3 Conclusion.....	175
V. Conclusion du chapitre.....	176
VI. Références bibliographiques	177

En fonds d'ISDND, les GMB sont soumises à des contraintes chimiques, biologiques et thermiques (températures comprises entre 30 et 40°C et pouvant aller jusqu'à 70°C). Au cours du temps, la perte des AO contenus dans ces géomembranes, phénomène mis en évidence au cours du chapitre III, rendent la matrice de PE vulnérable au phénomène de vieillissement par thermo-oxydation qui sera étudié dans ce chapitre (Figure IV-1).

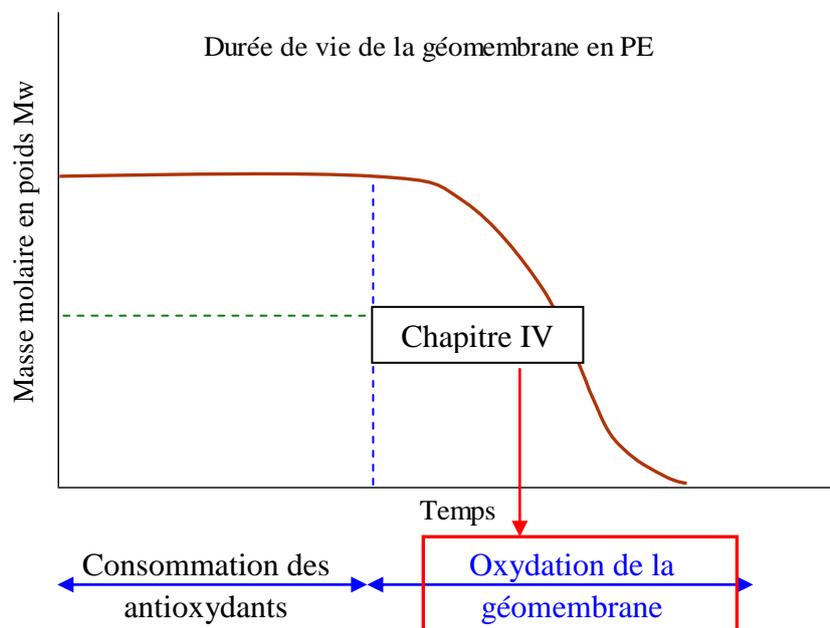


Figure IV-1 : Schématisation des étapes impliquées dans le vieillissement d'une GMB en PE en fond d'ISDND et qui conduisent à sa fragilisation

L'objectif de ce quatrième chapitre, est de déterminer les mécanismes impliqués dans le vieillissement chimique et biologique de la matrice de base en PE d'une GMB immergée dans un lixiviat d'ISDND, dans des conditions aérobies et anaérobies. Les échantillons sont prélevés à différentes échéances de vieillissement et sont analysés de manière à suivre leur évolution chimique aux échelles moléculaire par spectroscopie IRTF, macromoléculaire par GPC « ultra-haute température », microstructurale par AED puis macroscopique par des essais de traction uniaxiale. L'identification des produits d'oxydation du PEHD, éventuels substrats pour le développement des microorganismes, est comparée à la croissance du biofilm formé à la surface du polymère. Cette croissance mise en évidence par la coloration DAPI est suivie par IRTF en mode réflexion totale atténuée, par la mesure de la quantité d'ATP et par MEB. Enfin nous avons relié quantitativement les modifications structurales du PE générées lors de son oxydation à sa fragilisation pour ainsi définir le critère de fin de vie pertinent qui gouverne la durée de vie de la GMB.

L'étude a été réalisée sur les films de PE_{GMB} (d'épaisseur 200 $\mu\text{m} \pm 50\mu\text{m}$) et de PE_{0,3} (d'épaisseur 150 $\mu\text{m} \pm 30\mu\text{m}$) dont les stabilisants ont préalablement été extraits avant vieillissement.

I. Vieillessement du PE non oxydé dans le lixiviat d'ISDND

Des vieillissements ont été réalisés d'une part dans le lixiviat à 35°C, qui correspond à la température moyenne relevée en fonds d'ISDND, et d'autre part à 85°C, afin d'accélérer les phénomènes.

I.1 Echelle moléculaire

A l'échelle de temps de notre étude, nous constatons qu'après 485 jours de vieillissement dans le lixiviat d'ISDND à 35°C, aucune trace d'oxydation du PE_{GMB} n'est détectée par IRTF à l'échelle moléculaire.

La figure IV-2 illustre le suivi de la concentration en carbonyles du PE_{0,3} et du PE_{GMB} mesurée par spectroscopie IRTF en mode transmission au cours de leur vieillissement dans le lixiviat d'ISDND à 85°C. On constate les points suivants:

- Pour le PE_{0,3}, après 90 jours de vieillissement, aucune trace d'oxydation n'est observée ;
- Pour le PE_{GMB}, une augmentation de la concentration en carbonyle est détectée à partir de 30 jours de vieillissement dans le lixiviat d'ISDND à 85°C.

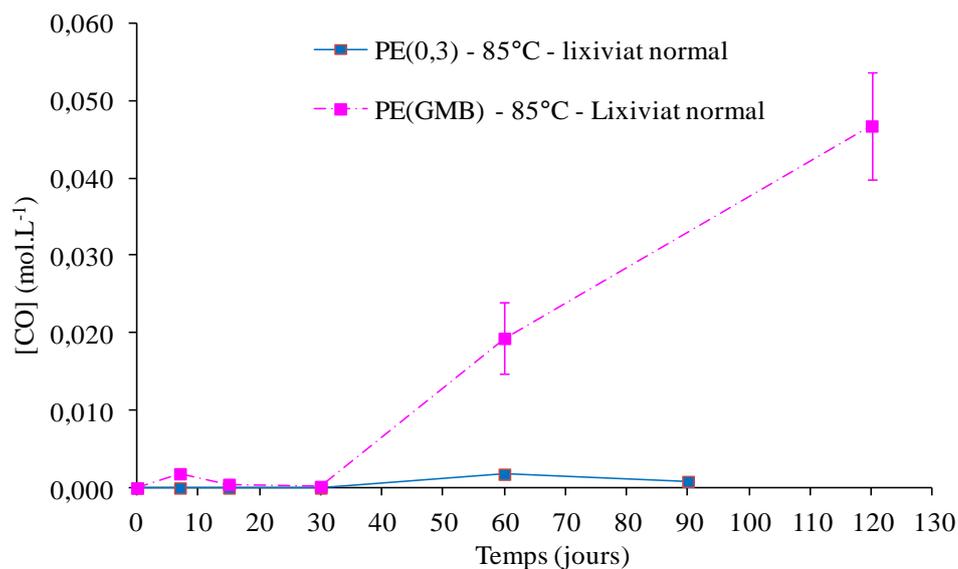


Figure IV-2 : Evolutions de la concentration en carbonyles du PE_{GMB} et du PE_{0,3} mesurées par spectroscopie IRTF, au cours du vieillissement à 85°C dans le lixiviat d'ISDND

Ces temps d'induction à l'oxydation mesurés par IRTF sont comparés à ceux présents dans la littérature et compilés par Colin et al., (2003) (Figure IV-3). Les t_{i0} présentés dans cette figure sont obtenus à partir des courbes cinétiques d'absorption d'oxygène de différents PE présentes dans la littérature pour des températures de vieillissement comprises entre 90 et 200°C. La valeur du t_{i0} mesurée dans notre étude (30 jours) concernant l'oxydation du PE_{GMB} dans le lixiviat à 85°C est en accord avec les données expérimentales présentes dans la littérature.

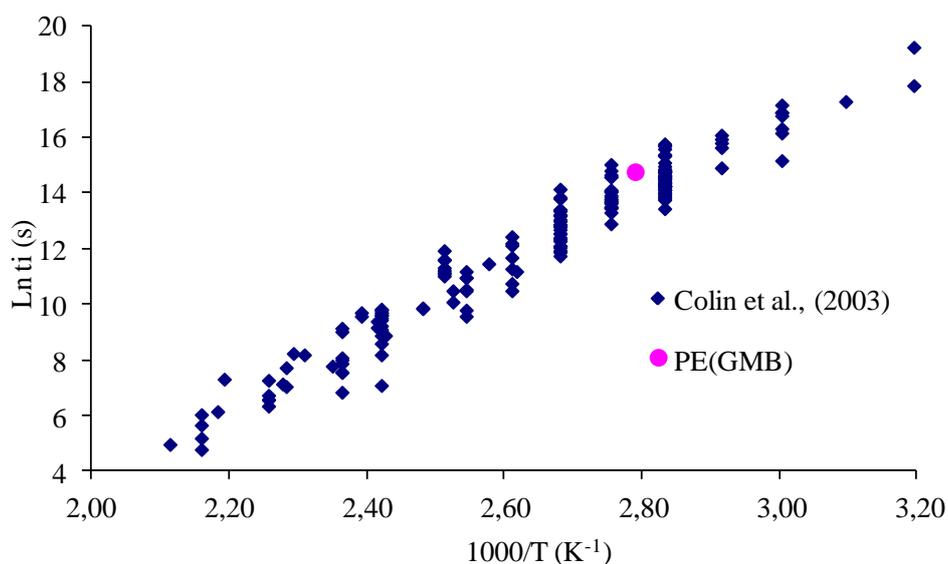


Figure IV-3: Comparaison des temps d'induction à l'oxydation du PEHD et du PE_{GMB} (Colin et al., 2003)

I.2 Echelle macromoléculaire : évolution des masses moléculaires

Afin de suivre les effets du vieillissement du lixiviat à 35°C, sur la structure macromoléculaire du PE_{GMB}, des analyses par chromatographie de perméation sur gel à haute température ont été effectuées. Ces analyses ont permis de déterminer les masses moléculaires moyennes ainsi que la distribution des masses suivie par la mesure de l'indice de polymolécularité (cf. Figure IV-4).

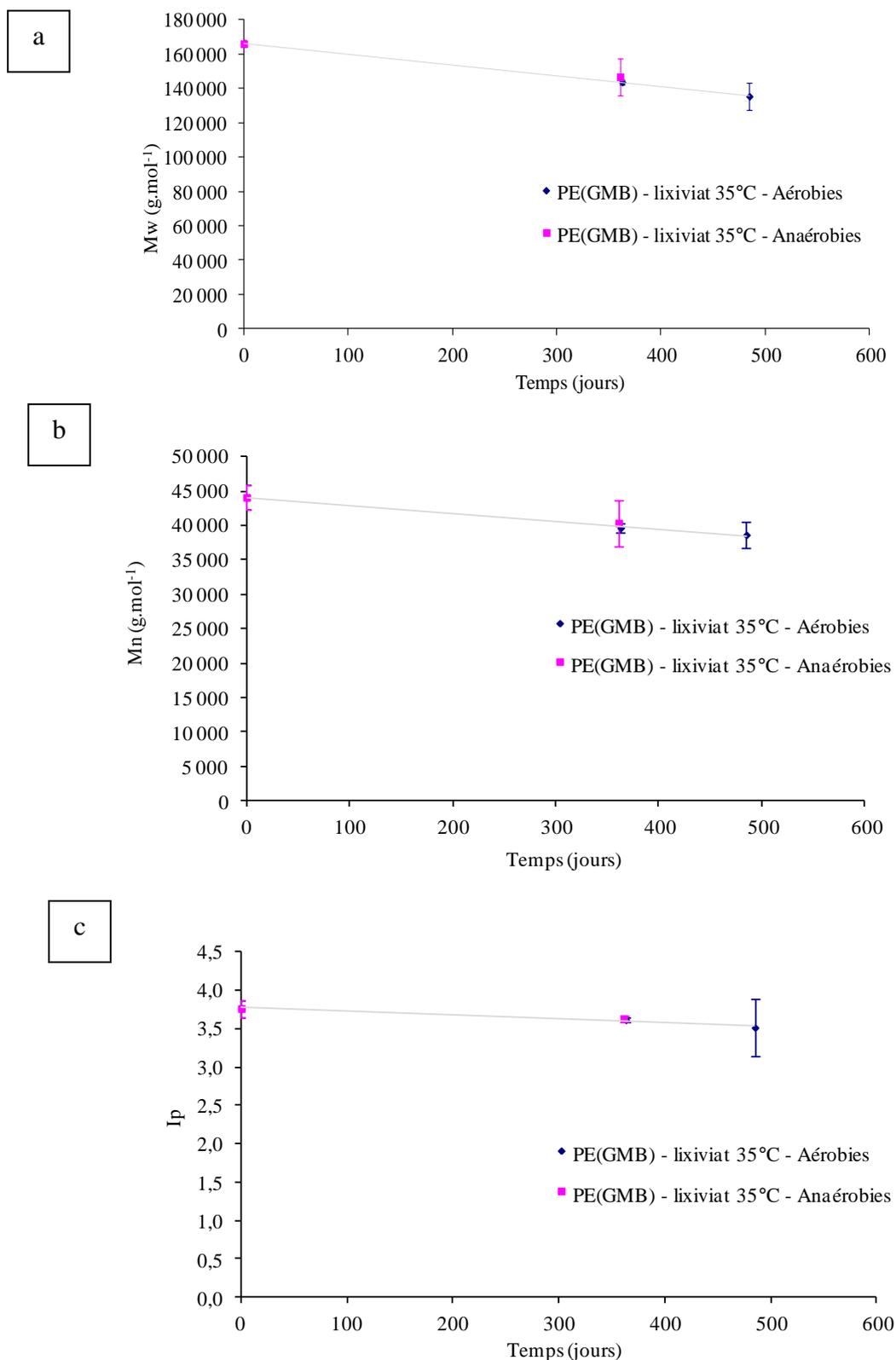


Figure IV-4 : Evolutions des masses moléculaires en poids (a) et en nombre (b) et de l'indice de polymolécularité (c) du PE_{GMB} en fonction du temps de vieillissement à 35°C dans le lixiviat en conditions aérobie et anaérobie

Cette étude dont les résultats sont présentés sur la Figure IV-4, a permis de mettre en évidence qu'après 500 jours de vieillissement dans le lixiviat à 35°C, aucune évolution significative des masses moléculaires moyennes en poids et en nombre du PE_{GMB} n'est observée, aussi bien dans les conditions anaérobies qu'aérobies. En outre, aucune modification de l'indice de polymolécularité n'est mise en évidence. Ces résultats confirment ceux obtenus à l'échelle moléculaire par IRTF (Paragraphe I-1), aucune modification de la structure macromoléculaire du PE_{GMB} n'a eu lieu.

I.3 Echelle microstructurale : évolution du taux de cristallinité

L'évolution de la fraction cristalline du PE_{GMB} vieilli dans le lixiviat d'ISDND à 35°C, a été suivie par l'Analyse Enthalpique Différentielle (Figure IV-5).

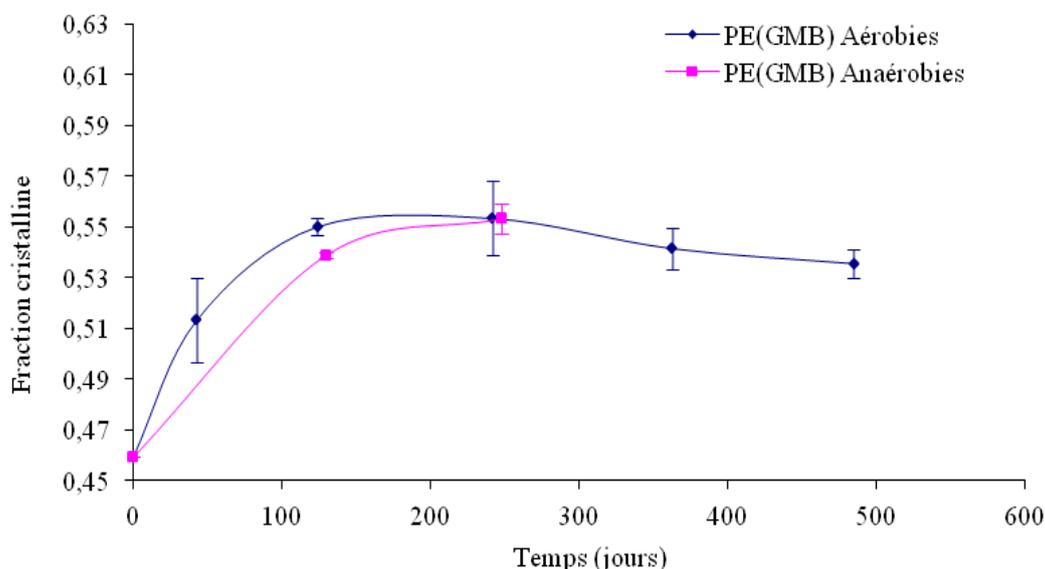


Figure IV-5 : Evolutions de la fraction cristalline du PE_{GMB} et du PE_{0,3} en fonction du temps de vieillissement à 35°C dans le lixiviat d'ISDND en conditions aérobies et anaérobies

On observe deux périodes distinctes:

- Une première période de 0 à 125 jours de vieillissement au cours de laquelle la fraction cristalline du PE augmente de 0,46 à 0,55 ;
- Une seconde période à partir de 125 jours où la fraction cristalline atteint un plateau à 0,55.

De nombreux auteurs ont observé une augmentation du taux de cristallinité du PE soumis à du vieillissement thermo-oxydatif et/ou biologique. Trois phénomènes pourraient être à l'origine de cette augmentation : le recuit, la chimicristallisation (cristallisation induite par un processus de coupure de chaîne dans la chaîne amorphe) et/ou une dégradation de la phase amorphe par les microorganismes.

Dans le cas du phénomène de recuit, la mobilité des macromolécules dans la phase amorphe permet le développement de nouvelles lamelles cristallines entre les lamelles préexistantes (Khabbaz et al., 1999). Rowe et al. (2009), montrent qu'au cours des vingt premiers mois d'incubation dans le lixiviat synthétique à 85°C, le taux de cristallinité de la géomembrane augmente de 44% à 59-63%. Ils attribuent ces résultats à un phénomène de vieillissement physique au cours duquel la géomembrane tente d'atteindre un état d'équilibre par la mobilité de ces chaînes qui avaient été figées lors de la fabrication de la GMB (Hsuan & Koerner, 1995).

Le processus de chimicristallisation ne peut se produire que si une oxydation se produit dans la phase amorphe conduisant à un mécanisme de coupure de chaîne statistique. Dans notre cas, nous avons vu que les valeurs de M_w (masse molaire pertinente pour détecter un tel mécanisme) restent constantes : l'augmentation de la fraction cristalline ne peut donc être attribuée à un processus de chimicristallisation.

Dans le cas de la biodégradation, les parties amorphes du PE qui sont dégradées par les enzymes des microorganismes auraient pour conséquence l'augmentation de la proportion de phase cristalline (Agarwal et al., 1998; Eldsäter et al., 2000). Cependant, d'après de nombreux auteurs (Arnaud et al., 1994 ; Weiland et al., 1995 ; Albertsson et al., 1995 ; Chiellini et al., 2003 ; Jakubowicz, 2003), seuls les composés de faibles masses moléculaires ($M_n < 5000$ g.mol⁻¹) peuvent être assimilés par les microorganismes, ce qui n'est pas le cas du PE étudié ici, dont la masse moléculaire moyenne en nombre M_n à l'état initial est d'environ 45 000 g.mol⁻¹.

Afin de distinguer les phénomènes physico-chimiques du phénomène biologique, le PE a été vieilli dans un milieu contenant le lixiviat d'ISDND et un biocide à 0,01 % en masse, le thiomersal de formule chimique C₉H₉HgNaO₂S. L'évolution de la fraction cristalline au cours du vieillissement en conditions aérobies et anaérobies est représentée sur la figure IV-6 suivante:

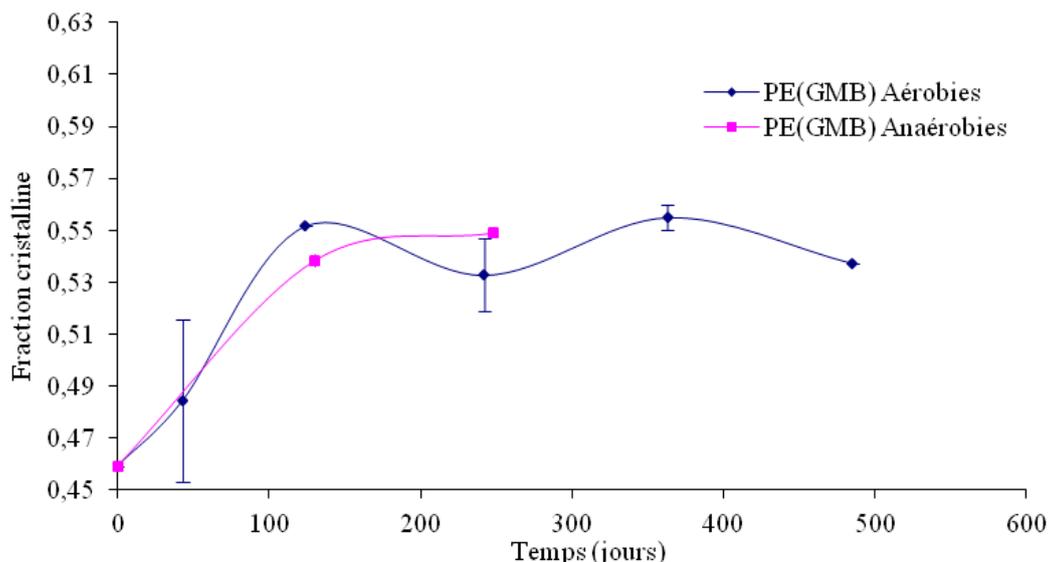


Figure IV-6 : Evolutions de la fraction cristalline du PE_{GMB} en fonction du temps de vieillissement à 35°C dans le lixiviat d'ISDND abiotique en conditions aérobies et anaérobies

D'une manière claire, nous constatons que l'augmentation de la fraction cristalline du PE durant son vieillissement dans le lixiviat avec (Figure IV-6) et sans biocide (Figure IV-5) est la même. L'augmentation de la phase cristalline observée au cours des 125 premiers jours à 35°C résulterait donc exclusivement du phénomène de recuit.

Pour comparer les résultats obtenus à l'échelle moléculaire par IRTF dans le cas des vieillissements réalisés à 85°C à ceux obtenus à l'échelle microstructurale, on a suivi l'évolution de la fraction cristalline des deux polyéthylènes vieillis dans le lixiviat d'ISDND, par l'AED (Figure IV-7 (a)).

Les résultats de l'évolution de la fraction cristalline font ressortir les points suivants :

- Dans le cas du PE_{GMB} correspondant à un PEBDL, on observe une augmentation de la fraction cristalline de 0,44 à 0,52 après 120 jours de vieillissement dans le lixiviat ;
- Pour le PE_{0,3} dont la structure chimique est celle d'un PEHD, on enregistre une augmentation de la fraction cristalline de 0,3.

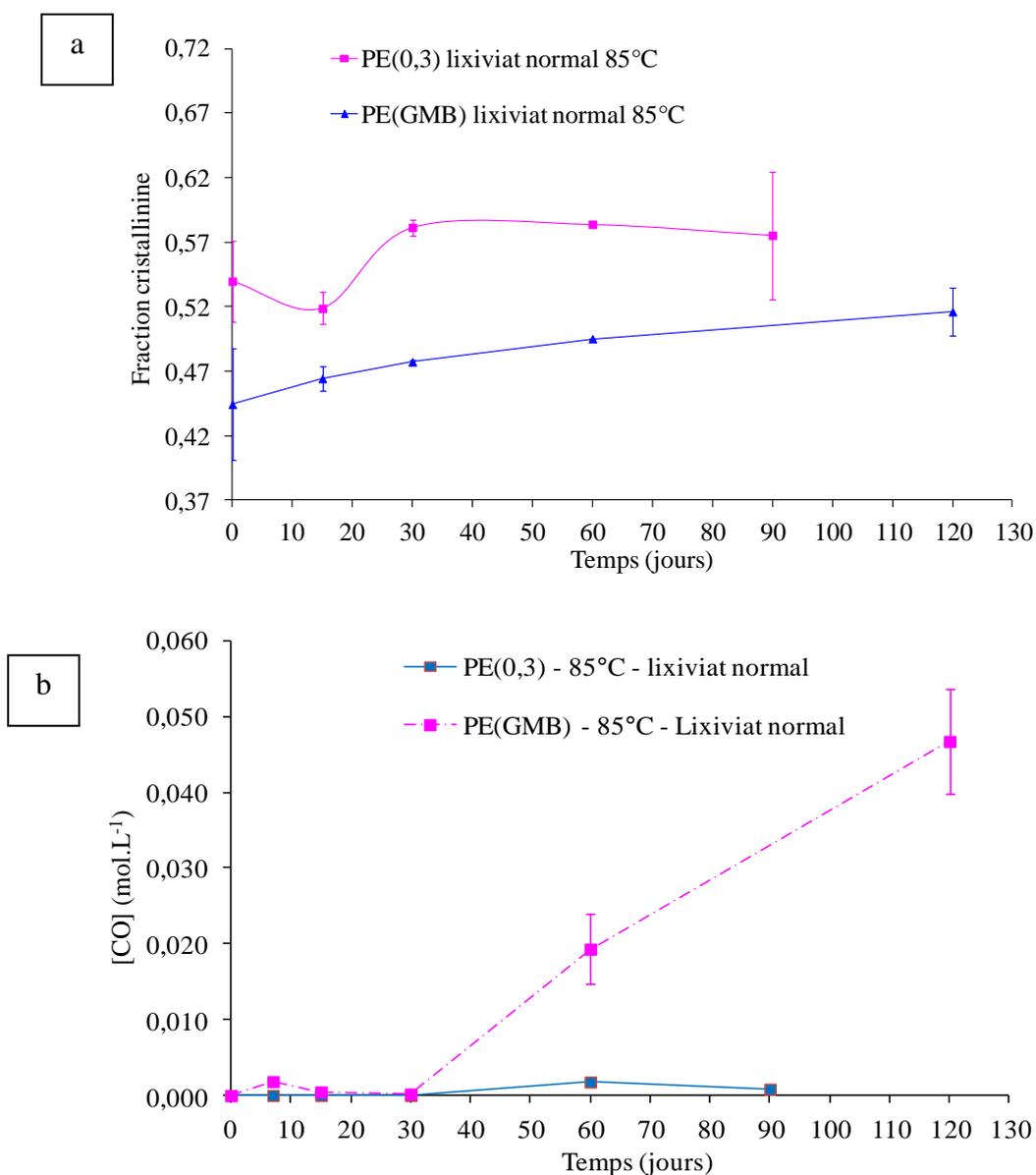


Figure IV-7 : Evolutions de la fraction cristalline (a) et de la concentration en carbonyles (b) du PE_{GMB} et du PE_{0,3} en fonction du temps de vieillissement à 85°C dans le lixiviat d'ISDND en conditions aérobies

En se référant aux variations de concentrations en carbonyles mesurées pour ces deux vieillissements par IRTF (Figure IV-7 (b)), un début d'oxydation avait été mis en évidence dans le cas du PE_{GMB} dans le lixiviat. Ainsi, l'augmentation du taux de cristallinité de cet échantillon résulterait de l'effet combiné du recuit et de la chimicristallisation. Cette cristallisation secondaire, que nous avons appelée « chimicristallisation » est présentée sur la Figure IV-8.

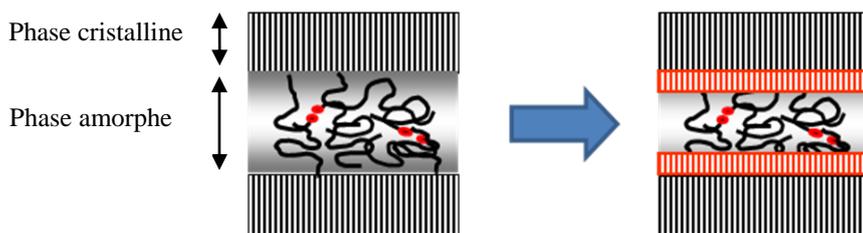


Figure IV-8: Processus de chimicristallisation lors des coupures de chaînes du PE : augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines

Dans le cas du PE_{0,3} vieilli dans le lixiviat normal, pour lequel aucune trace d'oxydation n'a pu être mise en évidence par IRTF, l'augmentation du taux de cristallinité serait alors uniquement attribuée au phénomène de recuit. En supposant l'absence d'interactions entre les deux phénomènes, l'augmentation du taux de cristallinité uniquement liée au phénomène de chimicristallisation correspondrait alors à la différence mesurée entre les deux courbes.

I.4 Echelle macroscopique : propriétés mécaniques

Dans cette partie, nous cherchons à identifier les conséquences du vieillissement oxydatif précédemment mis en évidence sur leurs propriétés mécaniques. Pour cela, des essais de traction uniaxiale ont été réalisés afin de suivre l'évolution de la déformation à la rupture au cours du vieillissement en conditions aérobies et anaérobies.

Le PE présente un comportement ductile à l'état initial. Ce comportement est mis en évidence par quatre domaines identifiés sur les courbes contrainte/déformation (Figure IV-9):

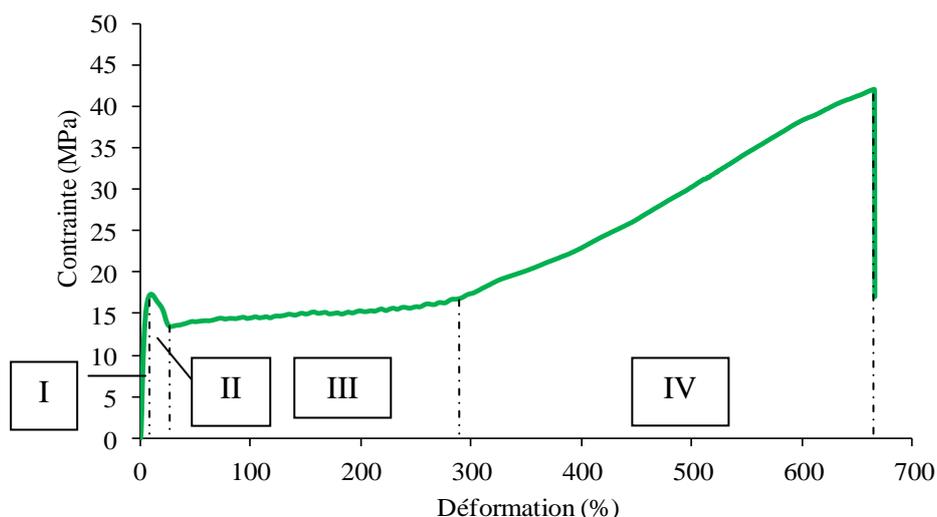


Figure IV-9 : Courbe contrainte/déformation obtenue par un essai de traction uniaxiale du PE_{GMB} à l'état initial

Domaine I : Pour une déformation comprise entre 0 et 10% correspondant à la partie linéaire de la courbe (zone I sur la figure IV-9) au cours duquel les macromolécules de la phase amorphe se déforment par cisaillement et par écartement interlamellaire (Hubert, 2001). La phase amorphe est mise sous tension, ce qui explique le caractère réversible du comportement à ce stade de déformation (Lin & Argon, 1994).

Domaine II : Pour une déformation comprise 10 et 25% (zone II sur la figure IV-9), la plasticité envahit toute la section de l'éprouvette ce qui conduit à la formation de la striction (diminution de la section).

Domaine III : De 25% à 275% de déformation, la striction se propage à l'ensemble de l'éprouvette. Cette propagation se produit jusqu'à ce que la déformation atteigne localement un seuil appelé taux naturel d'étirage (λ_n) à partir duquel un durcissement structural apparaît suite à l'orientation des macromolécules dans le sens de l'étirement (Hubert, 2001).

Domaine IV : Au cours de cette dernière phase, au-delà de 275% de déformation, on observe une consolidation par durcissement de l'ensemble de l'éprouvette, puis la rupture finale à 665% de déformation. Les grandes déformations se caractérisent par une cristallisation induite par l'orientation maximale des macromolécules dans la direction de l'étirage, ce qui explique la valeur très élevée des contraintes obtenues avant rupture (Fayolle, 2001).

Aux paragraphes I- 1- 1- et I- 1- 3-, il est apparu des traces de début d'oxydation du PE_{GMB} mises en évidence par une augmentation de la concentration en carbonyles et de la fraction cristalline, dès 30 jours de vieillissement dans le lixiviat à 85°C. Quelle est alors la conséquence de ces modifications sur les propriétés mécaniques ? Pour l'établir, nous avons suivi l'évolution des courbes de contrainte/déformations des films de PE_{GMB} vieillis dans le lixiviat durant 60 jours et 90 jours (Figure IV-10).

Au cours du vieillissement dans le lixiviat à 85°C, on observe les points suivants sur les courbes contrainte/déformation :

- Une diminution de l'allongement d'environ 18% et de la contrainte à la rupture de 20% entre To et 60 jours de vieillissement ;
- Aucune variation de l'allongement et de la contrainte à la rupture entre 60 et 90 jours de vieillissement

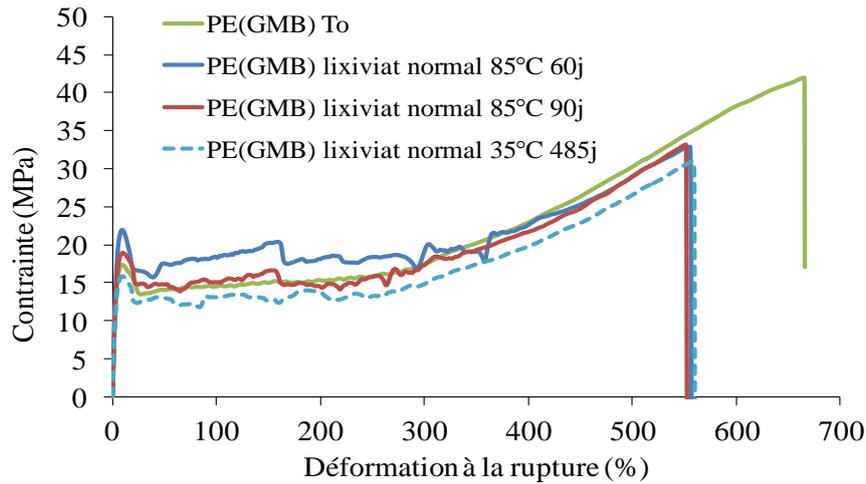


Figure IV-10 : Courbes contrainte/déformation du PE_{GMB} au cours de son vieillissement dans le lixiviat d'ISDND à 85° et 35°C

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus pour le PE_{GMB} vieilli à 35°C durant 485 jours (Figure IV-10), pour lesquels nous n'avons pas constaté d'oxydation par la spectroscopie IRTF. Les essais de traction donnent une autre image des phénomènes subis par le PE. En effet, ils montrent que les courbes de traction obtenues à 85°C et 35°C sont superposables, ce qui traduit un même état d'avancement du vieillissement des échantillons. Cette différence pourrait alors s'expliquer par un phénomène de recuit au cours duquel il y aurait eu un réarrangement des macrosegments de la phase amorphe, mais en aucun cas des coupures de chaînes. Toutefois, il est important de noter qu'à ce stade, le PE_{GMB} peut encore être considéré comme ductile.

I.5 Conclusions

Au cours de cette première partie, où nous avons étudié le vieillissement de films de PEHD (PE_{0,3}) et de PEBDL (PE_{GMB}) dans du lixiviat d'ISDND à 85°C et 35°C, nous avons dans un premier temps pu démontrer à partir d'une caractérisation multi-échelle qu'aucune variation des propriétés du matériau n'a été enregistrée après 485 jours de vieillissement à 35°C. Concernant les vieillissements à 85°C, nos résultats obtenus par IRTF montrent un démarrage d'oxydation dès 30 jours des films, uniquement dans le cas du PE_{GMB} vieilli dans le lixiviat. A l'échelle microstructurale, nous avons mis en évidence une augmentation du taux de cristallinité pour les deux échantillons de PE, de façon plus conséquente dans le cas du PE_{GMB} légèrement oxydé. Pour ce dernier, cette augmentation de la cristallinité résulterait de l'effet combiné du recuit et de la chimicristallisation. En revanche, elle serait uniquement attribuée au phénomène physique de recuit dans le cas du PE_{0,3} non oxydé. La caractérisation des propriétés en traction du PE_{GMB} vieilli montrent que ces dernières ont seulement subi une légère diminution.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéressons aux conséquences de l'oxydation du PE sur son vieillissement dans le lixiviat d'ISDND, et plus particulièrement à l'influence de son état d'oxydation sur l'extraction de ces composés carbonylés et la croissance d'un biofilm.

II. Vieillessement du PE oxydé dans le lixiviat d'ISDND

Bien que la quantité d'oxygène dans le fond des alvéoles d'ISDND soit faible, les résultats précédemment présentés montrent qu'à long terme le phénomène d'oxydation des géomembranes n'est pas à négliger. Dans cette seconde partie, afin de nous placer dans les conditions les plus défavorables d'une ISDND, nous avons choisi de nous placer à un niveau d'oxydation suffisamment élevé pour nous permettre de mettre en évidence l'évolution de la concentration des fonctions carbonyles, des tailles de chaînes et du taux de cristallinité de films de PE préoxydés mis au contact d'un lixiviat à 35°C, température classiquement rencontrée en fond d'ISDND. L'identification des produits d'oxydation du PE est comparée à la croissance d'un biofilm à la surface du polymère.

II.1 Echelle moléculaire

II.1.1 Perte des composés carbonylés du PE

Des échantillons de PEHD (PE_{0,3}) préoxydés puis incubés dans un lixiviat d'ISDND biotique ou abiotique, ont été analysés à différentes échéances par IRTF en mode transmission afin de suivre la quantité en produits carbonylés présente au sein du polymère (Figure IV-11).

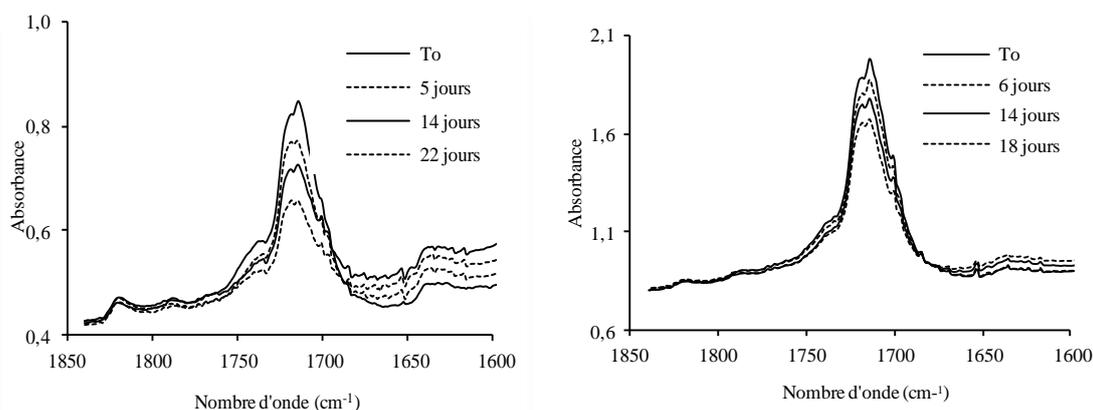


Figure IV-11 : Evolutions des spectres IRTF de films de PE_{0,3} préoxydés puis incubés dans du: a) lixiviat d'ISDND biotique en conditions aérobies, b) lixiviat d'ISDND abiotique en conditions aérobies, zoom dans la région des carbonyles

L'incubation des films de PE préoxydés dans un lixiviat d'ISDND biotique et un lixiviat abiotique en conditions aérobies induit une diminution de la bande d'absorption caractéristique des composés carbonylés du PEHD, située entre 1800 et 1650 cm⁻¹ (figure IV-

11). Comme la présence de micro-organismes dans le lixiviat n'influence pas la diminution des carbonyles, cette dernière semble majoritairement due à une extraction physique de ces composés.

Pour modéliser et quantifier ce phénomène d'extraction, on peut en première approche utiliser la relation suivante (Equation IV-1) :

$$\frac{\partial[CO]}{\partial t} = -H[CO] \quad \text{Equation IV-1}$$

où :

- CO est la concentration en carbonyles résiduels (mol.l⁻¹) ;
- t est le temps (jours) ;
- H est le coefficient d'extraction (jours⁻¹).

En considérant la linéarité des courbes d'évolution du logarithme de la concentration en carbonyles du PE_{0,3} en fonction du temps de vieillissement dans le lixiviat biotique et abiotique et du PE_{GMB} dans le lixiviat biotique (Figure IV-12), on montre que la perte des carbonyles suit une cinétique du premier ordre quel que soit le type de polyéthylène et de milieu. Le calcul des coefficients d'extraction, H_{PE(0,3)} ~ 1,9.10⁻² jours⁻¹ pour le lixiviat biotique, H_{PE(0,3)} ~ 1,3.10⁻² jours⁻¹ pour le lixiviat abiotique et H_{PE(GMB)} ~ 1,1.10⁻² jours⁻¹, montre que quel que soit le milieu considéré, les vitesses d'extraction sont comparables. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Koutny et al., (2006) qui mettent en évidence l'extraction des composés carbonylés d'échantillons de PEHD et PEBD dans un milieu aqueux, par spectroscopie RMN, sans toutefois quantifier les vitesses d'extraction et les quantités de composés extraits.

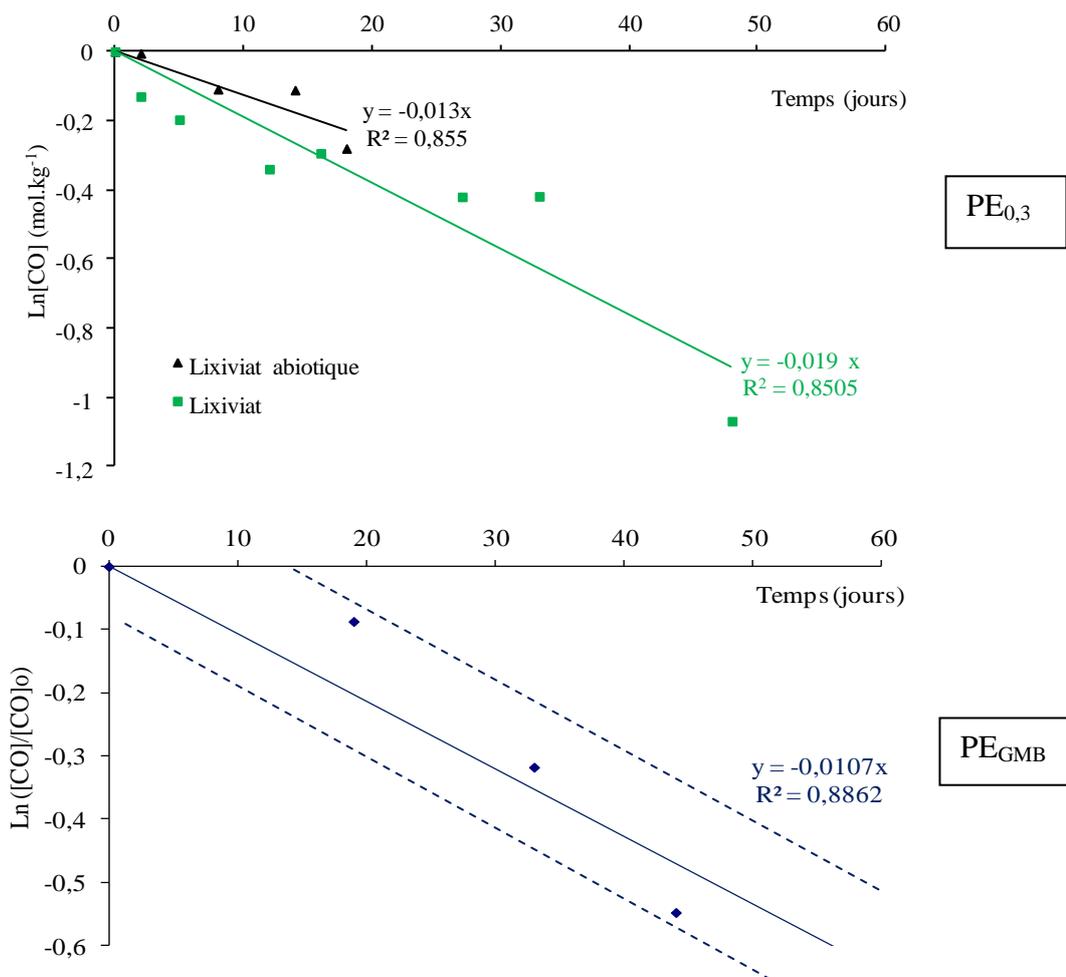


Figure IV-12 : Cinétiques d'extraction des CO du PE_{0,3} préoxydé et incubé dans du lixiviat biotique et abiotique et du PE_{GMB} préoxydé et incubé dans du lixiviat biotique, en conditions aérobies

Toutefois, étant donné les valeurs des coefficients de corrélation R^2 , même si la linéarité des courbes est observable, elle mérite toutefois d'être discutée. Deux justifications concernant ces valeurs peuvent être données. La première est liée au caractère hétérogène de la préoxydation des films de PE, comme nous l'avons vu dans le paragraphe I-1 du chapitre II (Figure II-5). La seconde, est que la diminution des CO des films de PE ne serait pas uniquement due à un phénomène physique d'extraction dans le lixiviat. A celui-ci s'ajouterait une légère diffusion de ces composés au sein des films.

II.1.2 Quantification des produits carbonylés extraits

D'après Albertsson et al. (1995), les acides carboxyliques correspondent aux produits de dégradation majoritairement formés au cours de l'oxydation du polyéthylène. La connaissance des mécanismes mis en jeu au cours du vieillissement des PE dans les ISDND nécessite donc de quantifier les acides carboxyliques extraits.

Dans cet objectif, nous avons utilisé la spectrophotométrie infrarouge après dérivatisation par traitement gazeux à l'ammoniac. Du fait des mêmes cinétiques de perte des composés carbonylés observées du PE_{0,3} et du PE_{GMB} (paragraphe II-1-1), seuls les films de PE_{GMB} ont été considérés dans cette étude.

En traçant la concentration en fonctions carboxyles en fonction de la concentration totale en fonctions carbonylées dosées (droite d'étalonnage) (Figure IV- 13), il est possible de déterminer la quantité en acides carboxyliques initialement présente dans le film de PE_{GMB} préoxydé avant vieillissement.

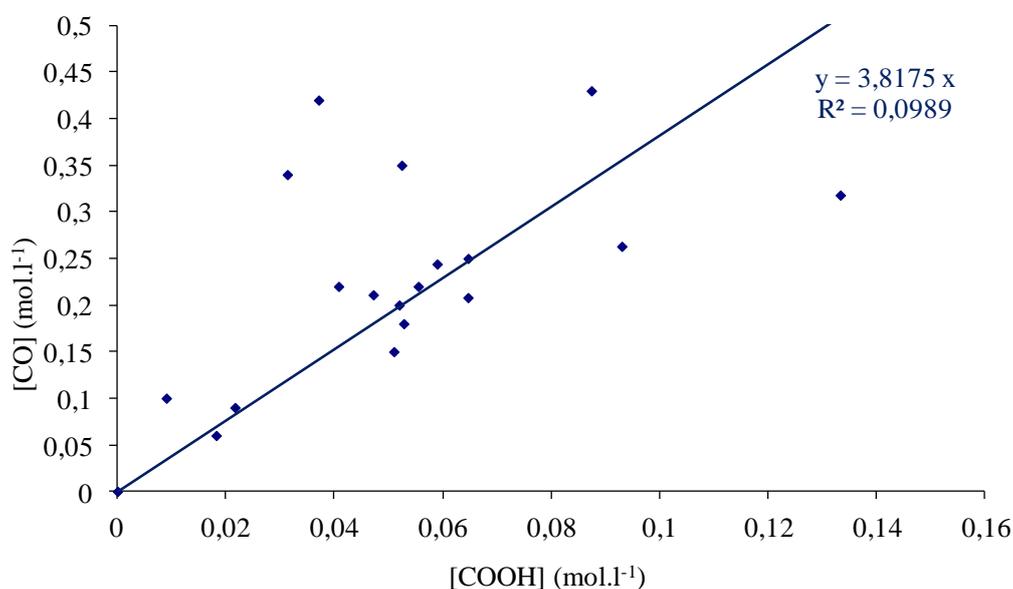


Figure IV-13 : Evolution de la concentration en composés carbonylés en fonction de la concentration en acides carboxyliques de films de PE_{GMB} préoxydés.

La perte relative en acides carboxyliques en fonction du temps d'incubation dans le lixiviat est représentée sur la figure IV-14 :

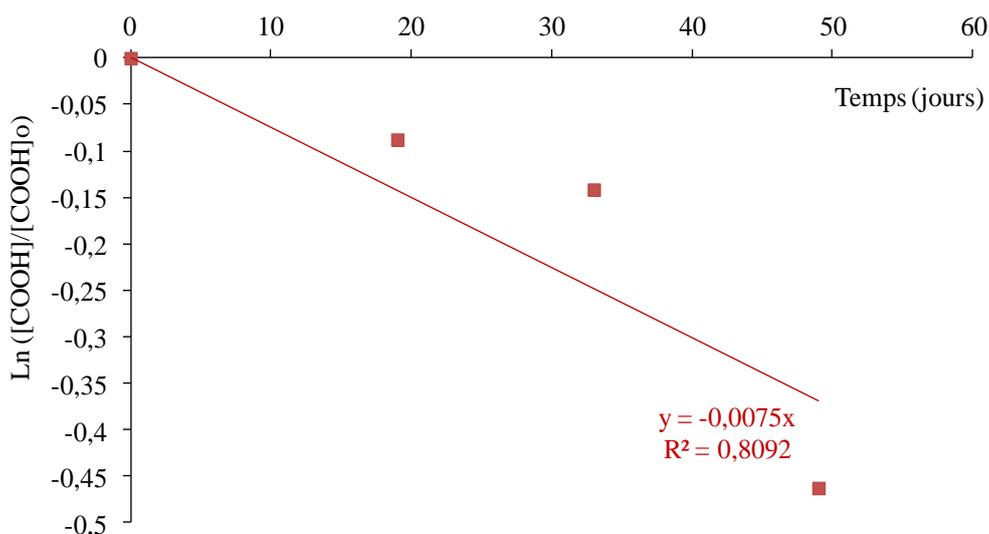


Figure IV-14 : Evolution de la concentration en acides carboxyliques de films de PE_{GMB} préoxydés et incubés dans du lixiviat.

Une première remarque peut être faite sur l'évolution du logarithme de la concentration en acides carboxyliques du PE au cours du vieillissement dans le lixiviat. Tout comme le cas de la perte de la concentration globale en fonctions carbonyles (Figure IV-12), celle-ci est également linéaire. La seconde remarque porte sur la valeur du coefficient d'extraction des acides carboxyliques. Le calcul du rapport des coefficients d'extraction mesurés pour les composés carbonylés ($H_{PE(GMB) CO} \sim 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ jours}^{-1}$) et les acides carboxyliques ($H_{PE(GMB) COOH} \sim 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ jours}^{-1}$) permet de dire qu'environ deux tiers des composés carbonylés extraits sont des acides carboxyliques.

II.2 Echelle macromoléculaire : évolution des masses moléculaires

La détermination de la masse moléculaire des polymères est une étape particulièrement importante dans l'étude du vieillissement de ces matériaux. Elle permet non seulement de remonter à la perte des propriétés mécaniques à la rupture (fragilisation) du matériau mais aussi à sa susceptibilité à être biodégradé. En effet, Jakubowicz (2003) a montré que la bioassimilation débute lorsque le PE est dégradé en molécules oxydées de faibles poids moléculaires ($M_w < 5000 \text{ g.mol}^{-1}$).

Afin de se placer dans les conditions d'une GMB ayant subi une altération par thermo-oxydation nous avons suivi l'évolution des masses moléculaires de films de PE préoxydés incubés dans un lixiviat, dans des conditions aérobies et anaérobies (figure IV- 15).

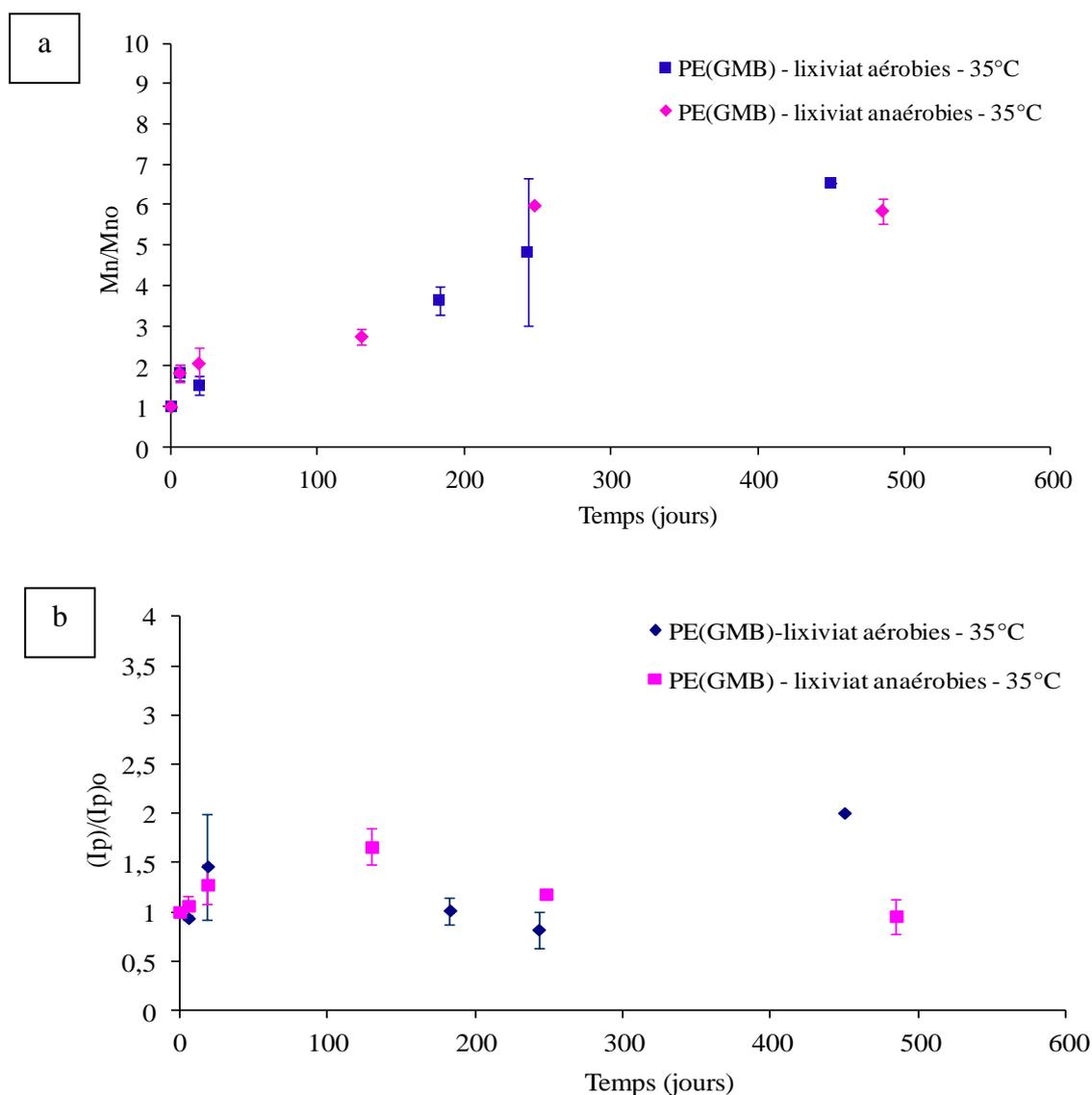


Figure IV-15 : Evolutions de la masse moléculaire moyenne en nombre Mn (a) et de l'indice de polydispersité Ip (b) du PE_{GMB} préoxydé, par rapport à ces mêmes valeurs à l'état initial, au cours du temps d'incubation, en conditions aérobies et anaérobies

Les résultats obtenus mettent en évidence les points suivants :

- Quelles que soient les conditions de vieillissement, aérobies ou anaérobies, les masses moléculaires moyennes en nombre augmentent jusqu'à 250 jours de vieillissement dans le lixiviat avant de se stabiliser ;
- Le vieillissement du PE préoxydé dans le lixiviat ne modifie pas son indice de polymolécularité Ip.

Les résultats obtenus par la GPC-HT confirment ceux obtenus par spectroscopie IRTF qui mettent en évidence une extraction des composés carbonylés de faibles poids moléculaires dans le lixiviat. En effet, l'augmentation des valeurs de Mn traduit un phénomène d'extraction des courtes chaînes de PE oxydés vers le lixiviat (Figure IV-16).

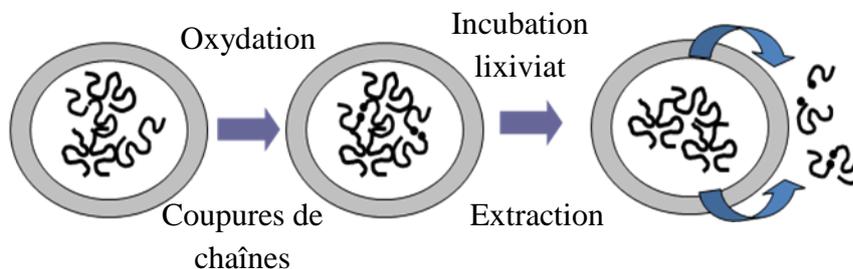


Figure IV-16 : Schématisation de l'extraction des courtes chaînes de PE oxydées dans le lixiviat d'ISDND.

II.3 Echelle microstructurale : évolution du taux de cristallinité

De nombreux auteurs ont observé que ce sont les parties amorphes d'un polymère qui sont dégradées en premier par les agents chimiques agressifs et les microorganismes. Cette dégradation sélective engendre une augmentation de la fraction cristalline du polymère (Agarwal et al., 1998 ; Eldsäter et al., 2000).

Pour étudier ces phénomènes, des mesures de taux de cristallinité par AED ont été effectuées sur des films de PE préalablement oxydés puis vieillis dans le lixiviat à 35°C.

Afin de nous affranchir de l'inhomogénéité de la préoxydation, nous avons reporté sur la Figure IV-17 l'évolution de la fraction cristalline du PE mesurée à un temps t de vieillissement donné par rapport à cette même fraction présente initialement dans le matériau.

Le taux de cristallinité du PE n'est pas modifié après 500 jours de vieillissement dans le lixiviat d'ISDND, que ce soit en conditions aérobies ou anaérobies. Cela indique qu'aucune trace de chimicristallisation, de recuit ni de bioaltération du PE n'est mise en évidence.

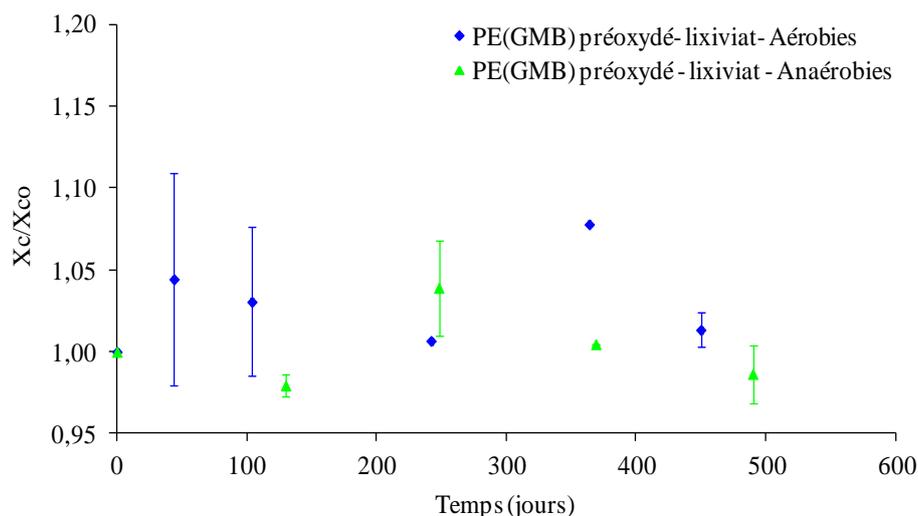


Figure IV-17 : Evolutions du taux de cristallinité du PE_{GMB} préoxydé et incubé dans le lixiviat d'ISDND en conditions aérobies et anaérobies.

Sur la Figure IV-18, nous avons relié quantitativement le départ des composés carbonylés du PE à l'augmentation de sa masse moléculaire moyenne en nombre Mn au cours du temps de vieillissement dans le lixiviat à 35°C.

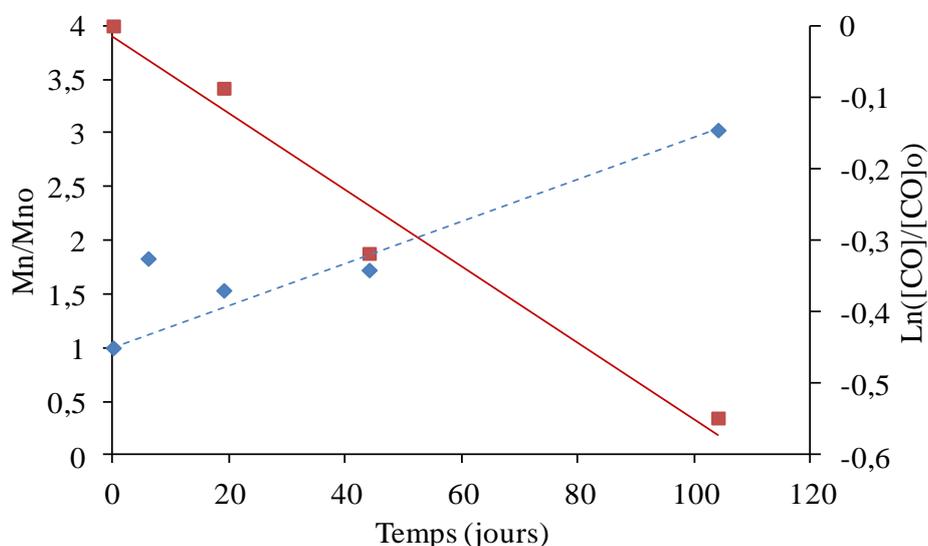


Figure IV-18 : Evolutions de la masse moléculaire moyenne en nombre Mn et du logarithme de la concentration en carbonyles du PE_{GMB}

D'après la pente des droites reportées sur la Figure IV-18, on constate que l'augmentation relative de la masse molaire en nombre M_n est plus rapide que la perte en composés carbonylés du PE dans le lixiviat. Il semblerait donc que les chaînes de PE extraites dans le lixiviat ne soient pas uniquement des courtes chaînes oxydées, mais également des courtes chaînes de PE non oxydées initialement présentes dans le polymère.

III. Croissance d'un biofilm à la surface du PE

Bien que les polyéthylènes soient considérés comme chimiquement et biologiquement inertes, de nombreuses études montrent qu'une fois oxydés, ils peuvent être attaqués par des microorganismes (Albertsson et al., 1995 ; Albertsson et al., 1998 ; Weiland et al. 1995 ; Yamada-Onodera et al., 2001 ; Bonhomme et al., 2003 ; Jakubowicz, 2003 ; Koutny et al. 2006 ; Chiellini et al., 2007) et qu'il existe un effet synergique entre leur état d'oxydation et leur biodégradation (Albertsson et al., 1987). La majorité des études sur la biodégradation du PE ont été effectuées dans des milieux contenant des souches bactériennes pures (Albertsson et al., 1998 ; Weiland et al. 1995 ; Bonhomme et al., 2003) ou des composts (Jakubowicz, 2003 ; Chiellini et al., 2007 ; Ojeda et al., 2009), néanmoins aucune n'a encore été effectuée dans un milieu aussi complexe que le lixiviat d'ISDND.

Afin de mettre en évidence la présence d'un biofilm à la surface des échantillons de polymère, une coloration au DAPI suivie par une analyse par microscopie confocale à balayage laser ont été réalisées sur les échantillons après vieillissement (Figure IV-19).

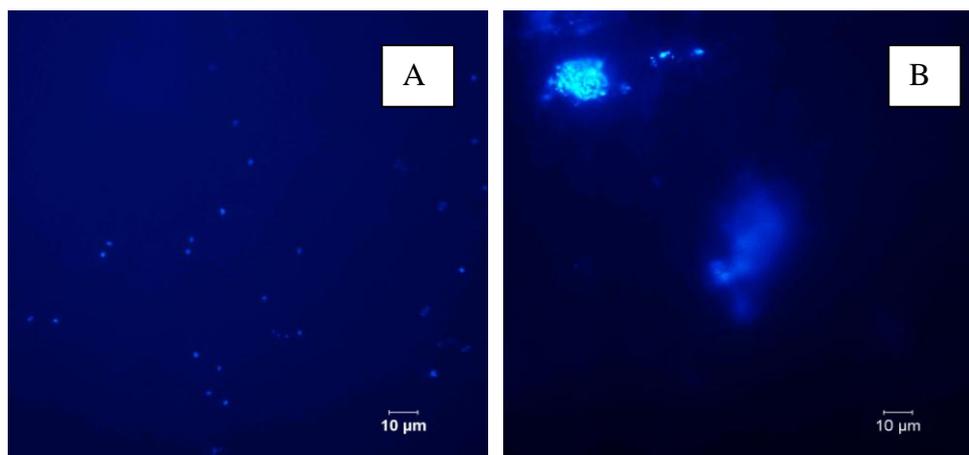


Figure IV-19 : Photos de microscopie confocale à balayage laser illustrant la présence de microorganismes à la surface du PE_{GMB} préoxydé et incubés dans le lixiviat d'ISDND 243 jours, sous forme : a) planctonique et b) de biofilm

Une fixation du fluorochrome à l'ADN des microorganismes se traduit par une fluorescence bleue lors de l'analyse par microscopie confocale à balayage laser. Les résultats obtenus permettent donc de confirmer la présence de microorganismes présents sous deux formes : isolés (photo A de la Figure IV-19) et sous forme de biofilm après 243 jours d'incubation dans le lixiviat d'ISDND en conditions aérobies (photo B de la Figure IV-19).

III.1 Microscopie Electronique à Balayage

Les surfaces des films de PE_{GMB} préoxydés et non oxydés ont également été observées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (figure IV-20).

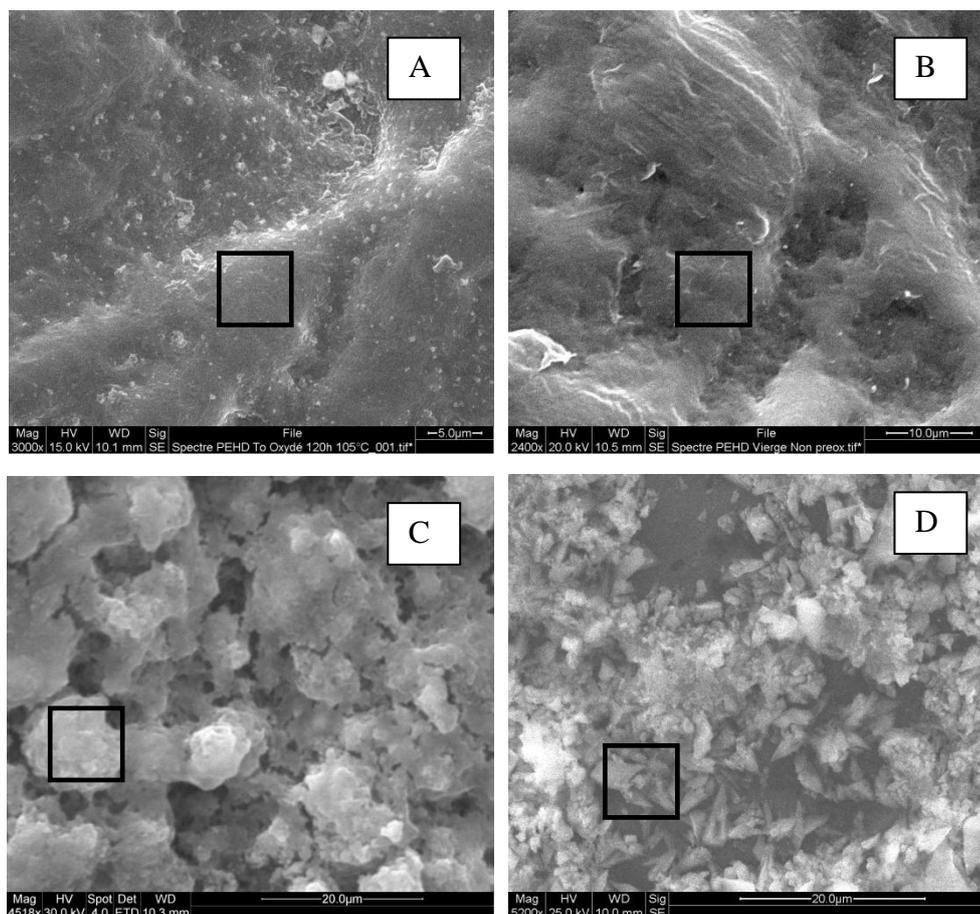


Figure IV-20 : Clichés MEB de la surface de films de PE (a) préoxydé avant incubation ; (b) neuf non préoxydé avant incubation ; (c) préoxydé et incubé 7 mois dans du lixiviat aérobie ; (d) non préoxydé et incubé 7 mois dans du lixiviat aérobie

Les clichés MEB des films de PE_{GMB} préoxydés et incubés dans le lixiviat durant 7 mois en conditions aérobies (c), mettent en évidence la présence d'importants agrégats hétérogènes qui correspondent très certainement à des amas de microorganismes qui colonisent la surface du polymère sous forme de biofilm. Des résultats similaires ont été obtenus pour des incubations de films de PEHD et PEBD avec des souches pures non spécifiques du lixiviat (Bonhomme et al., 2003 ; Koutny et al., 2006) ou des milieux complexes tels que des composts ou des sols (Ojeda et al., 2009). La formation d'un biofilm n'implique pas nécessairement la biodégradation du matériau (Eubeler et al. 2009). Néanmoins, dans la majorité des cas, le métabolisme des microorganismes présents dans un biofilm est plus important que lorsqu'ils sont sous forme planctonique (Kirchman & Mitchell, 1982).

Sur le cliché (d) de la Figure IV-20, nous pouvons observer la présence de nombreux cristaux à la surface du PE non oxydé et incubé 7 mois dans du lixiviat. Par microanalyse X (Tableau IV-1), nous constatons que ces cristaux sont majoritairement constitués de carbone,

d'oxygène et de calcium. Ces résultats laissent donc penser qu'à la surface du PE non préoxydé et incubé dans du lixiviat, se trouvent des précipités de carbonates de calcium (CaCO_3) provenant du lixiviat. En effet, durant le métabolisme anaérobie des microorganismes, du dioxyde de carbone est produit. Selon le pH du lixiviat, un équilibre entre la quantité de dioxyde de carbone et de carbonates s'établit (Kjeldsen et al., 2002).

Les résultats de la microanalyse X du biofilm présent à la surface du PE préoxydé (Tableau IV-1) montrent quant à eux, que le biofilm est constitué de substances organiques et minérales. Ces résultats sont en accord avec ceux présents dans la littérature (Fritz-Feugeas et al., 2008), qui mettent en évidence cette caractéristique pour l'ensemble des biofilms étudiés, alors même que certains minéraux ne sont présents qu'à l'état de trace dans le milieu d'incubation.

Tableau IV-1 : Comparaison de microanalyses X à la surface de différents échantillons de PE

Eléments (% massique)	ECH (a) : surface du PE préoxydé	ECH (b) : surface du PE non préoxydé	ECH (c) : biofilm à la surface du PE préoxydé et incubé dans du lixiviat	ECH (d) : cristaux à la surface du PE non préoxydé et incubé dans du lixiviat
C	87,15	88,71	21,65	32,76
O	-	-	37,47	42,54
Na	-	-	2,58	-
Mg	-	-	8,90	0,68
Si	-	-	14,77	0,61
Au	12,85	11,29	10,11	6,70
Cl	-	-	0,80	-
K	-	-	1,61	-
Ca	-	-	2,11	16,71

Par comparaison, l'analyse des clichés MEB d'échantillons de films de PE préoxydés mais incubés en conditions anaérobies (Figure IV-21) nous permet de constater que l'absence d'oxygène dans le lixiviat ralentit de manière considérable la cinétique de développement du biofilm.

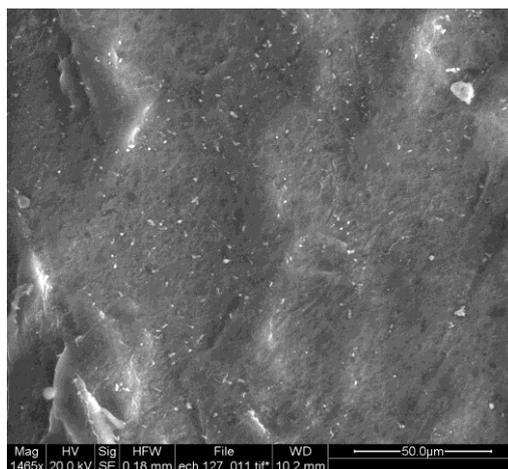


Figure IV-21 : Cliché MEB de la surface de films de PE préoxydé après 7 mois d'incubation dans du lixiviat en conditions anaérobies

III.2 Spectroscopie infrarouge en mode Réflexion Totale Atténuée

L'existence d'un biofilm à la surface du PE préoxydé a également été prouvée par la technique de spectrophotométrie IRTF-ATR (Figure IV-22). L'analyse de la surface du film vieilli 48 jours met en évidence la présence de bandes d'absorption entre $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ et 1653 cm^{-1} qui correspondent au matériel protéique ainsi qu'une bande dans la région $1200-900\text{ cm}^{-1}$ attribuable aux polysaccharides, constituants cellulaires des microorganismes. L'évolution des spectres de la Figure IV-22 après différents temps de contact des échantillons met en évidence une augmentation des bandes caractéristiques des microorganismes qui correspond à un épaissement du biofilm.

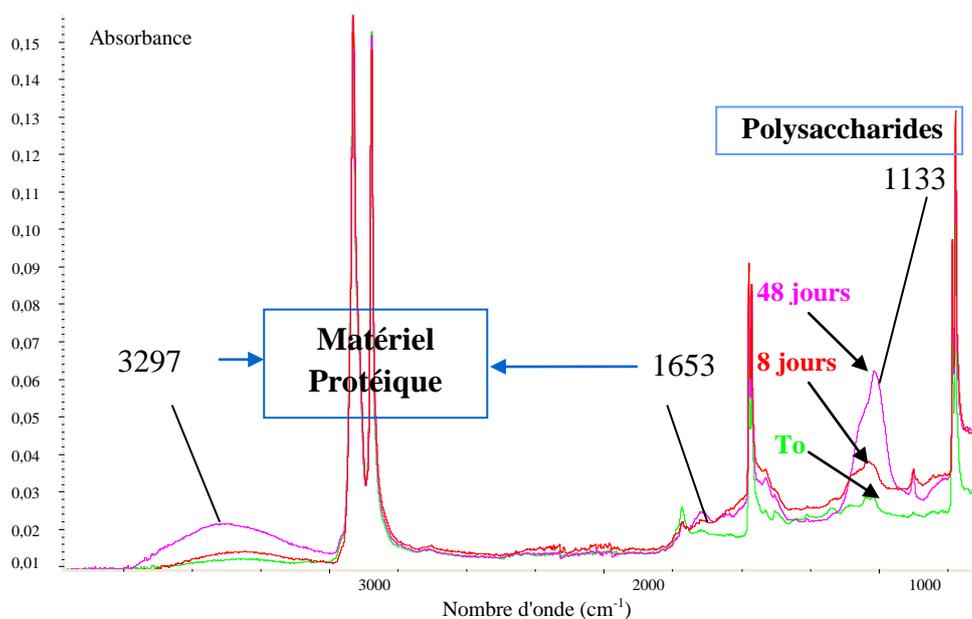


Figure IV-22 : Evolutions des spectres IRTF-ATR de films de PE préoxydés et incubés dans du lixiviat biotique d'ISDND en conditions aérobie

En revanche, pour les films de PE non oxydés également incubés dans du lixiviat en conditions aérobies, les spectres IRTF-ATR (Figure IV-23) ne comportent pas les bandes caractéristiques du matériel protéique situées entre 3000 et 3600 cm^{-1} et 1653 cm^{-1} .

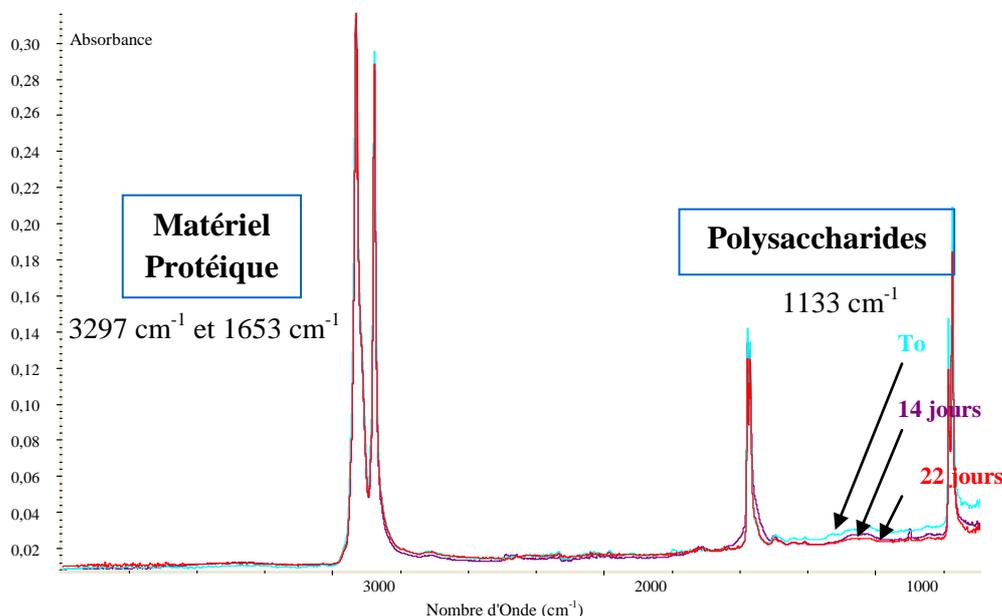


Figure IV-23 : Evolutions des spectres IRTF-ATR de films de PE non préoxydés et incubés dans du lixiviat biotique d'ISDND en conditions aérobies

Cependant, on note la présence d'une très faible absorption entre $1200-900\text{ cm}^{-1}$ sur le spectre du PE d'origine, qui ne semble pas évoluer après incubation. Ces bandes sont sans doute dues à la présence de bactéries existantes sur le film de polymère d'origine qui n'a pas été stérilisé avant les essais de vieillissement. Deux hypothèses peuvent expliquer les tendances observées :

(i) La croissance bactérienne à la surface du PEHD préoxydé est accélérée par la présence de composés carbonylés bio assimilables, créés lors du mécanisme d'oxydation.

(ii) La faible adhésion des microorganismes à la surface du PE non oxydé, et par conséquent hydrophobe, est certainement liée au caractère hydrophile de la surface des microorganismes présents dans le lixiviat (Hadad et al., 2005).

III.3 Mesures de l'ATP

Pour quantifier la croissance et le développement des microorganismes du lixiviat à la surface du PE, nous avons effectué des mesures d'Adénosine Tri Phosphate (ATP) (Figure IV- 24). L'ATP est la molécule clé du métabolisme énergétique de toutes les cellules vivantes

et sa mesure reflète donc l'activité du métabolisme des microorganismes. Deux paramètres ont été étudiés au cours du vieillissement dans le lixiviat à 35°C : l'influence de l'état d'oxydation initial et la présence d'air dans le lixiviat.

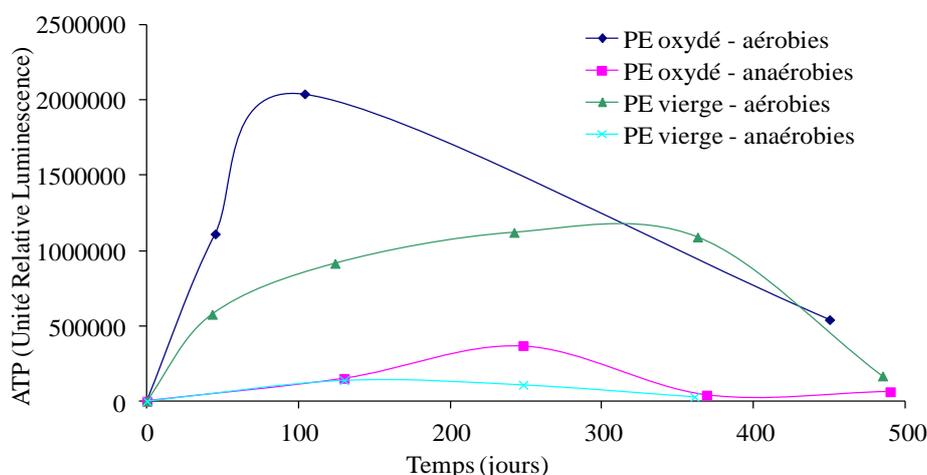


Figure IV-24 : Evolutions de la quantité d'ATP présente à la surface des films de PE vierges et préoxydés puis vieillis dans le lixiviat d'ISDND en conditions aérobies et anaérobies

Les résultats rassemblés dans la figure IV- 24 entraînent les commentaires suivants :

(i) Pour les vieillissements en conditions aérobies, le métabolisme énergétique des microorganismes est deux fois plus important lorsqu'ils se trouvent à la surface du PE oxydé que pour le PE non oxydé. L'activité énergétique des microorganismes est donc d'autant plus élevée que l'état d'oxydation du PE est grand ;

(ii) Le métabolisme est plus lent pour le vieillissement en conditions anaérobies ;

(iii) Pour chaque condition de vieillissement, une activité maximale est atteinte avant une diminution. Ceci peut être expliqué par un épuisement en nutriment présents dans le lixiviat.

L'activité des microorganismes enregistrée au cours des 100 premiers jours pour le PE vierge vieilli en conditions aérobies serait due à une consommation des nutriments initialement présents dans le lixiviat. L'écart en quantité d'ATP mesuré entre le PE oxydé et le PE vierge correspondrait alors à la bioassimilation des composés carbonyles et plus particulièrement des acides carboxyliques extraits du polymère.

Une évolution similaire a précédemment été décrite par Cardona et al., (2011) (Figure IV-25). Les auteurs ont fait vieillir des films de polyéthylène enrichi à 100% en carbone 13,

oxydés et non oxydés dans un inoculum provenant d'une ISDND, en conditions anaérobies à 35°C. La biodégradation des échantillons a été suivie par des analyses isotopiques du ciel gazeux, notamment l'oxygène, le méthane et le dioxyde de carbone, effectuées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS).

D'après ces auteurs, pour les incubations dont le film de PE n'est pas oxydé (Figure IV-25, A et C) aucune minéralisation du PE ne semble avoir été mise en évidence après 370 jours de vieillissement. A l'inverse, une différence significative entre les compositions isotopiques mesurées à la fois pour le CO₂ et le CH₄ entre les expériences naturelles et marquées est observée pour les incubations de PE oxydé. Ils attribuent les résultats observés à une minéralisation du PE oxydé. Conformément à nos résultats, deux phases sont observées. Une première durant les 100 premiers jours d'incubation dans le lixiviat correspondant à la minéralisation des courtes chaînes de PE oxydées par les microorganismes, suivie d'une seconde phase de latence.

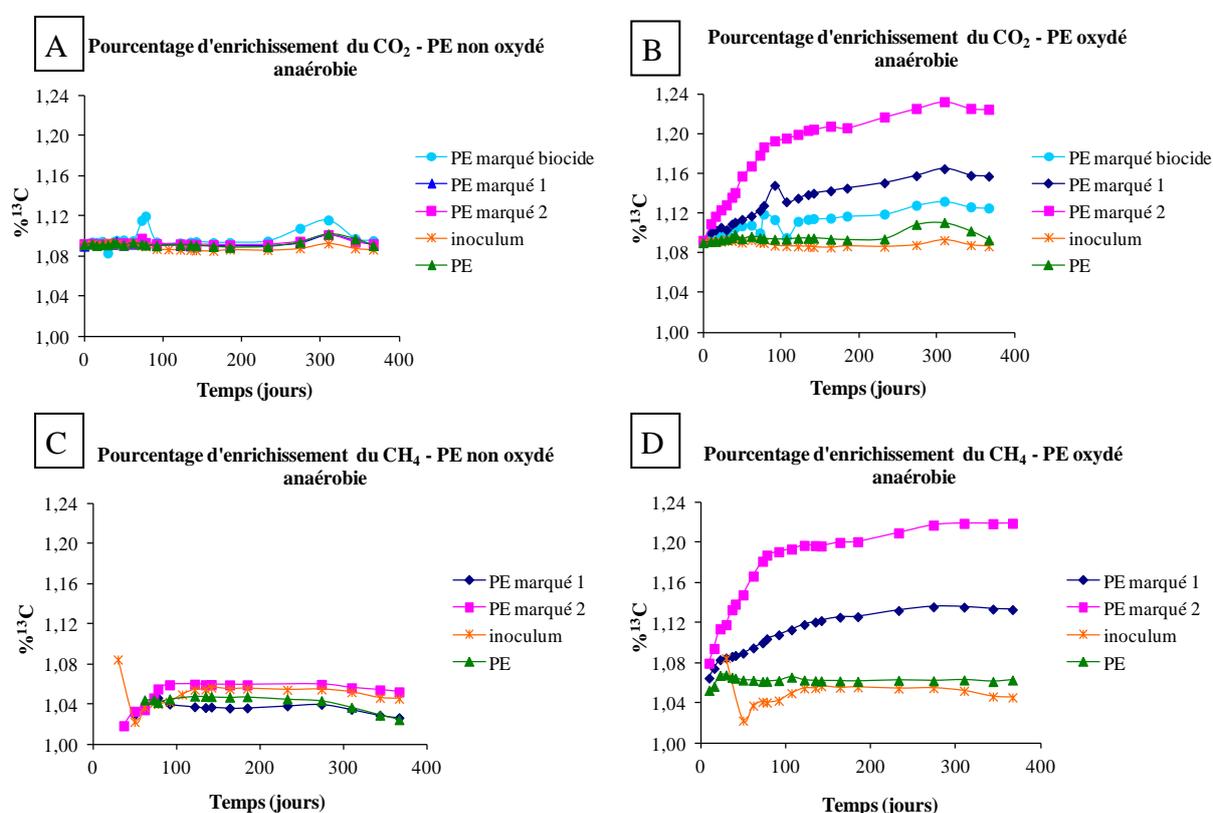


Figure IV-25 : Pourcentages d'enrichissement du CO₂ et du CH₄ pour les incubations avec films PE marqués au carbone 13 oxydés (B et D) et non oxydés (A et C) (Cardona et al., 2011)

III.4 Discussion

Nos résultats recourent qualitativement ceux de nombreux auteurs, montrant que l'on peut relier l'état d'oxydation du PE au développement d'un biofilm à sa surface. Initialement, la nature hydrophobe du PE ne permet pas la fixation des microorganismes à sa surface. Après un vieillissement oxydatif, le caractère hydrophile de la surface du PE augmente et un biofilm peut alors se former. L'étape d'oxydation semble donc conditionner la formation d'un biofilm.

En outre, l'activité des microorganismes, deux fois plus importante lorsqu'il s'agit du polymère oxydé, serait liée au départ des acides carboxyliques du PE dans le lixiviat (Figure IV-26).

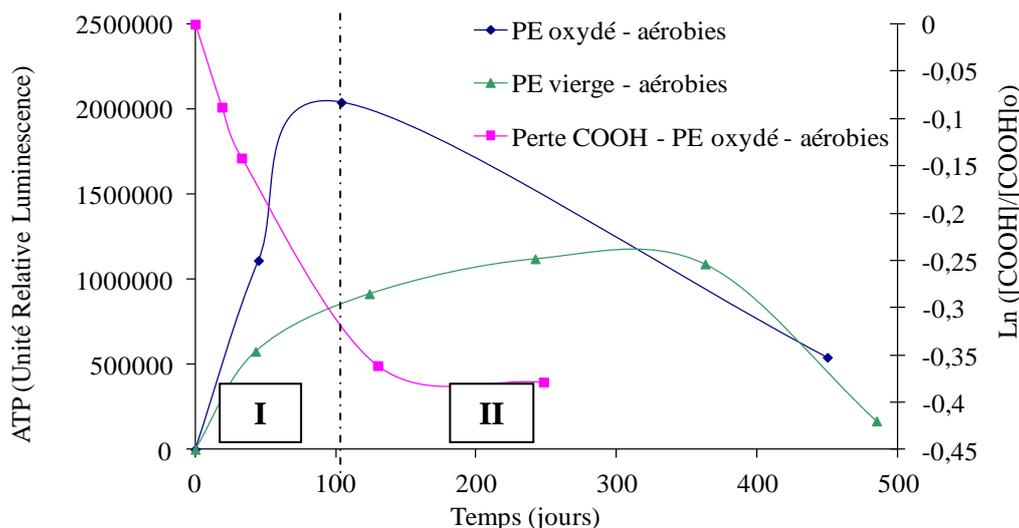


Figure IV-26 : Evolutions des quantités d'ATP en surface du PE et du logarithme de la concentration en acides carboxyliques présents dans le polymère

Pour résumer, une fois le PE oxydé, les deux étapes successives impliquées dans le vieillissement du polymère dans les conditions de fonds d'ISDND sont :

- **Etape I** : Au cours des 120 premiers jours, une phase de croissance importante des microorganismes liée à la bioassimilation des courtes chaînes de PE carboxylées extraites dans le lixiviat
- **Etape II** : Une phase stationnaire au cours de laquelle l'activité énergétique des microorganismes devient quasi nulle. Cette phase serait due à un épuisement de la quantité d'acides carboxyliques du PE extraits dans le lixiviat.

IV. Fragilisation du PE induite par la thermo-oxydation

L'objectif de cette quatrième et dernière partie est de déterminer les critères physico-chimiques du PE qui vont entraîner la fragilisation de la géomembrane. Pour ce faire, nous

avons réalisé une caractérisation multi-échelle (de l'échelle moléculaire jusqu'aux propriétés mécaniques) du PE en fonction de son état d'oxydation, par des techniques de caractérisation complémentaires (spectroscopie IR, AED, CPG, DRX, SAXS et essais de traction). Ces observations permettront de disposer d'un critère de fin de vie pertinent gouvernant le comportement des GMB.

Les résultats présentés concerneront les films de PE_{GMB} et la géomembrane constituée par ce même PE. Avant d'évaluer les conséquences de l'oxydation sur le PE, une caractérisation des propriétés mécaniques initiales des deux matériaux a été réalisée.

IV.1 Caractérisation initiale des films et GMB en PE

Afin de comparer le comportement mécanique du film de PE_{GMB} avec celui de la GMB, des films de GMB ont été réalisés dans les mêmes conditions que celles du PE. Par des essais de traction uniaxiale, la contrainte à la rupture σ_R et la déformation à la rupture ϵ_R sont déterminées (Tableau IV-2).

Tableau IV-2: Propriétés mécaniques initiales de la GMB et des films de PE_{GMB} et de GMB

	Contrainte de traction à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
GMB	40,7 ± 2,69	1270 ± 110
Film de GMB	34,8 ± 7,29	700 ± 100
Film de PE_{GMB}	41,2 ± 1,94	670 ± 125

La comparaison des essais met en évidence une similitude entre le comportement mécanique des films de PE_{GMB} et de la GMB. Toutefois, dans le cas de la GMB mise en forme par extrusion calendrage, on constate un allongement à la rupture supérieur à celui des films. Lors de sa mise en forme, l'étirement du matériau conduit à une orientation des macromolécules majoritairement dans le sens longitudinal. A l'inverse, les films réalisés par compression à chaud, n'ont pas été sujets à une organisation particulière des macromolécules (films anisotropes). Les valeurs de contrainte à la rupture restent quant à elles identiques, quels que soient la mise en forme et le matériau étudié.

La principale différence entre les deux films étudiés correspond à la présence du noir de carbone dans le film réalisé à partir de la GMB commerciale. Néanmoins d'après les résultats obtenus, celui-ci n'a aucun impact sur les propriétés mécaniques du film.

Les propriétés mécaniques des deux films de PE étant semblables, nous avons par la suite réalisé les essais de vieillissement oxydatif sur le film de PE_{GMB}. En effet, il présente l'avantage de ne pas contenir de noir de carbone et de pouvoir être « nettoyé » par extraction de ses stabilisants.

IV.2 Caractérisation du vieillissement thermo-oxydatif du film de PE_{GMB}

Afin d'étudier le comportement du PE au cours de sa thermo-oxydation, une étape préalable d'extraction des AO dans le chloroforme durant 48h a été réalisée. Les échantillons ont ensuite été placés en étuve ventilée à une température de 105°C et caractérisés aux différentes échelles au cours du temps de vieillissement.

IV.2.1 Echelle moléculaire : nature et quantification des produits d'oxydation

La thermo-oxydation du PE entraîne la formation de composés carbonylés (alcools, acides carboxyliques,...) mis en évidence par spectroscopie IRTF dans la zone caractéristique située entre 1850 et 1650 cm⁻¹. Par application de la loi de Beer-Lambert au pic maximum situé à 1715 cm⁻¹, on détermine la concentration en composés carbonylés au cours du temps d'exposition de trois films de PE_{GMB} identiques à 105°C (Figure IV-27).

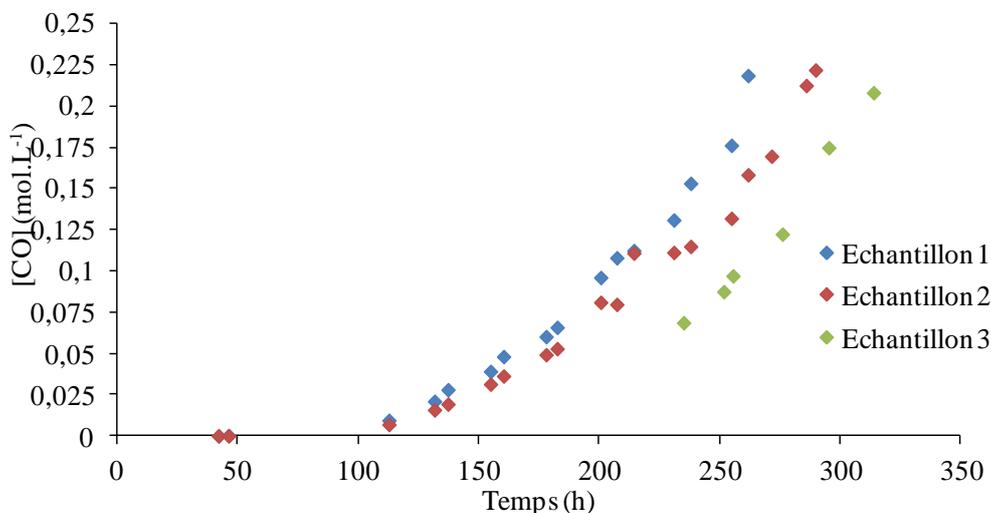


Figure IV-27: Variation de la concentration en carbonyles en fonction du temps à 105°C des films de PE_{GMB} mesurée par spectroscopie IRTF à 1715 cm⁻¹

Bien que l'extraction des stabilisants ait été réalisée de la même façon pour les trois échantillons, on constate une légère disparité des temps d'induction à l'oxydation. Afin de s'affranchir de l'inhomogénéité de l'oxydation, la caractérisation du vieillissement aux différentes échelles sera exprimée en fonction de la concentration en composés carbonylés présente dans le PE.

IV.2.2 Echelle macromoléculaire : évolution des masses molaires

Des essais de CPG à haute température ont permis de suivre l'évolution de la masse moléculaire moyenne en poids du PE_{GMB} en fonction du temps d'oxydation à 105°C (Figure IV-28).

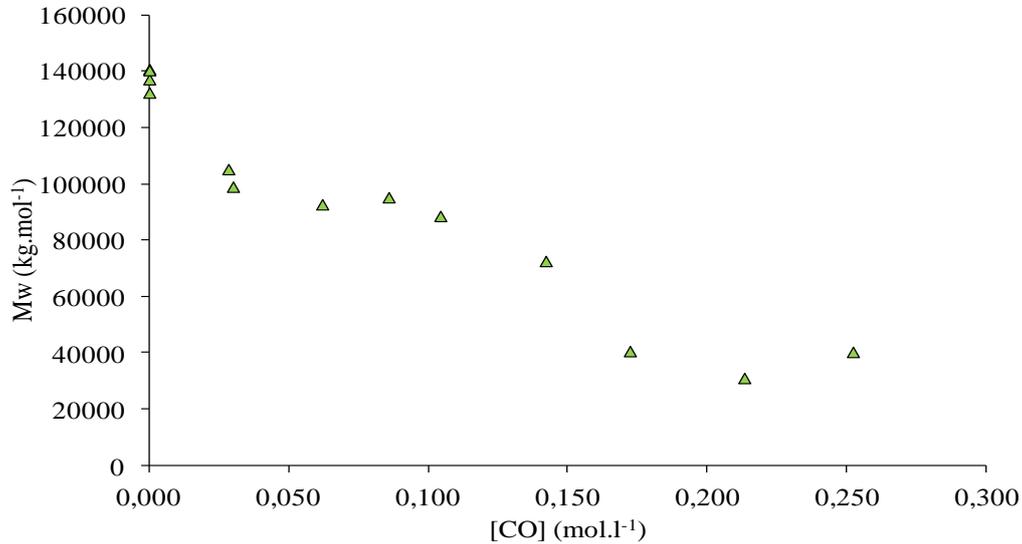


Figure IV-18: Evolution de la masse moléculaire moyenne en poids Mw du PE_{GMB} mesurée par CPG en fonction de la concentration en composés carbonylés

Comme il est bien connu dans la littérature (Oswald & Turi, 1965 ; Albertsson et al., 1995 ; Koutny et al., 2006), la thermo oxydation des PE est à l'origine d'une diminution importante de la masse molaire moyenne en poids (Mw) : c'est ce que nous observons à la Figure IV-28.

Dans le cas de la thermo-oxydation du PE, où le phénomène de réticulation est minoritaire par rapport à celui des coupures de chaînes (Iring et al., 1976), le nombre de coupures de chaînes (s) peut être déterminé à partir de la variation de la masse moléculaire moyenne en poids Mw, par utilisation de la loi de Saïto, (1972) (Equation IV-2):

$$\frac{s}{2} = \left(\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w_0}} \right) \quad \text{Equation IV-2}$$

où :

- s est la concentration en coupures de chaînes (mol.kg⁻¹)
- Mw est la masse moléculaire moyenne en poids à un temps t (kg.mol⁻¹)
- Mw₀ est la masse moléculaire moyenne en poids à l'état initial (kg.mol⁻¹)

L'utilisation de cette loi nous a permis de suivre l'évolution de la concentration en coupures de chaînes (s) en fonction de la concentration en fonctions carbonyles du PE (Figure IV-29).

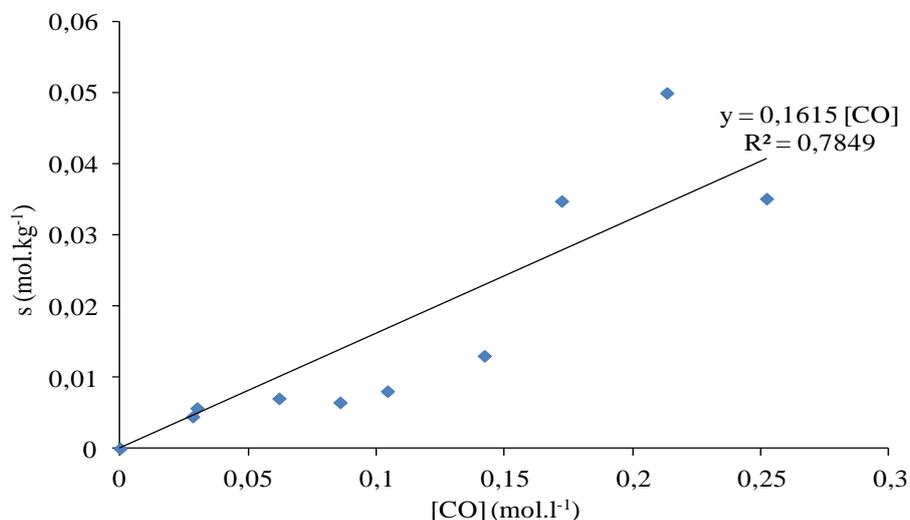


Figure IV-29: Evolution de la concentration en coupures de chaînes (s) en fonction de la concentration en carbonyles des films de PE_{GMB}

La linéarité entre la concentration en coupures de chaînes (s) et la concentration en fonctions carbonyles du PE confirme la prédominance du phénomène de coupure de chaînes par rapport à la réticulation et nous permet de déterminer expérimentalement un rendement en coupures de chaînes de $\sim 0,2$. Ce résultat est en accord avec ceux précédemment obtenus dans les travaux de Iring et al. (1980) (environ 1) et Gutierrez Castro (2010) (environ 0,5).

IV.2.3 Echelle microstructurale

IV.2.3.1 Evolution de la fraction cristalline

Au cours de l'oxydation du PE, nous avons précédemment mis en évidence un phénomène de coupures de chaînes du polymère. Selon Gedde & Ifwarson (1990), ces coupures de chaîne ont principalement lieu au sein de la phase amorphe, favorisant ainsi la libération de courts segments susceptibles de se réorganiser en surface de la phase cristalline, c'est que nous avons désigné auparavant par processus de chimicristallisation

Par des analyses enthalpiques différentielles, nous avons également observé cette augmentation de la fraction cristalline au cours de l'oxydation du PE (Figure IV-30).

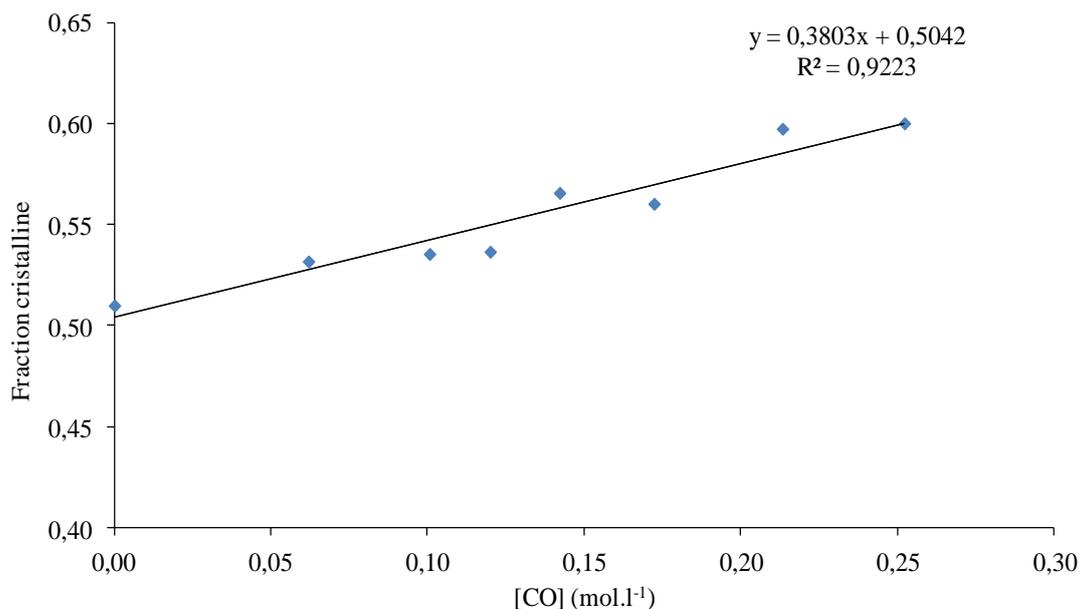


Figure IV-30: Evolution de la fraction cristalline du PE_{GMB} au cours de son oxydation, mesurée par AED

Il a été proposé par Fayolle et al. (2007) que lors du processus de chimicristallisation, la fraction cristalline du PE peut être reliée au nombre de coupures de chaînes en introduisant une variable y correspondant au nombre d'unités monomères entrant dans la phase cristalline, par scission de chaîne (Equation IV-3) :

$$\frac{dX_c}{dt} = y \times M_m \times \frac{ds}{dt} \quad \text{Equation IV-3}$$

où :

- M_m correspond à la masse molaire d'une unité monomère, 14 g.mol^{-1} dans le cas du PE ;
- X_c est le taux de cristallinité ;
- s , la concentration en coupures de chaînes par unité de masse.

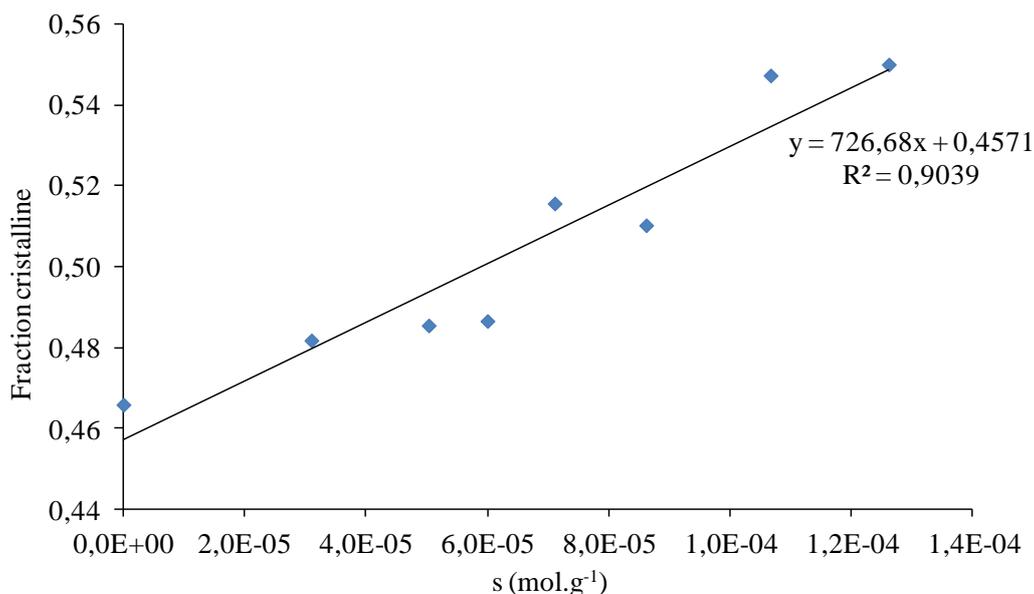


Figure IV-31 : Evolution de la fraction cristalline du PE_{GMB} en fonction du nombre de coupures de chaînes s

D'après la Figure IV-31, le rendement de cristallisation du PE_{GMB} au cours de sa thermo-oxydation à 105°C est de 52. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature. Viebke et al. (1994), déterminent un rendement de 45 méthylènes par scission dans le cas de la thermo-oxydation du PE pour une plage de température comprise entre 70°C et 105°C. Gutierrez Castro (2010) obtient un rendement égal à 70 pour un PE thermo-oxydé à 100°C.

Nous allons maintenant nous intéresser aux conséquences des phénomènes de chimicristallisation du PE_{GMB} sur l'épaisseur de ses lamelles cristallines et de l'espace interlamellaire.

IV.2.3.2 Evolution de la structure lamellaire

Pour suivre l'évolution de l'épaisseur de la phase cristalline et de l'espace interlamellaire au cours du vieillissement thermique du PE_{GMB}, des mesures par SAXS ont été réalisées. Les résultats obtenus par cette technique permettent d'accéder à la longue période L_p , correspondant à la somme des épaisseurs des fractions amorphes (L_a) et des fractions en lamelles cristallines (L_c) :

$$L_p = L_a + L_c$$

Equation IV-4

A partir des mesures réalisées par SAXS et AED, il nous est alors possible de déterminer l'évolution de l'épaisseur de la phase amorphe et de la phase cristalline grâce aux relations suivantes :

$$La = Lp - Lc \quad \text{Equation IV-5}$$

$$\text{Avec, } Lc = Xc \times Lp \quad \text{Equation IV-6}$$

où :

- La correspond à l'épaisseur de la phase amorphe (nm)
- Lc est l'épaisseur de la phase cristalline (nm)
- Lp la longue période (nm)
- Xc la fraction cristalline

Lc , obtenue par DSC *via* la mesure de Xc

La , calculée à partir de Lp et Lc

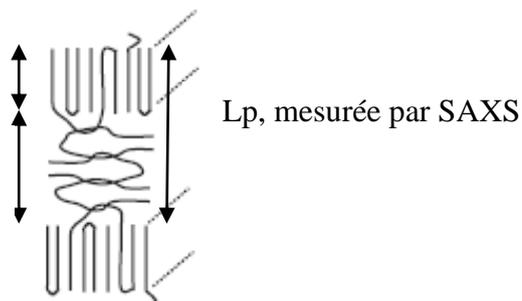


Figure IV-32 : Schéma de la structure semi-cristalline du PE

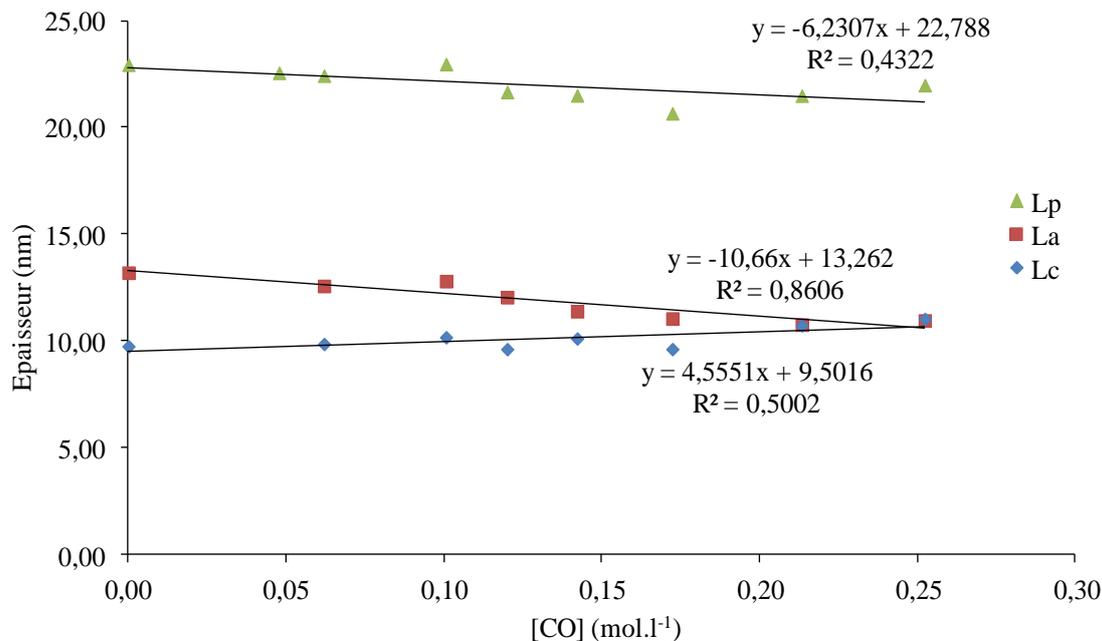


Figure IV-33 : Evolutions des épaisseurs des phases amorphes et cristallines et des longues périodes en fonction de la concentration en carbonyles du PE_{GMB}

D'après la Figure IV-33, on constate bien une augmentation de la phase cristalline au dépend de la phase amorphe au cours de l'oxydation du PE.

Pour comparer nos résultats avec ceux largement présentés dans la littérature, on exprime l'épaisseur des phases amorphes en fonction de la racine de la masse molaire moyenne en poids (Figure IV-34). De nombreux auteurs constatent que l'épaisseur de la fraction amorphe L_a est une fonction linéaire de la racine de la masse molaire (Equation IV-7) :

$$L_a = 3,67 + 0,015 \times M_w^{1/2} \quad (\text{Fayolle, et al. 2008}) \quad (\text{Equation IV-7})$$

Il apparait que les épaisseurs de phase amorphe de notre étude sont supérieures à celles mesurées dans la littérature pour une même masse molaire M_w . Cette différence peut être induite par le fait que notre PE_{GMB} est un copolymère alors que les PE de la littérature correspondent à des polyéthylènes « haute densité » (PEHD). En effet, les séquences « octène » jouent le rôle de défaut par rapport au processus de cristallisation et conduit ainsi à des épaisseurs de phase amorphe supérieures. On notera cependant que la variation d'épaisseur de phase amorphe suit la même tendance en fonction de la masse molaire M_w .

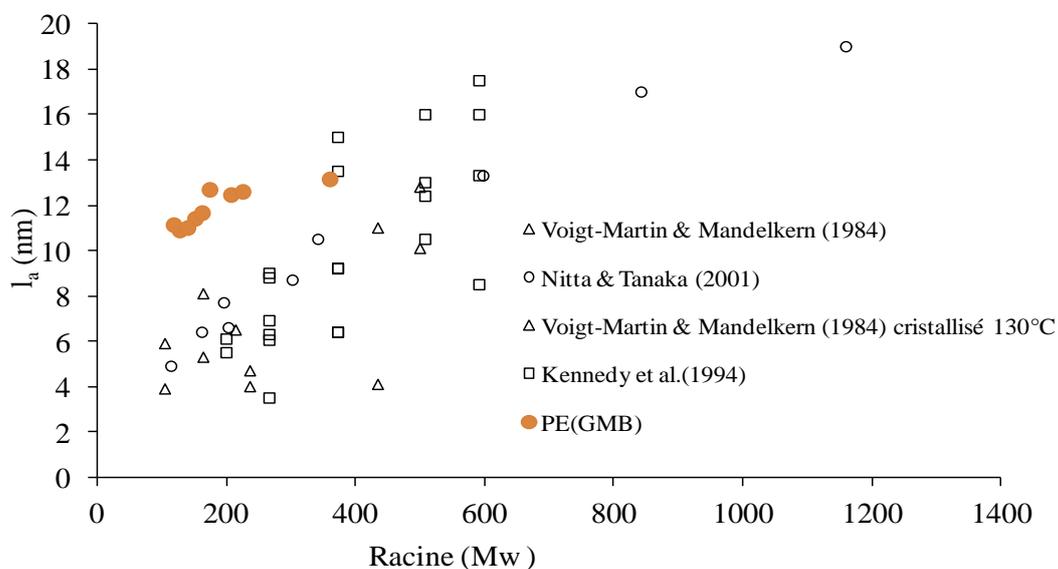


Figure IV-34 : Evolutions des épaisseurs de phases amorphes en fonction de la racine de la masse moléculaire moyenne en poids M_w du PE_{GMB}

IV.2.4 Echelle macroscopique : évolution des propriétés mécaniques

Simultanément avec l'étude physico-chimique, nous avons suivi l'évolution des propriétés mécaniques des films de PE_{GMB} au cours de la thermo-oxydation à 105°C.

Cette dernière partie a pour objectif de mettre en évidence les relations pouvant exister entre le comportement mécanique du polymère et l'évolution de sa microstructure. Pour ce faire, les propriétés mécaniques ont été déterminées par des essais de traction uniaxiale.

IV.2.4.1 Processus de fragilisation : allures des courbes contraintes/déformation à la rupture

Les essais de traction uniaxiale réalisés sur les films de PE_{GMB} présentés dans le paragraphe IV – 1 montrent que la déformation moyenne à la rupture est élevée, de l'ordre de 600%. Ces résultats traduisent une déformation plastique importante des films de PE_{GMB} neufs.

Nous avons tracé sur la Figure IV-35, l'enveloppe de rupture au cours de l'oxydation, c'est-à-dire les couples contrainte à la rupture – déformation à la rupture selon l'état d'oxydation du PE. Cette enveloppe de rupture suit la courbe de contrainte-déformation du PE initial pour des temps d'exposition croissants. Ceci confirme le fait souvent observé que la déformation à la rupture correspond au paramètre pertinent pour suivre la fragilisation contrairement à la contrainte à la rupture.

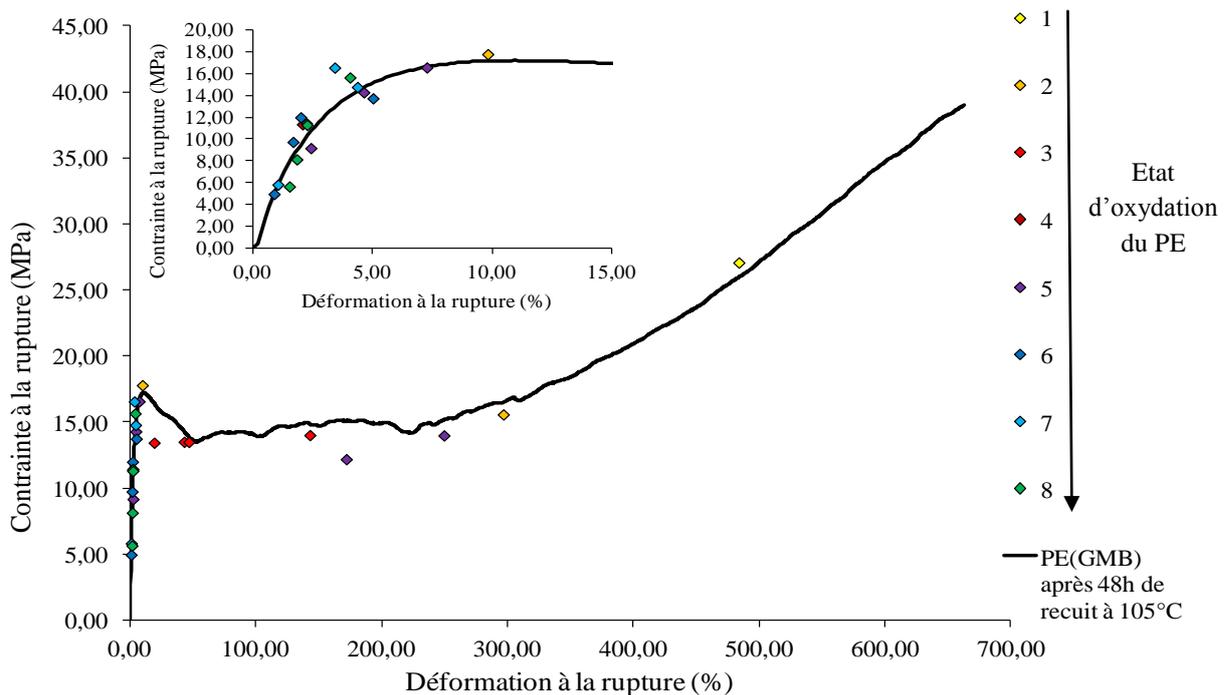


Figure IV-35 : Evolution des courbes contrainte/déformation à la rupture en fonction de l'état d'oxydation du PE_{GMB}, zoom dans la zone de déformation élastique

Par conséquent, les résultats obtenus amènent à effectuer les remarques suivantes :

- Pour des états d'oxydation différents, certaines éprouvettes ont le même comportement initial mais des allongements à la rupture différents,

- L'augmentation de l'état d'oxydation du PE entraîne une diminution de l'allongement et de la contrainte à la rupture.

IV.2.4.2 Source de la fragilisation

On considère le matériau fragile dès lors que la rupture a lieu dans le domaine élastique du matériau. D'après Fayolle et al., (2007), plusieurs sources sont à l'origine de la fragilisation du PE. On peut entre autre citer les conditions de cristallisation et les masses molaires du polymère.

Dans un premier temps, pour déterminer la concentration en carbonyles critique correspondant à la transition ductile-fragile du PE_{GMB} , nous avons tracé l'évolution de la déformation à la rupture en fonction de la concentration en carbonyles (Figure IV-36).

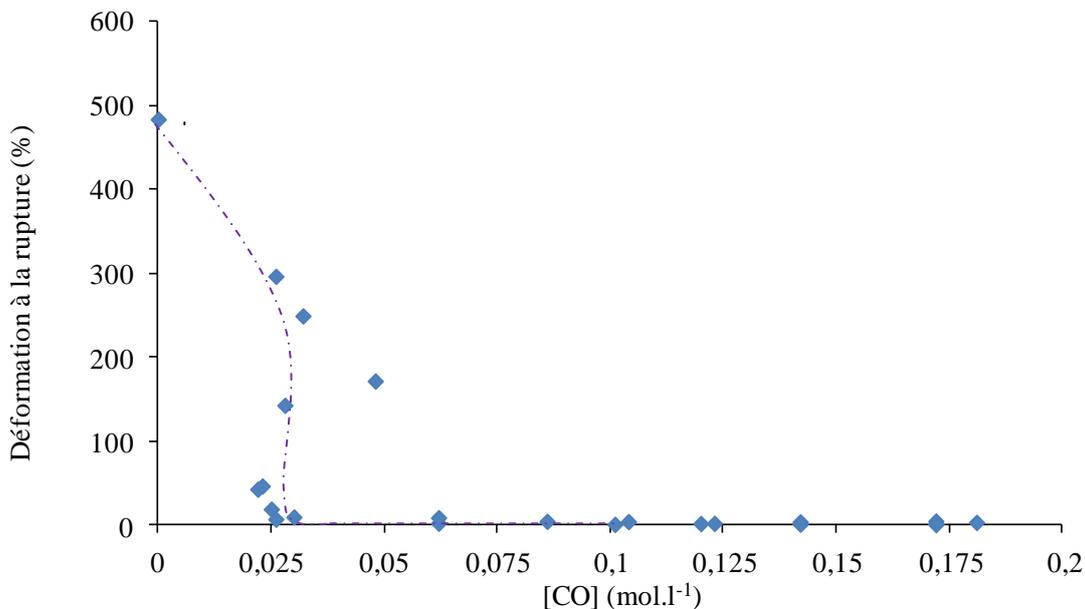


Figure IV-36 : Evolution de la déformation à la rupture en fonction de la concentration en carbonyles du PE_{GMB}

La Figure IV-36 met en évidence d'une manière claire que l'évolution de la déformation à la rupture présente une diminution catastrophique pour une concentration en carbonyles de $0,025 \text{ mol.l}^{-1}$. Si l'on trace simultanément les évolutions de la déformation à la rupture et de la concentration en carbonyles en fonction du temps de vieillissement à 105°C , on constate d'après la Figure IV-37, que la fragilisation intervient au début de la période d'induction à l'oxydation déterminée par IRTF. Ce processus de fragilisation se produit donc à une faible concentration en carbonyles.

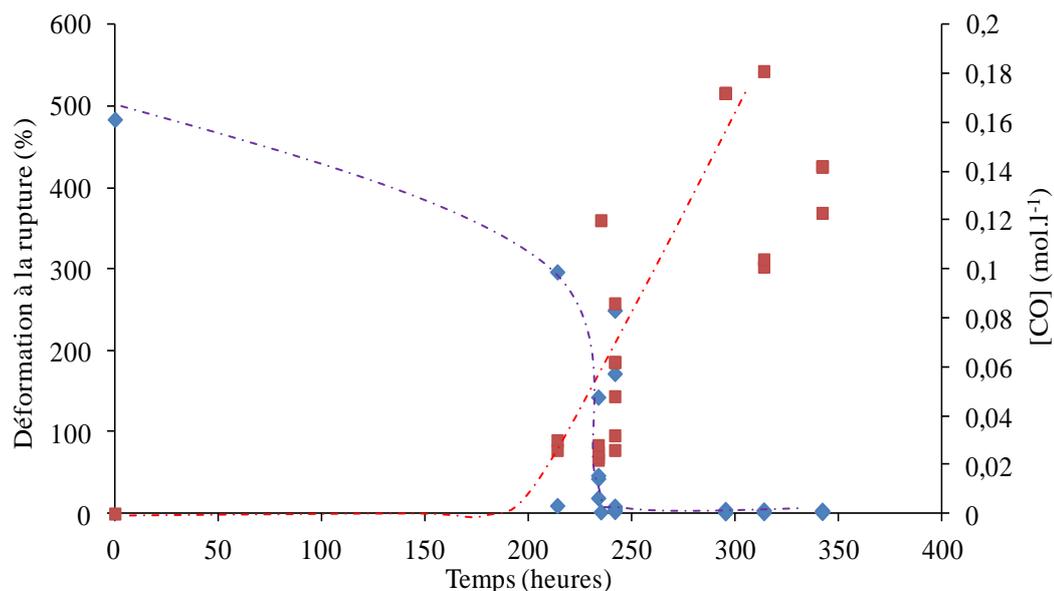


Figure IV-37 : Evolutions de la déformation à la rupture (♦) et de la concentration en carbonyles (■) du PE_{GMB} mesurée par IRTF au cours du vieillissement à 105°C

D'après Fayolle (2009), la fragilisation du polymère interviendrait à la suite de coupures de chaînes. Une autre façon plus physique d'évaluer la fragilisation consiste alors à comparer l'évolution de la déformation à la rupture à celle de la diminution de la masse moléculaire moyenne en poids (Figure IV-38) : on constate que cette diminution de la masse molaire du polymère se traduit par une fragilité du matériau.

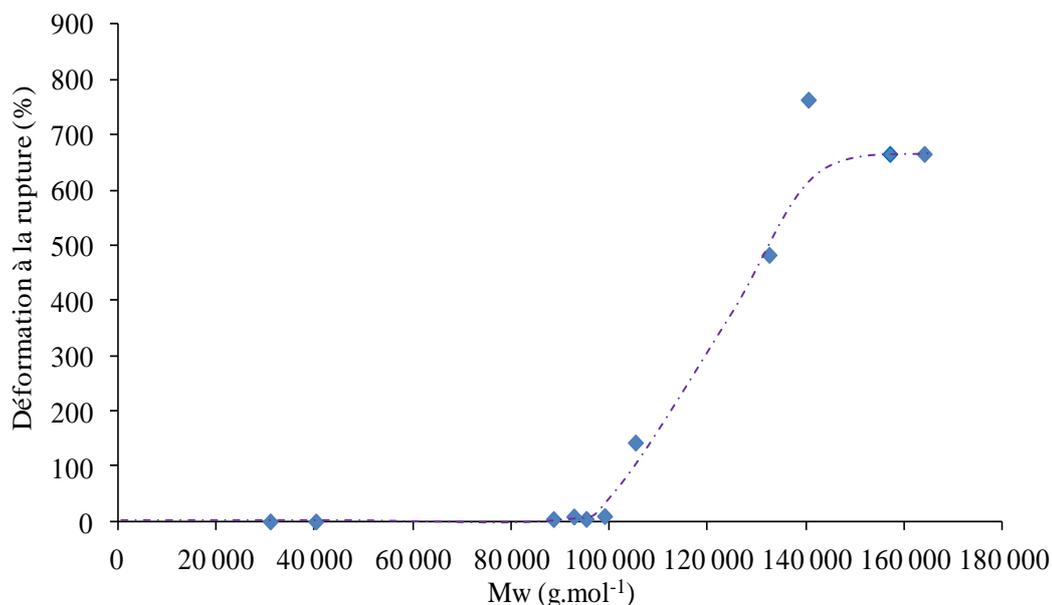


Figure IV-38 : Evolution de la déformation à la rupture en fonction de la masse moléculaire moyenne en poids Mw du PE_{GMB}

Les données de la Figure IV-38 indiquent que la masse moléculaire moyenne en poids critique M'_C du PE_{GMB} à partir de laquelle la déformation à la rupture chute brutalement est de $100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dans le cas du PE, les données présentes dans la littérature ont été compilées indépendamment de la microstructure du polymère et des conditions de mise en forme et de vieillissement, dans la Figure IV-39. Cette valeur de $100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ est en accord avec les données expérimentales obtenues par les différents auteurs dans le cas du PEHD (Fayolle, 2008). Autrement dit, un PE, qu'il soit haute densité ou moyenne densité, est fragile si sa masse molaire M_w est en dessous de $100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ quel que soit le mode de dégradation, pourvu que celle dernière conduise à une chute de masse molaire. Ce critère M'_C constitue alors un critère de transition ductile fragile gouvernant la durée de vie de notre polyéthylène de la GMB.

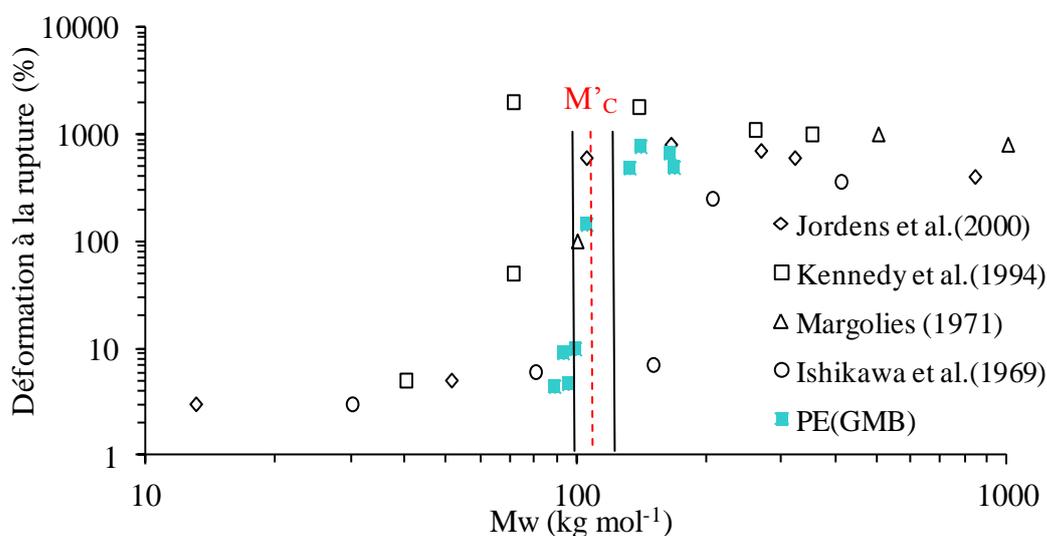


Figure IV-39 : Comparaison de la déformation à la rupture en fonction de la masse moléculaire moyenne en poids M_w du PE_{GMB} de notre étude avec les résultats présents dans la littérature

IV.3 Conclusion

Cette dernière partie consacrée à la compréhension du phénomène de thermo-oxydation du PE_{GMB} par l'utilisation de différentes techniques de caractérisation et selon une approche multi-échelles du PE, a permis de conclure à une oxydation par coupures de chaînes. Une des conséquences est la chute de la masse molaire du PE considérée comme le critère de fin de vie le plus pertinent pour évaluer la durée de vie d'une géomembrane en PE. Dans le cas du PE_{GMB}, la masse molaire critique M'_C est définie à $100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La similarité des propriétés mécaniques initiales de la géomembrane et du film de PE_{GMB}, nous permet de considérer que le comportement mécanique du film de PE (de $200 \mu\text{m}$ d'épaisseur) correspond à celui de la surface de la GMB. De ce fait, il nous est alors possible

d'appliquer le critère de fin de vie déterminé à la GMB. En effet, il n'est pas incohérent d'imaginer une propagation des fissures formées par la fragilisation du fait d'une oxydation en surface, dans le reste de l'épaisseur de la GMB.



Figure IV-20 : Schématisation de l'oxydation en surface de la géomembrane

V. Conclusion du chapitre

L'objectif de ce chapitre était d'étudier les mécanismes chimiques et biologiques impliqués dans la seconde étape du vieillissement de la GMB qui est à l'origine de sa fragilisation. Pour cela, des échantillons de films de PE sans stabilisants ont été vieillis dans du lixiviat d'ISDND à deux températures (85°C et 35°C) puis analysés aux échelles moléculaires, macromoléculaires, microstructurales et macroscopiques.

Une étude préliminaire a permis de mettre en évidence un début de thermo-oxydation du film de PE de la GMB dès 30 jours de vieillissement dans le lixiviat à 85°C, par la présence de composés carbonylés et à l'échelle microstructurale par une augmentation du taux de cristallinité due à un phénomène de recuit et de chimicristallisation. Malgré une légère diminution des propriétés en traction de ce matériau oxydé, il est encore considéré comme ductile après 90 jours de vieillissement. Par ailleurs, on a également constaté que le vieillissement de ce film de PE durant 485 jours à 35°C dans le même milieu n'a pas entraîné de variations des propriétés du matériau.

Dans une seconde partie, bien que la quantité en oxygène dans les fonds d'ISDND soit relativement faible, nous avons choisi de nous placer dans un état d'oxydation des films de PE suffisamment élevé pour étudier l'influence de la préoxydation du polymère sur l'extraction de ces composés carbonylés et la croissance d'un biofilm à sa surface. Les résultats obtenus par le GPC-HT confirment ceux obtenus par spectroscopie IRTF qui mettent en évidence une extraction dans le lixiviat des composés carbonylés de faibles poids moléculaires formés lors de l'oxydation des chaînes de PE. A l'aide de la méthode de dérivatisation par l'ammoniac, nous avons montré qu'environ deux tiers des composés carbonylés du PE extraits sont des acides carboxyliques. Par comparaison avec la croissance du biofilm *via* l'analyse de l'activité des microorganismes à la surface du PE, nous avons mis en évidence que cette dernière est d'autant plus élevée que l'état d'oxydation du polymère est grand. Cette activité importante correspondant à une phase de croissance des microorganismes, est liée à la bioassimilation des courtes chaînes de PE carboxylées dans le lixiviat.

Enfin dans une dernière partie, où nous avons cherché à déterminer les critères physico-chimiques du PE de la GMB qui entraînent sa fragilisation, il est apparu que la transition

ductile/fragile de la surface de la GMB commerciale analysée correspond à une masse molaire critique de l'ordre de 100 kg.mol^{-1} , ce qui équivaut à une concentration en composés carbonylés du PE de l'ordre de $0,08 \text{ mol.kg}^{-1}$.

Au regard des études réalisées dans ce chapitre, les différents paramètres chimiques du PE et biologiques du lixiviat influant sur la durée de vie du matériau sont résumés sur la Figure IV-41 suivante :

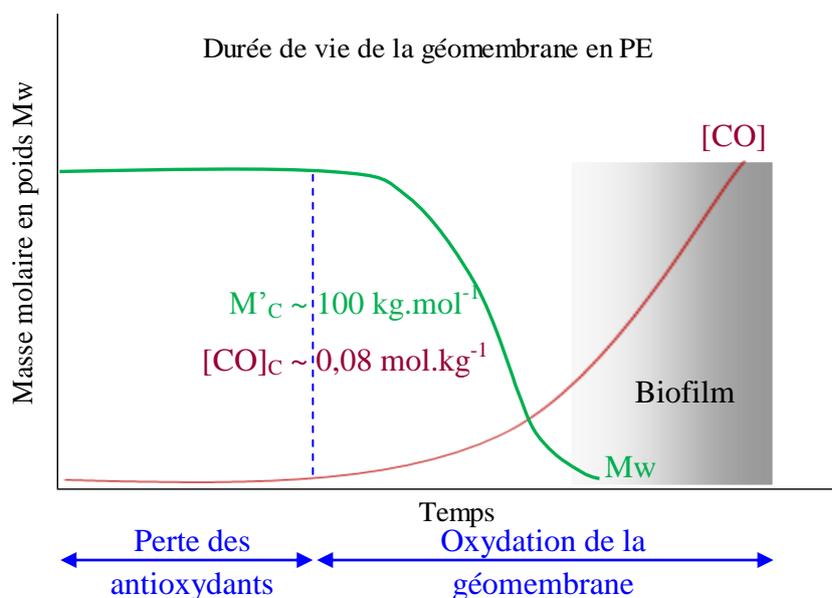


Figure IV-30 : Schématisation des paramètres chimiques du PE et biologiques du lixiviat influant sur la fragilisation de la GMB en PE induite par l'oxydation

VI. Références bibliographiques

- Agarwal M., Koelling K.W., Chalmers J.J. (1998), Characterization of the degradation of polylactic acid polymer in a solid substrate environment, *Biotechnology Progress*, Vol.14(3), 517-526
- Albertsson A.C., Andersson S.O., Karlsson S. (1987), The mechanism of biodegradation of polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, vol.18, 73-87
- Albertsson A.C., Barenstedt C., Karlsson S., Lindberg T. (1995), Degradation product pattern and morphology changes as means to differentiate abiotically and biotically aged degradable polyethylene, *Polymer*, vol.36, No.16, 3075-3083
- Albertsson A.C. , Erlandsson B., Hakkarainen M., Karlsson S. (1998), Molecular weight changes and polymeric matrix changes correlated with the formation of degradation products in biodegraded polyethylene, *Journal of Environmental Polymer Degradation* , vol.6, No.4

- Arnaud R., Dabin P., Lemaire J., Al-Malaika S., Chohan S., Coker M., Scott G., Fauve A., Maaroufi A. (1994), Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes, *Polymer Degradation and Stability*, vol.46, 211-224
- Bonhomme S., Cuer A., Delort A-M., Lemaire J., Sancelme M., Scott G. (2003), Environmental biodegradation of polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 81, 441-452
- Cardona L., Bouchez T., Mazéas L. (2011), Estimation de la biodégradabilité du polyéthylène, Livrable 3.2, Projet DURAGEOS, programme C2D2 du RGC&U, 15 décembre 2011, 13 pages
- Chiellini E., Corti A., D'Antone S. (2007), Oxo-biodegradable full carbon backbone polymers - biodegradation behaviour of thermally oxidized polyethylene in an aqueous medium, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.92, 1378-1383
- Colin X., Fayolle B., Audouin L., Verdu J. (2003), About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics, *Polymer Degradation and Stability*, vol.80, 67-74
- Eldsäter C., Erlandsson B., Renstad R., Albertsson A.C., Karlsson S. (2000), The biodegradation of amorphous and crystalline regions in film-blown poly(epsilon-caprolactone), *Polymer*, Vol.41(4), 1297-1304
- Eubeler J.P., Bernhard M., Knepper T.P. (2009), Environmental biodegradation of synthetic polymers, Part. II : Biodegradation of different polymer groups, *Trends Anal. Chem.*
- Fayolle B. (2001), Fragilisation du polypropylène induite par oxidation, Thèse de Doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, Paris, 06 Novembre 2001, N° Ordre 2001-16
- Fayolle B., Colin X., Audouin L., Verdu J. (2007), Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.92, 231-238
- Fayolle B., Richaud E., Colin X., Verdu J. (2008), Review: Degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state, *J. Mater. Sci.*, vol. 43, 6999-7012
- Fayolle B. (2009), Fragilisation des polymères induite par dégradation, aspects cinétiques, Habilitation à Diriger des Recherches, 2009
- Fritz-Feugeas F., Cornet A., Tribollet B. (2008), Biodeterioration des matériaux : Action des microorganismes, de l'échelle nanométrique à l'échelle macroscopique, Edition Ellipses, Juillet 2008
- Gedde U.W. & Ifwarson M. (1990), Molecular structure and morphology of crosslinked polyethylene in an aged hot water-pipe, *Polymer Engineering Science*, Vol.30(4), 202-210
- Gutierrez Castro G.G. (2010), Oxidation of nanoreinforced polyolefins, Thèse de Doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, Spécialité « Mécanique-Matériaux », 30 novembre 2010

- Hadad D., Geresh S., Sivan A. (2005), Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium *brevibacillus borstelensis*, *Journal of applied microbiology*, vol.98 (5), 1093-1100
- Hsuan Y.G. & Koerner R.M. (1995), Long term durability of HDPE geomembrane: Part I: Depletion of antioxidant. GRI Report, 16-3
- Hubert L. (2001), Propriétés physiques et mécaniques du polyéthylène pour application tube en relation avec l'architecture moléculaire, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon
- Iring M., Laszlo-Hedvig S., Kelen T., Tüdös F., Füzes L., Samay G., Bodor G. (1976), Study of thermal oxidation of polyolefins. VI. Change of molecular weight distribution in the thermal oxidation of polyethylene and polypropylene, *Journal of Polymer Science : Polymer Symposia*, Vol.57(1), 55-63
- Iring M., Tüdös F., Kelen T. (1980), The thermo-oxidative degradation of polyolefins – Part 10. Correlation between the formation of carboxyl groups and scission in the oxidation of polyethylene in the melt phase, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.2(2), 143-153
- Ishikawa K., Miyasaka K., Maeda M. (1969), Drawing of single-crystal mats of linear polyethylene, *Journal of Polymer Science, Part A-2: Polymer Physics*, Vol.7(12), 2029-2041
- Islam M.Z. & Rowe R.K. (2008), Effect of geomembrane ageing on the diffusion of VOCs through HDPE geomembranes, In: *GeoAmericas 2008*, Cancun, Mexico, March, 459–467
- Jakubowicz I. (2003), Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE), *Polymer Degradation and Stability*, vol. 80, 39-43
- Jordens K., Wilkes G.L., Janzen J., Rohfing D.C., Welch M.B. (2000), The influence of molecular weight and thermal history on the thermal, rheological and mechanical properties of metallocene-catalyzed linear polyethylenes, *Polymer*, Vol.4, 7175-7192
- Kennedy M.A., Peacock A.J., Mandelkern L. (1994), Tensile properties of crystalline polymers : linear polyethylene, *Macromolecules*, Vol.27, 5297-5310
- Khabbaz F., Albertsson A.C., Karlsson S. (1999), Chemical morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 63, 127-138
- Kirchman D. & Mitchell R. (1982), Contribution of particle-bound bacteria to total microheterotrophic activity in five ponds and two marshes, *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol.43(1), 200-209
- Kjeldsen P., Barlaz M.A., Rooker A.P. (2002), *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol.32, 4, 297-336
- Koutny M., Sancelme M., Dabin C., Pichon C., Delort A.M., Lemaire J. (2006) Acquired biodegradability of polyethylenes containing pro-oxidant additives. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1495-1503

- Lin L. & Argon A.S. (1994), Review structure and plastic deformation of polyethylene, *Journal of Material Science*, vol.29, 294-323
- Margolies A.F. (1971), Effect of molecular weight on properties of HDPE, *SPE J*, Vol.27, 44-48
- Myers D. (1988), *Surfactant Science and Technology*, VCH Publishers, New York
- Nitta K.H. & Tanaka A. (2001), Dynamic mechanical properties of metallocene catalyzed linear polyethylenes, *Polymer*, Vol.42(3), 1219-1226
- Ojeda T. F.M., Dalmolin E., Forte M.M.C., Jacques R.J.S., Bento F.M., Camargo F.A.O. (2009), Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 94, 965-970
- Oswald H.J. & Turi E. (1965), The deterioration of polypropylene by oxidative degradation, *Polymer Engineering and Science*, Vol.5, 3, 152-158
- Rowe R.K., Rimal S., Sangam H. (2009), Ageing of HDPE geomembrane exposed to air, water and leachate at different temperatures, *Geotextiles and Geomembranes* , vol.27, 137-151
- Saito O. (1972), *The radiation chemistry of macromolecules*, Volume I, Chapter 11, p.223, Ed. M.Dole. Academic Press, NY
- Viebke J., Elble E., Ifwarson M., Gedde U.W. (1994), Degradation of unstabilized medium-density polyethylene pipes in hot-water applications, *Polymer Engineering and Science*, Vol.34(17), 1354-1361
- Voigt-Martin I.G. & Mandelkern L. (1984), A quantitative electron microscopic study of the crystallite structure of molecular weight fractions of linear polyethylene, *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, Vol.22(11), 1901-1917
- Weiland M., Daro A., David C. (1995), Biodegradation of thermally oxidized Polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, Vol 48, 275-289
- Yamada-Onodera K., Mukumoto H., Katsuyaya Y., Saiganji A., Tani Y. (2001), Degradation of polyethylene by a fungus *Penicillium simplicissimum* YK, *Polymer Degradation and Stability*, vol.72, 323-327

Chapitre V. Vieillissement de géomembranes en PE en bassin de stockage d'eau

I.	Effet du vieillissement sur site à l'échelle moléculaire.....	183
I.1	Consommation des AO : mesure du temps d'induction à l'oxydation.....	183
I.2	Oxydation du PE : mesure de spectroscopie IRTF-ATR	184
II.	Détermination des modifications microstructurales : évolution du taux de cristallinité.....	186
III.	Détermination des modifications macroscopiques : évolution des propriétés mécaniques	188
IV.	Conclusions	189
V.	Références bibliographiques	190

L'objectif de ce dernier chapitre est de positionner les essais de vieillissement réalisés en laboratoire par rapport à un vieillissement réel de géomembranes en PEHD.

Les résultats des essais de vieillissement accéléré ont montré le rôle majeur des antioxydants de protection contre le phénomène de thermo-oxydation qui conduisent à la fragilisation du matériau. Nous cherchons donc ici à comparer le comportement des AO et l'état d'oxydation d'une GMB en PE qui a été vieillie en laboratoire à ceux d'une GMB vieillie sur site.

Malgré l'impossibilité de disposer d'échantillons de GMB vieillies suffisamment longtemps en fond d'alvéole d'ISDND pour que le vieillissement soit significatif (au moins 5 ans), nous avons eu l'opportunité de nous procurer un échantillon de GMB vieilli 17 ans dans les parties supérieure (GMB A) et inférieure (GMB B) d'un bassin de stockage d'eau utilisé comme réserve en cas d'incendie en Espagne (Figure V-1) et de cette même GMB non vieillie (les conditions de stockage ne nous ont pas été précisées). La GMB A était exposée aux rayonnements UV et à l'oxygène de l'air et la GMB B, qui était immergée dans l'eau, a uniquement subi les phénomènes impliqués dans la thermo-oxydation. Parallèlement à la consommation chimique, le vieillissement dû à la perte des antioxydants est attribué à une évaporation pour l'échantillon GMB A et une lixiviation par l'eau pour l'échantillon GMB B. Bien que les conditions de vieillissement, chimiques et biologiques, soient différentes de celles qui existent en fond d'alvéoles ou de bassins de stockage d'ISDND, ces prélèvements nous permettent, en première approche, de valider les essais de vieillissement en laboratoire et le modèle de prédiction de la durée de vie des GMB en PEHD.



Figure V-1 : Bassin de stockage d'eau avec la zone de prélèvement supérieure exposée aux UV (GMB A).

En suivant la même méthodologie multi-échelles (du microscopique au macroscopique) que celle utilisée pour les échantillons vieillies en laboratoire, nous avons cherché à déterminer les mécanismes impliqués dans le vieillissement de la GMB selon sa localisation dans le bassin de stockage d'eau.

I. Effet du vieillissement sur site à l'échelle moléculaire

Afin d'évaluer l'état de vieillissement des échantillons de géomembrane, nous avons tout d'abord déterminé la quantité résiduelle en stabilisants présents dans la géomembrane par des mesures de TIO obtenues par AED, puis nous avons déterminé les teneurs en fonctions carbonyles à la surface des échantillons par spectroscopie IRTF en mode ATR. Contrairement à la mesure du TIO qui prend en compte la totalité de l'échantillon, la spectroscopie IRTF-ATR permet d'analyser les fonctions chimiques à la surface de la GMB.

I.1 Consommation des AO : mesure du temps d'induction à l'oxydation

Afin d'évaluer la perte des AO, par une consommation chimique ou une perte physique (évaporation ou extraction dans l'eau), des mesures de TIO ont été réalisées à 200°C selon la norme ASTM D3895. Les essais ont été répétés trois fois pour chaque échantillon. Les mesures de TIO des deux GMB vieilles ont été comparées à celles du même échantillon avant vieillissement (T_0). Les valeurs de TIO obtenues sont présentées sur la Figure V-2.

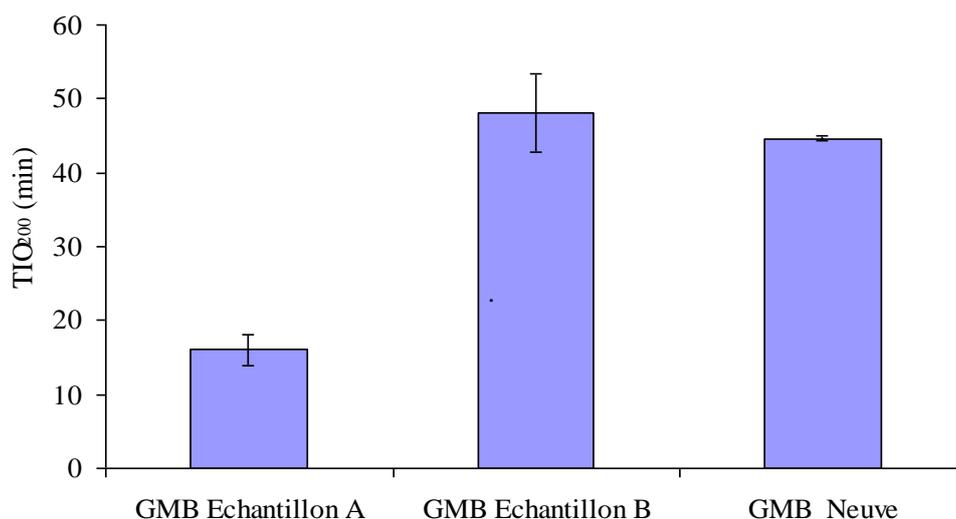


Figure V-2 : Mesure des TIO des échantillons de GMB neuve et vieilles 17 ans dans la partie supérieure (GMB A) et au fond (GMB B) d'un bassin de stockage d'eau

D'après ces valeurs, on constate que la GMB A vieillie présente un TIO inférieur à celui de la GMB neuve alors que celui de la GMB B est légèrement supérieur. La faible valeur de TIO de la GMB neuve (44,7 minutes) est certainement liée aux conditions d'entreposage de celle-ci qui ont entraîné son oxydation. En effet, lorsque l'on compare cette valeur à celles largement présentes dans la littérature (Tableau V-1), on constate qu'elle est inférieure de plus de la moitié.

Tableau V-1: Valeurs des TIO mesurés par AED à 200°C selon la norme ASTM D3895 de GMB neuves dans notre étude et précédemment dans la littérature

Références	Epaisseur GMB (mm)	TIO GMB Neuve
Notre étude	2,5	44,7 ± 0,5
Hsuan & Guan, (1997)	1,5	122 ± 7
		129 ± 1
		156 ± 5
		126 ± 7
		144 ± 9
Sangam & Rowe, (2002)	2	133 ± 3,7%
Rowe & Rimal, (2008)	1,5	135 ± 3,3%
Rowe & Islam, (2009)	1,5	135
		135
	2	174
	2,5	133
		150
		136
Rowe et al., (2009)	2	133 ± 3,7%
Rowe et al., (2010)	1,5	135 ± 2,2%
	2	150 ± 1,2%
	2,5	136 ± 0,4%

Si l'on considère la valeur moyenne issue de la littérature pour la GMB neuve ($141,5 \pm 8,5$ minutes), on constate alors que les valeurs de TIO des deux GMB A et B vieilles 17 ans sur site mettent en évidence une perte de stabilisants. Lorsque l'on compare ensuite les deux GMB vieilles, il est intéressant de constater que les valeurs de TIO sont plus faibles (16 minutes contre 48,1 minutes) pour l'échantillon A exposé aux UV que pour celui situé en fond de bassin et recouvert d'eau. Ces résultats confirment les conclusions exposées par Rowe et al. (1998), d'après lesquels la perte des stabilisants est moins importante lorsque la GMB est recouverte d'un lixiviat de lagon que lorsqu'elle est exposée voire partiellement exposée aux UV.

I.2 Oxydation du PE : mesure de spectroscopie IRTF-ATR

Afin de déterminer les modifications chimiques induites par le vieillissement dans un bassin de stockage d'eau, des analyses par IRTF en mode ATR ont été réalisées à la surface

des deux GMB. Sur les spectres infrarouges de la face exposée aux UV de l'échantillon A (Figure V-3) et de la face au contact de l'eau de l'échantillon B (Figure V-3), en plus des bandes d'absorption caractéristiques des fonctions CH₂ du polyéthylène (2915-2848-1462-1462-720 cm⁻¹) on note la présence de bandes d'absorption à :

- 1730 cm⁻¹, caractéristique des fonctions carbonyles ;
- 1030, 1635 et 3297 cm⁻¹, qui peuvent être attribuées à des polysaccharides et du matériel protéique qui constituent le biofilm formé à la surface de la GMB (Bonhomme et al., 2003 ; Koutny et al., 2006).

Les différences d'intensités entre les spectres sont dues à une inhomogénéité de l'épaisseur du biofilm.

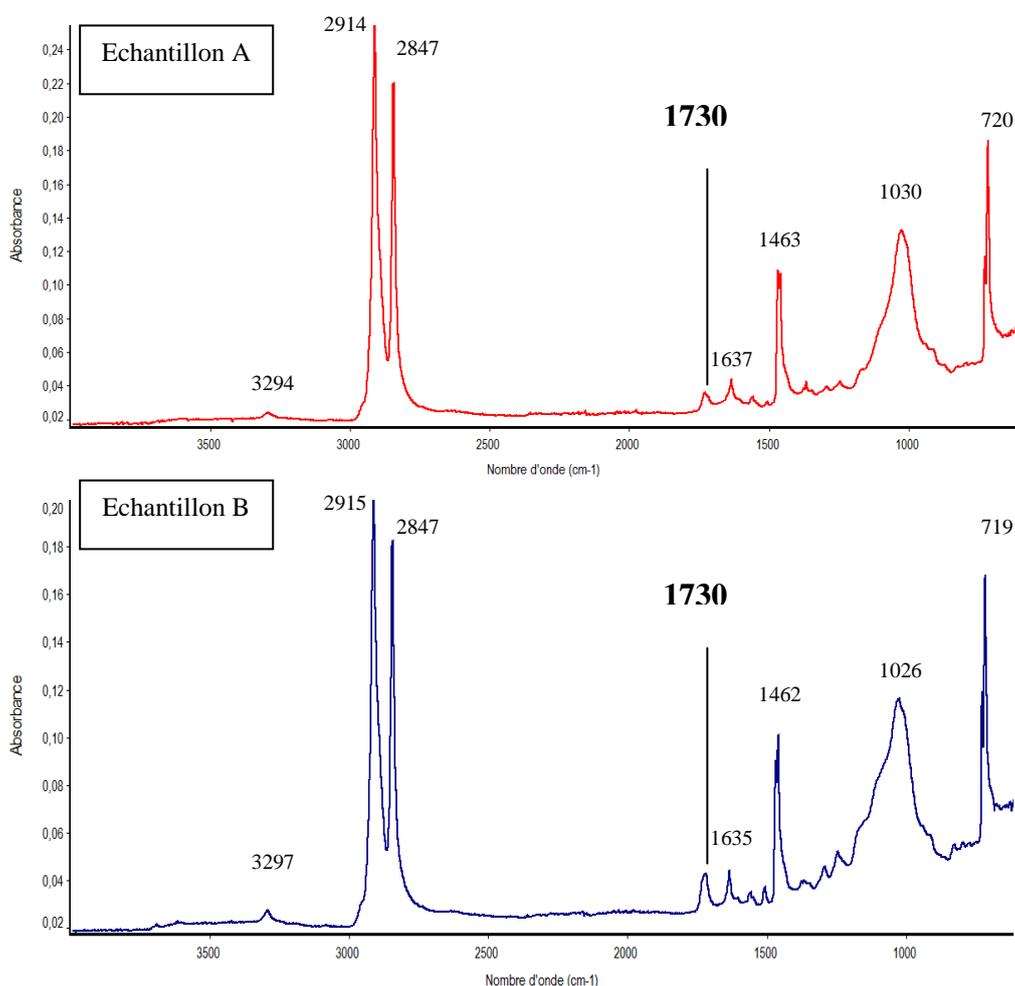


Figure V-3: Spectres IRTF-ATR des échantillons de GMB A (en partie supérieure du bassin, exposée aux UV) et B (en partie inférieure du bassin, exposée à l'eau)

Par la présence de la bande d'absorption à 1730 cm⁻¹, les analyses infrarouges mettent en évidence que les parties de la GMB présentes en surface tout comme celles immergées dans l'eau ont subi des phénomènes d'oxydation. Toutefois l'utilisation du mode ATR permet seulement de mettre en évidence une oxydation à la surface des GMB, une quantification de

ce phénomène par cette technique est impossible. En effet, la profondeur analysée par cette technique est trop faible pour juger de l'impact de l'oxydation.

Après avoir mis en évidence une oxydation en surface de la GMB exposée aux UV et de celle vieillie en fond du bassin, par la présence de composés carbonylés, nous avons cherché à évaluer l'effet du vieillissement à l'échelle microstructurale. Pour cela, nous avons suivi l'évolution du taux de cristallinité du polymère induite par ce phénomène oxydatif.

II. Détermination des modifications microstructurales : évolution du taux de cristallinité

L'objectif de ce deuxième paragraphe est d'étudier l'impact du vieillissement naturel à l'échelle microstructurale de la GMB. Pour cela, des mesures de taux de cristallinité réalisées par AED ont été effectuées sur les échantillons de GMB vieilles puis comparées à celles de l'état initial. Comme nous l'avons précédemment expliqué au chapitre IV, la thermo-oxydation du PE est à l'origine d'une augmentation du taux de cristallinité liée à un phénomène de recuit et de chimicristallisation des chaînes de polymère. En surface, la GMB s'oxyde selon les mécanismes de photo-oxydation alors qu'en fond de bassin la GMB subit les phénomènes de thermo-oxydation. Dans les deux cas, l'oxydation se traduit par une augmentation du taux de cristallinité, soit par chimicristallisation mais également par recuit.

En fond de bassin, l'échantillon de GMB B n'étant pas exposé aux UV, il peut uniquement avoir subi un phénomène de thermo-oxydation, alors que l'exposition aux UV de l'échantillon de GMB A, peut avoir entraîné un phénomène dit de photo-oxydation dont les conséquences vont également être une augmentation du taux de cristallinité, soit par chimicristallisation mais également par recuit. Toutefois le recuit resterait secondaire d'après Tireau (2011).

D'après les résultats de l'analyse thermique présentés sur la Figure V-4, on constate que le taux de cristallinité de la GMB A est inférieur à celui de la GMB B. Une des raisons est expliquée par ce même auteur. En effet, il met également en évidence que dans le cas de la thermo-oxydation du PE pur à 100°C dans l'air, des taux de cristallinité supérieurs à 70% ont été relevés, tandis que dans le cas du vieillissement photochimique, il ne semble pas dépasser 63%. Il explique cette différence par la présence de ramifications générées lors de la photooxydation du PE qui pourraient gêner la cristallisation secondaire.

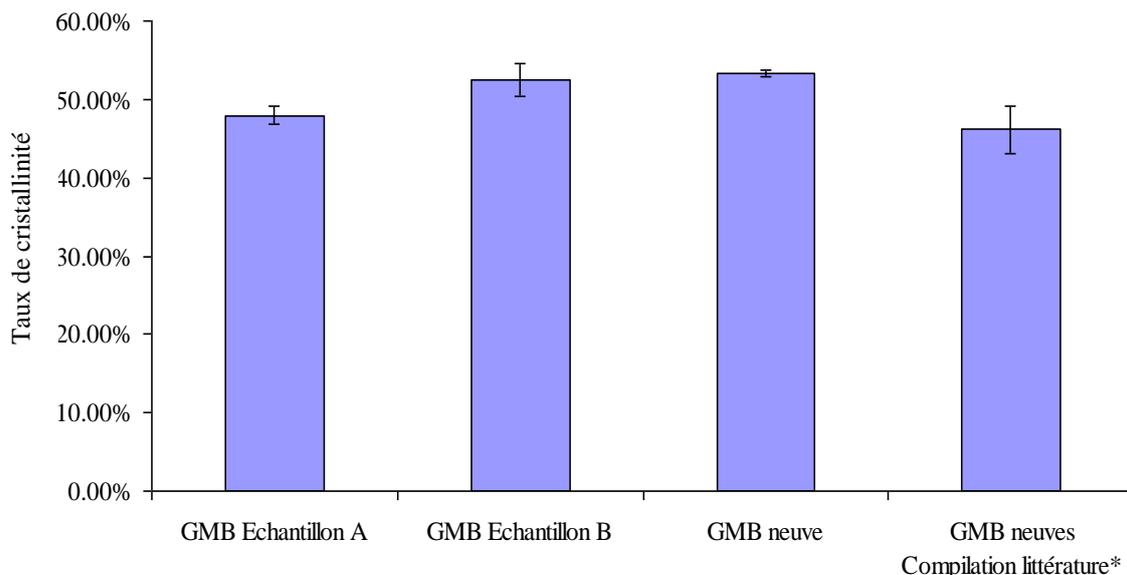


Figure V-4 : Taux de cristallinité des échantillons de GMB vieillis (Echantillon A et B), de la GMB neuve et données concernant des GMB neuves présentes dans la littérature

Les résultats de la Figure V-4 montrent que les valeurs des taux de cristallinité de la GMB vieillie et neuve sont comprises entre 47% et 55%. Comme nous l'avons précédemment vu dans le cas du TIO, le taux de cristallinité élevé de la GMB neuve, comparé à celui des échantillons vieillis en surface et au fond du bassin peut être attribué à une oxydation pendant les 17 ans d'entreposage. La comparaison avec les valeurs issues de littérature permet de valider notre hypothèse d'oxydation de la GMB stockée. En effet, on constate que la valeur moyenne du taux de cristallinité des GMB neuves dans la littérature est de $46,1 \pm 3$ % contre $53,3 \pm 0,3$ % dans le cas de la GMB entreposée 17 ans.

Si l'on s'intéresse maintenant au vieillissement sur site, on constate que le taux de cristallinité a augmenté de 3,9% pour l'échantillon exposé aux UV et de 13,8% pour l'échantillon immergé, par rapport aux données présentes dans la littérature. Aux vues des résultats présentés dans le chapitre IV concernant l'augmentation du taux de cristallinité lors du phénomène de recuit et de thermo-oxydation du PE, l'augmentation observée ici semble traduire la présence de ces deux phénomènes, sans doute plus avancés pour l'échantillon présent en fond de site.

D'après la droite de la Figure IV-30 obtenue au Chapitre IV correspondant à la corrélation entre le taux de cristallinité et la concentration en carbonyles du PE au cours de sa thermo-oxydation, nous avons ainsi estimé la concentration en carbonyles présente dans les deux échantillons de GMB. Elle serait nulle pour l'échantillon A et de $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ pour l'échantillon B.

III. Détermination des modifications macroscopiques : évolution des propriétés mécaniques

Dans cette dernière partie, nous avons analysé les propriétés mécaniques des échantillons de GMB vieillis par des essais de traction uniaxiale. Lors de cette étude nous nous sommes intéressés à la déformation et à la contrainte à la rupture. Ne disposant pas d'une quantité suffisante d'échantillons de GMB neuve stockée 17 ans pour effectuer les essais de traction, nous n'avons pu caractériser cette dernière à l'échelle macroscopique. Tout en ayant conscience des divergences, nous avons alors décidé de comparer les échantillons de GMB vieillis sur site à la GMB neuve étudiée au chapitre IV.

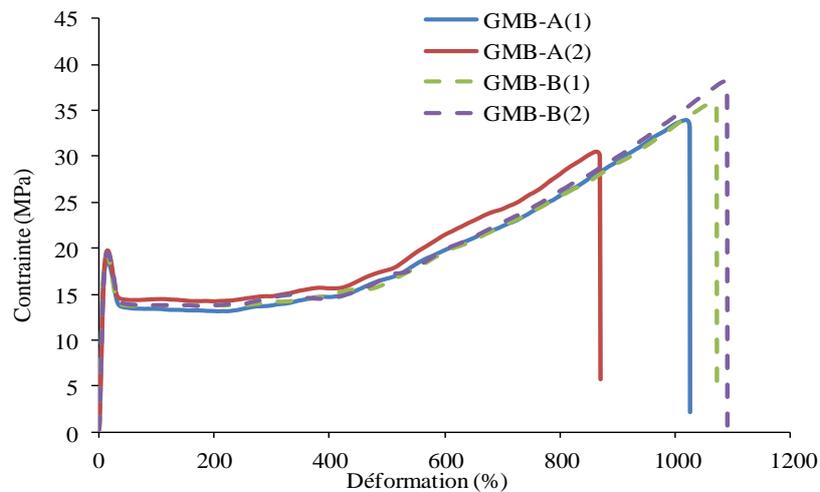


Figure V-5 : Courbes de contrainte/déformation d'échantillons de GMB en bordure du bassin, exposés aux UV (A) et d'échantillons en fond de bassin (B) après 17 ans de vieillissement sur site

Les résultats sont regroupés dans le Tableau V-2 suivant :

Tableau V-2 : Caractéristiques mécaniques des échantillons de GMB en bordure du bassin exposés aux UV (A) et des échantillons en fond de bassin (B) après 17 ans de vieillissement sur site

	Echantillon	Allongements à la rupture (%)	Contraintes de traction à la rupture (MPa)
Echantillon A exposé aux UV	1	864	34,1
	2	1008	30,07
Echantillon B en fond de bassin	1	1069	35,7
	2	1085	38,0
GMB neuve étudiée au Chapitre IV		1270 ± 110	40,7 ± 2,7
Compilation données de la littérature*		899 ± 109	72.4 ± 8,7

*Rowe et al., (2010)

Sangam & Rowe, (2002)

Rowe et al., (2009)

Rowe & Islam, (2009)

Les résultats obtenus révèlent des allongements à la rupture légèrement inférieurs pour les GMB vieilles sur site par rapport à ceux de la GMB neuve étudiée au chapitre IV. De plus, il apparaît que selon la localisation sur site de la géomembrane, les réductions de l'allongement à la rupture sont variables :

- D'environ 26% pour la GMB située en partie supérieure de l'ouvrage (échantillon A)
- D'environ 15% pour la GMB située en fond de l'ouvrage (échantillon B)

Toutefois, tous les échantillons analysés présentent un comportement de type ductile c'est-à-dire que le matériau se déforme plastiquement avant rupture. Dans ce dernier cas, les chaînes macromoléculaires glissent les unes par rapport aux autres et de ce fait, le matériau peut s'accommoder à une déformation en s'étirant avant rupture.

IV. Conclusions

Au vu de l'ensemble des résultats, nous avons pu constater à partir d'une approche multi-échelle et multi-technique que le vieillissement de GMB en parties supérieure et inférieure de bassin de stockage d'eau durant 17 ans a provoqué :

- Une perte en stabilisants ;

- Une oxydation en surface des échantillons mise en évidence par la présence de composés carbonylés ;
- Une oxydation sur l'ensemble de l'épaisseur des GMB constatée par l'augmentation du taux de cristallinité.

Toutefois, une distinction est à effectuer entre l'échantillon exposé aux UV et celui situé au fond du bassin. La localisation de l'échantillon n'entraîne pas le même degré d'avancement de vieillissement. Ainsi, à l'échelle moléculaire, la perte en stabilisants dans le cas de la GMB exposée aux UV, de nature chimique par réaction avec les produits de photo-oxydation ou physique par une évaporation dans l'air et/ou une extraction par l'eau de pluie, est trois fois plus importante que pour la GMB présente en fond de bassin. La perte importante des stabilisants des deux GMB permettrait l'amorçage de la photo-oxydation du PE de la GMB exposée aux UV et de la thermo-oxydation de la GMB en fond de bassin. En revanche, contrairement aux résultats obtenus par les TIO, en surface des échantillons, la thermo-oxydation de la GMB vieillie en fond semblerait plus avancée que la photo-oxydation de la GMB en partie supérieure du bassin. Ces phénomènes d'oxydation couplés au phénomène de recuit seraient responsables de l'augmentation du taux de cristallinité du PE des GMB sur l'ensemble de l'épaisseur des échantillons, de façon plus marquée pour celle en fond du bassin.

Malgré les traces de vieillissement par oxydation des deux GMB mises en évidences aux échelles moléculaires et microstructurales, aucune variation majeure des propriétés mécaniques n'a été constatée après 17 ans de service.

V. Références bibliographiques

ASTM D3895, Standard test method for oxidative-induction time of polyolefin geosynthetics by differential scanning calorimetry, Vol.08.02

Bonhomme S., Cuer A., Delort A-M., Lemaire J., Sancelme M., Scott G. (2003), Environmental biodegradation of polyethylene, Polymer Degradation and Stability, Vol. 81, 441-452

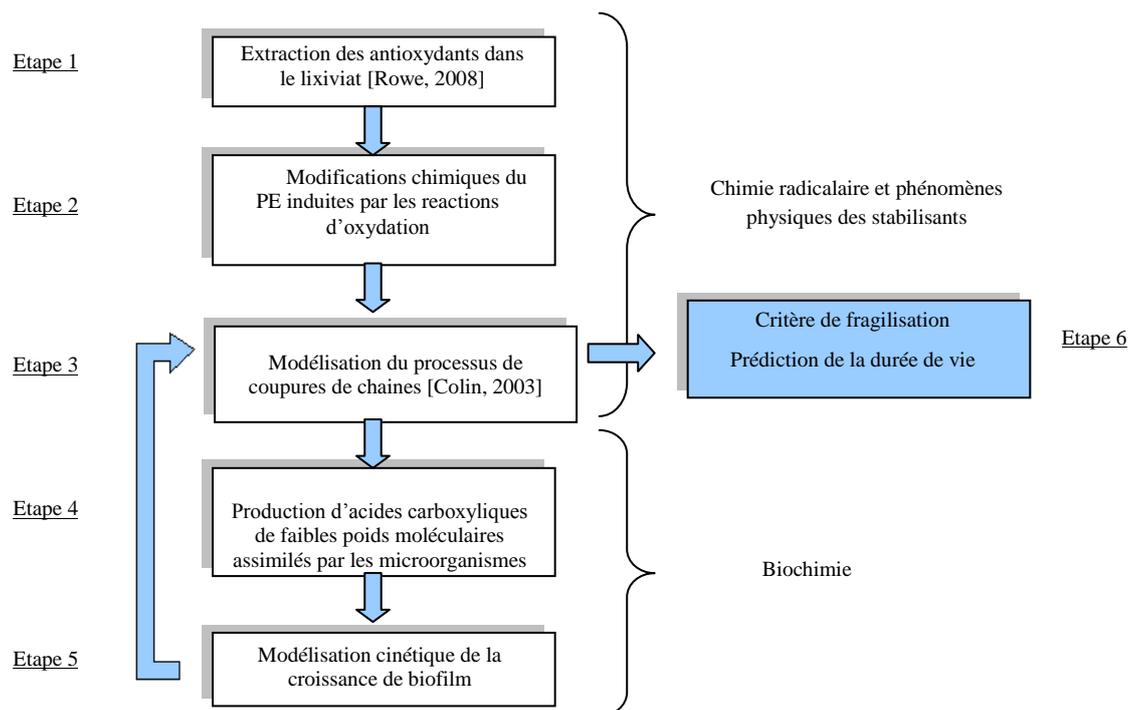
Hsuan Y.G. & Guan Z. (1997), Evaluation of the oxidation behaviour of polyethylene geomembranes using oxidative induction time tests, Oxidative behavior of materials by thermal analytical techniques, ASTM STP 1326, Riga A.T. and Patterson G.H., Eds., American Society for Testing and Materials

Koutny M., Sancelme M., Dabin C., Pichon C., Delort A.M., Lemaire J. (2006), Acquired biodegradability of polyethylenes containing pro-oxidant additives. Polymer Degradation and Stability, 91, 1495-1503

- Rowe R.K., Hsuan Y.G., Lake C.B., Sangam P., Usher S.(1998), Evaluation of a composite (geomembrane/clay) liner for a lagoon after 14 years of use, Sixth International Conference on Geosynthetics, 25-29 Mars, Atlanta, Georgia, USA
- Rowe R. K. & Rimal S. (2008), Depletion of antioxidants from an HDPE geomembrane in a composite liner. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, 134(1), 68–78.
- Rowe R.K., Rimal S., Sangam H. (2009), Ageing of HDPE geomembrane exposed to air, water and leachate at different temperatures, *Geotextiles and Geomembranes* , vol.27, 137-151
- Rowe R.K & Islam M.Z. (2009), Impact of landfill liner time-temperature history on the service life of HDPE geomembranes, *Waste Management*, Vol.29, 2689-2699
- Rowe R. K., Islam M.Z., Hsuan Y.G. (2010), Effects of thickness on the aging of HDPE geomembranes. *ASCE J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, 136(2), 299–309.
- Sangam H. P. & Rowe R. K. (2002), Effects of exposure conditions on the depletion of antioxidants from high-density polyethylene (HDPE) geomembranes. *Can. Geotech. J.*, 39, 1221–1230.
- Tireau J. (2011), Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans, PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, Paris

Conclusion générale & perspectives

Dans la problématique du développement durable et de la protection de l'environnement, les géomembranes en PEHD utilisées comme système d'étanchéité dans les fonds d'ISDND, sont vouées à assurer leur fonction pendant des durées très longues (au moins 100 ans). Face au faible recul expérimental, une meilleure connaissance de la durabilité de ces matériaux est devenue indispensable. Il est donc nécessaire de disposer d'outils fiables, non empiriques, permettant de prédire leur durée de vie. C'est l'objectif de ces travaux de thèse, qui ont été réalisés au sein de trois laboratoires spécialisés dans cette problématique : l'Ifsttar, le PIMM et Irstea. Pour y parvenir, nous avons tenté de déterminer les mécanismes impliqués dans les différentes étapes de vieillissement de la GMB présentées sur le schéma mécanistique ci-dessous, qui conduisent à sa dégradation. Les paramètres associés aux différents mécanismes ont permis d'implémenter un modèle cinétique non empirique qui étudie et quantifie simultanément le vieillissement chimique et biologique subi par le polyéthylène de la GMB.



Dans une première partie nous nous sommes intéressés aux mécanismes impliqués dans la première étape du vieillissement de la géomembrane, qui correspond au départ des antioxydants vers le lixiviat d'ISDND. L'influence des paramètres physico-chimiques et biologiques du lixiviat sur le PE a été caractérisée à partir d'échantillons de films et de GMB, vieillis de façon accélérée au contact de lixiviat d'ISDND, de lixiviats synthétiques et d'eau distillée. Deux films de PE ont été considérés, le PE_{0,3} stabilisé par de l'Irganox 1010 et le PE_{GMB} stabilisé par de l'Irganox 1330 et de l'Irgafos 168. Cette étude a permis d'identifier

plusieurs paramètres clés qui influencent la perte des stabilisants de la GMB dont le premier est lié à la composition chimique du lixiviat. Nous avons constaté que la perte des AO des films et de la GMB en PE est fortement accélérée par la présence d'un tensio-actif. Ce dernier, couramment présent dans les lixiviats d'ISDND est un composé chimique qui résulte principalement de l'élimination des détergents présents dans le flux de déchets. La température a également été identifiée comme étant un accélérateur de la perte des stabilisants de la GMB, tant d'un point de vue de la consommation chimique que de l'extraction physique. Cependant, aucune influence de l'épaisseur de l'échantillon (film ou GMB en PE) n'a été observée sur la cinétique de perte des AO, ces derniers présentant un coefficient de diffusion suffisamment élevé par rapport à la constante d'extraction. Autrement dit, nos résultats ont mis en évidence que la vitesse d'extraction de la GMB est essentiellement contrôlée par la cinétique d'extraction. De plus, la variation de la concentration en microorganismes présente dans le lixiviat n'engendre pas de modifications de la cinétique de perte des stabilisants, seuls les paramètres chimiques du lixiviat doivent donc être considérés pour modéliser l'évolution de la concentration en stabilisants dans la GMB.

La détermination des constantes cinétiques associées aux mécanismes impliqués dans la perte des stabilisants a conduit à la simulation de la quantité en stabilisants présents dans la GMB en fonction de son temps de vieillissement dans le lixiviat à 85°C. Celle-ci a confirmé l'absence de gradient de stabilisant dans l'épaisseur de la GMB.

Dans la suite de cette étude, nous nous sommes intéressés aux mécanismes impliqués dans la seconde étape de vieillissement qui correspond à la thermo-oxydation dont la conséquence est la fragilisation de la GMB. En effet, en fonds d'ISDND, les GMB subissent des contraintes thermiques générées par la dégradation du massif de déchets et bien que les quantités en oxygène soient faibles, elles ne doivent cependant pas être négligées. Après un temps d'induction de 30 jours, les premières traces d'oxydation mises en évidence par la présence de composés carbonylés et une augmentation du taux de cristallinité apparaissent pour le PE vieilli à 85°C dans le lixiviat. Cependant, aucune conséquence majeure sur les propriétés mécaniques en traction n'a été enregistrée.

Nous avons ensuite montré que les produits carbonylés de faibles poids moléculaires générés par l'oxydation du PE sont extraits dans le lixiviat. Parmi ces composés carbonylés, deux tiers correspondent à des acides carboxyliques. Par le suivi de la concentration résiduelle en carbonyles du PE, la cinétique d'extraction dans le lixiviat a été déterminée. En parallèle, nous avons montré que la croissance d'un biofilm à la surface du PE est accélérée par l'état d'oxydation du polymère, d'une part par l'augmentation du caractère hydrophile du polymère et d'autre part grâce à l'assimilation par les microorganismes des courtes chaînes de PE carboxylées extraites dans le lixiviat. Bien que la formation d'un biofilm n'implique pas nécessairement la biodégradation du PE, le métabolisme des microorganismes présents dans celui-ci est plus important que lorsqu'ils se trouvent à l'état planctonique.

Une analyse selon une approche multi-échelle et par différentes techniques de caractérisation a conduit à la détermination d'un critère de fin de vie pertinent pour évaluer la durée de vie de la GMB. Les résultats obtenus ont permis de conclure à une fragilisation par oxydation induite par les coupures de chaînes du polymère, dont la conséquence est la chute de la masse moléculaire du PE. Cette dernière considérée comme critère de fin de vie devient critique dans le cas du PE de la GMB en dessous d'une valeur de 100 kg.mol^{-1} , ce qui équivaut à l'échelle moléculaire à une concentration en composés carbonylés de l'ordre de $0,08 \text{ mol.kg}^{-1}$.

Dans une dernière partie, la même approche multi-échelle a été utilisée pour évaluer le vieillissement sur site de GMB en PE vieilles 17 ans en fonds et bordures d'un bassin de stockage d'eau. Au vu de l'ensemble des résultats, nous avons constaté une perte des stabilisants, une oxydation en surface mise en évidence par la présence de composés carbonylés et une oxydation sur l'ensemble de l'épaisseur des échantillons constatée par une augmentation du taux de cristallinité. Toutefois, le degré de vieillissement déterminé n'est pas le même selon la localisation de l'échantillon. La GMB exposée aux UV a subi une perte en stabilisants trois fois plus importante que celle enfouie. En revanche, d'après les mesures de quantité en carbonyles et du taux de cristallinité, la thermo-oxydation de la GMB enfouie semblerait plus avancée que la GMB située en partie supérieure du bassin. Malgré des traces d'oxydations avérées aux échelles moléculaires et microstructurales, les propriétés en traction ne montrent pas la fragilisation des matériaux.

En définitive, ce travail a permis de fournir des indicateurs de durabilité fiables utilisés pour alimenter un modèle de prédiction de durée de vie et de contribuer à améliorer la compréhension des mécanismes de dégradation des GMB en PE situées en fonds d'ISDND. Il reste encore cependant des points à approfondir pour maîtriser parfaitement tous les aspects de la prédiction de la durée de vie. Les GMB sont utilisées en tant que système d'étanchéité pour assurer la protection des sols et eaux souterraines contre la pollution des lixiviats. Dans cet objectif, une étude a été lancée dans le cadre du projet de recherche DURAGEOS pour évaluer l'influence de l'état d'oxydation du PE de la GMB sur les propriétés de transports de certaines substances contenues dans le lixiviat.

D'autre part, les soudures des GMB constituent des zones de fragilisation importantes du matériau. Des essais complémentaires de vieillissement sur des soudures de GMB seraient donc nécessaires pour prévoir leur durée de vie.

Enfin, il serait également intéressant de faire vieillir des films de PE de GMB dans différents états d'oxydation, sous contraintes chimiques (lixiviat), physique (température) et mécaniques (déformation constante) afin d'évaluer l'état d'oxydation critique du polymère qui entraîne sa fissuration sous contrainte. Le modèle de prédiction réalisé ici permet d'obtenir un gradient des produits d'oxydation selon l'épaisseur de la GMB, à cela il serait

pertinent d'ajouter un gradient d'apparition des premières fissures. Ce dernier serait basé sur le principe selon lequel la première étape d'oxydation en surface de la GMB générerait l'amorçage de fissures avant qu'elles ne se propagent au cœur du matériau.

Annexe I

Fiche technique du PE_{GMB}

Sheet and Membrane

Polyethylene Resin

Melt Index:	0.85
Density:	0.932

DOWLEX[®] 2342M Polyethylene Resin is a high density ethylene/octene copolymer resin. It has a unique molecular structure with a linear polyethylene backbone and controlled octene side branches, which provides a combination of flexibility with very high toughness and stress crack resistance. A specified carbon black masterbatch is incorporated into the DOWLEX 2342M Polyethylene Resin

during extrusion to arrive at a fully stabilised, homogeneous black sheet with excellent weldability. Sheetting thus produced meets the requirements of the Guidelines and Directives controlling general water barrier membranes such as the North Rhine Westfalia Guidelines or "Guideline for Plastic Membranes in Landfill sites" issued 7/92 from B.A.M. Berlin.

Processability:
Typical extrusion temperature

range for DOWLEX 2342M Polyethylene Resin is 190 to 230 °C. The resin contains processing stabilisers compatible with those in the Masterbatch added to guarantee short and long term processing, thermal and environmental stability including metal deactivators.

Applications:

- Heavy sheeting.
- General water barrier membranes.

Physical Properties ⁽¹⁾	Unit	Test Method	Values
Melt Index, 190 °C/2.16 kg	g/10 min	ISO 1133	0.85
Melt Index, 190 °C/5 kg	g/10 min	ISO 1133	2.6
Density	g/cm ³	ISO 1183	0.932
Vicat Softening Point	°C	ISO 306 (Method A/120)	117
OIT at 210 °C	min	DIN EN 728	>30
Mechanical Properties ^(1,2)	Unit	Test Method	Values
Hardness, Shore D		ISO 868	55
Tensile Yield ⁽³⁾	MPa	ISO 527	16
Tensile Yield Elongation ⁽³⁾	%	ISO 527	14
Ultimate Tensile ⁽³⁾	MPa	ISO 527	>30
Ultimate Elongation ⁽³⁾	%	ISO 527	>800
Flexural Modulus, 2% Secant	MPa	ISO 178	550
Izod Impact	kJ/m ²	ISO 180	no break
	kJ/m ²	ISO 180	65
ESCR, 10% AntaroX	h	ASTM D-1693 Cond. A (50 °C)	>15000
Sheet Properties ^(1,4)	Unit	Test Method	Values
Density	g/cm ³	ISO 1183	0.944
Tensile Yield	MPa	ISO 527	18
Tensile Yield Elongation	%	ISO 527	12
Ultimate Tensile	MPa	ISO 527	>30
Ultimate Elongation	%	ISO 527	>800
Tear Resistance (Force)	N	DIN 53366	>750
Puncture Resistance (Force)	N	DIN 54307	>7500

(1) Typical values; not to be construed as specification limits.

(2) Compression moulded samples (2 mm thick).

(3) Crosshead speed 50 mm/min for tensile test. Data are valid for MD and CD direction.

(4) Black: 2.5 mm thick sheet extruded from DOWLEX 2342M Polyethylene resin with a specified masterbatch conforming to DIN 16776 as: "PE, EACK 35T022 or D005". Carbon black content, %: 2.0-2.2.

-See "Handling Considerations" attached

™Trademark of The Dow Chemical Company

©Dow Plastics is a business group of The Dow Chemical Company and its subsidiaries.

Published 04/00
CH 254-081-E-0400

Annexe II

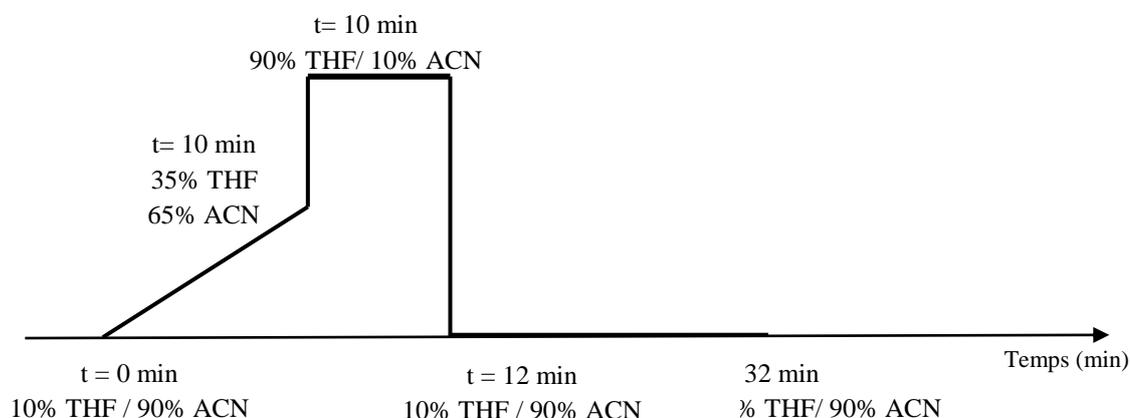
Analyses chromatographie liquide à polarité de phase inverse

Conditions d'analyse :

Les analyses de CLHP ont été réalisées grâce à un système chromatographique équipé d'une colonne INTERCHIM IN5OD2-15F de 4,6 mm de diamètre interne et 15 cm de longueur, remplie d'un gel de silice Inertsil C18 avec des particules de 5 μm de diamètre, d'une pompe type WATERS 600, d'un injecteur automatique type WATERS 2707 et d'un système de détection composé d'un spectromètre UV WATERS 486 à une longueur d'onde de 270 nm. Pour chaque analyse, 10 μL de solution ont été injectées sous un flux d'éluant de 1 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Avant analyse, les échantillons ont préalablement été filtrés sur des filtres WHATMAN en PTFE (Polytetrafluoroéthylène) de porosité 0,45 μm .

Le temps mort a été déterminé à 2 min. par l'injection d'acétone qui est un composé non retenu par la phase stationnaire.

Après optimisation, nous avons réalisé les analyses en utilisant un mélange binaire Acétonitrile/THF selon le gradient suivant (Annexe II-1) :

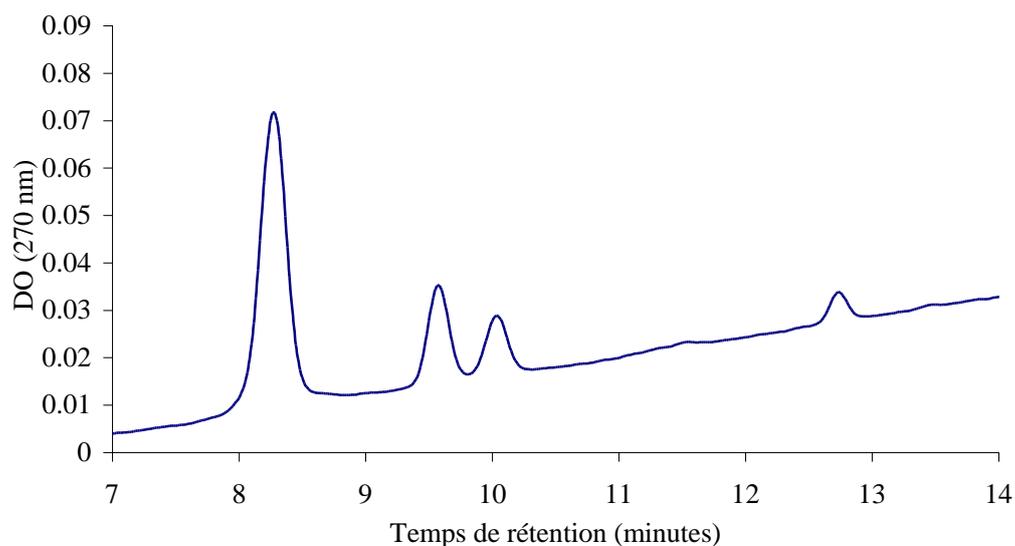


Annexe II-1: Gradient d'élution Acétonitrile/THF utilisé en chromatographie haute performance (CLHP) en phase inverse

La concentration en THF est augmentée entre le temps d'injection et 10 minutes avec une pente calculée à l'aide de la formule :

$$Pente = \frac{5}{\text{temps mort}} = \frac{5}{2} = 2,5\% \cdot \text{min}^{-1}$$

Résultats :



Annexe II-2 : Chromatogrammes des AO extraits du PE_{GMB} obtenu par HPLC en polarité à phase inverse

Annexe II-3 : Temps de rétention des AO extraits du PE_{GMB} et des AO purs commerciaux (Irganox 1330 et Irgafos 168) analysés par HPLC

Antioxydant	Temps de rétention (min)
PE _{GMB}	8,3
	9,6
	10,1
	12,8
Irganox 1330	8,4
Irgafos 168	9,6
	12,9

Annexe III

Protocole de préparation des inocula

Matériel nécessaire :

- 54000 mL de lixiviats (fraichement prélevés)
- Centrifugeuse Sigma 4K15, rotor 12256 et adaptateurs pour Falcons 15 mL
- Centrifugeuse et adaptateurs pour Eppendorf 1,5 mL
- Spatule
- 214 falcons de 15mL et 200 eppendorf de 1,5mL
- Agitateur magnétique et barreau magnétique
- Bécher de 1L
- Pipettes de précisions (gamme 1-10mL et 100µL-1000µL)

Opérations à réaliser :

- Homogénéiser le lixiviat dans son bidon
- Remplir chacun des 6 flacons de 250 mL de la centrifugeuse avec 250 mL de lixiviat
- Equilibrer les flacons et leurs bouchons deux à deux à l'aide de la balance
- Introduire les flacons ainsi équilibrés l'un en face de l'autre dans le rotor de la centrifugeuse
- Centrifuger pendant 15 minutes à 9000 ou 13131 rpm, à 4°C
- Vider le surnageant puis remplir de nouveau les six flacons de 250 mL de lixiviat
- Equilibrer deux à deux, centrifuger

Renouveler l'opération jusqu'à l'obtention des culots de centrifugation de 54 litres de lixiviat

- Vider les surnageants

Au bout de 6 centrifugations (i.e 9000 mL de lixiviat) (arbitraire le choix du nombre)

- Réunir le gros des culots à l'aide d'une spatule dans un tube falcon à fond conique de 50 mL
- Rincer le reste des culots de centrifugation à l'aide de quelques millilitres de surnageant de centrifugation
- Utiliser une pipette pour transvaser le reste des culots de centrifugation dilués mis en solution dans le surnageant de centrifugation

- Bien rincer les flacons et réunir l'ensemble dans le tube Falcon
- Compléter le tube Falcon avec du surnageant de centrifugation de manière à minimiser le ciel gazeux (remplir le tube Falcon jusqu'à environ 40 mL)
- Fermer le tube Falcon et le placer à 4°C
- Recommencer les cycles de centrifugation

En fonction de la durée de l'opération (si plus d'une journée complète de centrifugation est nécessaire, le cas ici), au terme de la journée, les flacons avec les culots sont à nouveau remplis de lixiviat et équilibrés deux à deux. Ils sont ensuite placés pendant la nuit à 4°C. Le lendemain matin, les cycles de centrifugation sont repris. Tous les 9 litres, les culots sont réunis de la façon décrite précédemment jusqu'à atteindre le volume de lixiviat à centrifuger.

- L'ensemble des culots de centrifugation (dilués dans les falcons de 50 mL) est réuni dans un bécher
- Pour le nombre d'échantillons dont nous avons besoin : 190 : x 10 [Inoculum]_{initiale}
24 : x 10 [Inoculum]_{initiale}
200 : x 1 [Inoculum]_{initiale}

Donc 2140 mL pour : x 10 [Inoculum]_{initiale} et 200 mL pour x 1 [Inoculum]_{initiale} => au total 2340 mL, trop élevé comme volume à recentrifuger => dilution d'un facteur 1/2 => 1170 mL.

Dilution afin d'obtenir une solution homogène, les culots de 54 L de lixiviat centrifugés doivent finalement être dans 1170 mL de surnageant de lixiviat centrifugé

- 20 mL de surnageant de lixiviat centrifugé sont ajoutés pour compenser les pertes et erreurs réalisées lors de l'alicotage qui va suivre
- Un barreau magnétique est introduit et l'ensemble est mis sous agitation

L'agitation peut être suivie d'une agitation manuelle à l'aide d'une spatule pour éliminer les derniers regroupements de particules

- La totalité du volume est enfin alicotée en tubes Falcons et Eppendorf à fond coniques respectivement de 15 mL et 1,5 mL (214 Falcons et 200 Eppendorf). De la solution d'inoculum ainsi préparée sont prélevés à l'aide de deux micropipettes : 5 mL pour les inoculum 10 x concentrés et 0,5 mL pour les inoculum 1 x concentrés
- Centrifuger les tubes pendant 15 minutes à 9000 ou 13131 rpm à 4°C
- Vider le surnageant
- Laisser quelques minutes reposer tête en bas sur du papier absorbant
- Congeler et stocker à -20°C

RESUME : Les géomembranes (GMB) en polyéthylène haute densité (PEHD) sont utilisées comme barrière d'étanchéité dans les installations de stockage de déchets non dangereux (ISDND). Malgré les bonnes propriétés initiales du PEHD, face aux agressions chimiques et biologiques d'un lixiviat de déchets et aux contraintes thermiques et mécaniques générées par le massif de déchets, sa durabilité reste une question ouverte. L'objectif de cette thèse est de contribuer au développement d'un modèle cinétique non empirique de prédiction de la durée de vie des GMB en PEHD, qui prend simultanément en compte les effets du vieillissement chimique et biologique. Pour cela, nous cherchons à déterminer d'une part les paramètres d'extraction des antioxydants constitutifs des GMB, première étape du vieillissement des GMB, et d'autre part les paramètres cinétiques de vieillissement oxydatif des PE, deuxième étape de vieillissement. Ceci nécessite de connaître et de comprendre les mécanismes physico-chimiques impliqués dans le vieillissement des PE dans les conditions particulières des ISDND. A partir d'une approche multi-échelle (macro-micro) et à l'aide de différentes techniques (IRTF, GPC HT, AED, essais de traction,...), nous évaluons l'impact du vieillissement accéléré sur la composition chimique, les structures macromoléculaire et cristalline ainsi que les propriétés d'usage des GMB et des films en PEHD. Cette étude a permis de déterminer un critère de fin de vie pertinent pour évaluer la durée de vie de la GMB : la fragilisation qui correspond à une masse molaire critique M'_c d'environ 100 kg.mol⁻¹. Enfin, dans une dernière partie, la même approche multi-échelle a été utilisée pour caractériser la dégradation de GMB vieilles 17 ans en bassin de stockage d'eau pour ainsi déterminer les mécanismes impliqués dans le vieillissement sur site.

Mots clés : Géomembrane, polyéthylène, lixiviat, durabilité, perte d'antioxydants, thermo-oxydation, biofilm, fragilisation.

ABSTRACT: High Density PolyEthylene (HDPE) geomembranes (GMB) are used as basal liners in municipal solid waste (MSW) landfills. In spite of the good initial properties of the HDPE, his durability remains poorly known face to the chemical and biological strains of the MSW landfill leachate and the thermal and mechanical strains generated by the solid waste. The objective of this thesis is to contribute to the development of a non-empirical kinetic model for predicting HDPE GMB life cycle, that simultaneously takes into accounts the chemical and biological aging effects. For this purpose, we seek to determine on the one hand the extraction process parameters of the antioxidants present in the GMB, first step of the GMB aging, and on the other hand the kinetic parameters of the PE thermo-oxidation, second step of the GMB aging. This requires knowing and understanding the physico-chemical mechanisms involved in the PE aging in the particular conditions of MSW landfills. By using a multi-scale methodology (macro-micro) and multi-technique approach (FTIR; GPC-HT, DSC, tensile tests, ...), we assess the impact of the accelerated aging on the chemical composition, on the macromolecular and crystalline structures and on the used properties of HDPE GMB and films. This study identified a relevant endlife criterion for assessing the GMB service lifetime: the embrittlement which corresponds to a critical molecular mass M'_c of about 100 kg.mol⁻¹. In the last part, the same type of multi-scale approach has been applied to characterize the degradation of HDPE GMB aged 17 years in water reservoir in order to determine the mechanisms involved in natural aging.

Keywords: Geomembrane, polyethylene, leachate, durability, antioxidant loss, thermal oxidation, biofilm, embrittlement.