

AVIS D'EXPERT

VERS UNE EVALUATION DE LA DURABILITE DES GEOMEMBRANES EN POLYETHYLENE HAUTE DENSITE (PEHD) DANS LES INSTALLATIONS DE STOCKAGE DE DECHETS NON DANGEREUX (ISDND)

Par Fabienne Farcas - Directeur de Recherches Responsable Analyses Physico-Chimiques
des matériaux organiques du génie civil pour IFSTTAR
et Nathalie Touze-Foltz – Responsable de Projets Scientifiques pour Irstea – Membre du Conseil
d'Administration du CFG (Comité Français des Géosynthétiques).



Dans le cadre de ses missions à Irstea, Nathalie travaille depuis 2010 sur le projet GEOINOV : Conception de Géotextiles hautes performances sous contraintes environnementales et depuis 2013 sur le projet IMAGES (Impacts des additifs des géomembranes sur l'environnement) après trois ans consacrés au projet DURAGEOS : durabilité des géosynthétiques en installations de stockage de déchets. En parallèle des recherches qu'elle mène sur les géosynthétiques à Irstea elle est responsable de la coordination des activités sur les géosynthétiques et de la coordination des activités sur la qualité environnementale dans l'institut.

Nathalie est Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, habilitée à diriger des recherches de l'université de Paris Est Marne-la-Vallée. Elle est également titulaire d'un diplôme d'ingénieur des Travaux Ruraux (ENGEES).



Dans le cadre des missions de l'Ifsttar, Fabienne travaille sur la caractérisation physico-chimique des matériaux organiques du génie civil (bitumes, géosynthétiques, peintures,..) et plus particulièrement dans l'étude de leur vieillissement. Elle est impliquée dans la problématique de la préservation de l'environnement et du développement durable notamment en coordonnant le projet DURAGEOS (2009-2013).

Fabienne est Docteur en Chimie Analytique de l'Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, Habilitée à diriger des recherches à l'université Paris VI.

PREAMBULE

L'utilisation des géomembranes (GMB) comme barrière d'étanchéité active dans les ISDND est aujourd'hui incontournable. La protection de l'environnement et le bien être des riverains, à court terme comme à long terme (les ISDND sont vouées à rester en place pendant plusieurs siècles), impose d'assurer l'étanchéité des ISDND, de suivre l'efficacité des barrières d'étanchéité (active et passive) et de prévenir toute contamination. Compte tenu de l'inaccessibilité des GMB enfouies en fond de casier, le seul recours

envisageable pour évaluer la limite de fonctionnalité des GMB est de prédire leur durée de vie. Malgré les nombreuses études menées jusqu'à ce jour, le problème de la détermination de la durabilité des GMB dans les ISDND n'est pas totalement résolu.

Leurs conditions d'utilisation exposent les GMB à des sollicitations particulières. Souvent en PEHD, elles sont en contact avec des lixiviats, liquides produits sous l'action conjuguée de l'eau et de la fermentation naturelle des déchets stockés, dont la composition chimique et biologique est complexe. Parallèlement aux possibles biodégradations, bien que les GMB ne soient pas soumises aux rayonnements UV du soleil, donc aux réactions de photo-oxydation, et soient le plus souvent en contact avec un milieu anaérobie, leur vieillissement par action conjuguée de la température et de l'oxygène (thermo-oxydation) ne doit pas être négligé. En effet, les PEHD peuvent s'oxyder, même dans des milieux confinés et appauvris en oxygène.

L'objectif de cet avis d'expert est de réaliser une synthèse des résultats les plus récents en matière de prédiction de la durée de vie des géomembranes en polyéthylène haute densité, utilisées en fond et flancs d'ISDND, à partir de la dernière étude en date, le projet DURAGEOS (2009-2013), financé par le programme incitatif C2D2 de la DRI du MEDDE, labellisé par les pôles de compétitivité ADVANCITY et AXELERA.

CONTEXTE DE L'UTILISATION DES GEOMEMBRANES DANS LES INSTALLATIONS DE STOCKAGE DE DECHETS

L'arrêté ministériel du 9 septembre 1997 modifié, impose la mise en place de barrières d'étanchéité en fond et en flancs de chaque casier dans les installations de stockage de déchets non dangereux. Les barrières d'étanchéité sont composées d'une barrière passive constituée de matériaux argileux et d'une barrière de sécurité active comportant une géomembrane et une couche drainante destinée à collecter les lixiviats. Si la réglementation impose également une période de suivi d'au moins 30 ans après la fermeture, qui est une garantie pour limiter les risques de pollution à court terme, le devenir à long terme de la fonction d'étanchéité de la barrière reste une question ouverte et récurrente.

Dans cet article, nous rappelons tout d'abord les mécanismes de vieillissement des GMB. Ensuite, après avoir rappelé les conditions d'utilisation des GMB en PEHD dans les ISDND, en considérant les différents paramètres de vieillissement possibles, nous proposons une méthode d'estimation de la durabilité des GMB dans les ISDND à partir d'un critère de fin de vie. Enfin, nous exposons les limites des modèles de prédiction parfois utilisés.

LES MECANISMES DE VIEILLISSEMENT DES GMB EN PEHD

Le vieillissement d'un matériau s'apparente à un phénomène d'évolution lente et irréversible de sa structure et/ou de sa composition sous l'effet de sa propre instabilité, des interactions avec l'environnement, des sollicitations mécaniques voire de tous ces effets combinés. Deux types de vieillissement affectent les polymères comme le PEHD : le vieillissement chimique pour lequel il y a des modifications de la structure chimique des molécules et le vieillissement physique (morphologique) pour lequel seule la géométrie du matériau est affectée. Dans la pratique, le vieillissement chimique se superpose au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent.

L'ajout d'antioxydants (AO) permet de limiter le vieillissement chimique induit par des réactions d'oxydation, toutefois leur efficacité dépend, en partie, de leur capacité à rester au sein de la GMB dans les conditions d'utilisation. Lorsque la quantité d'AO n'est plus suffisante pour protéger le polymère, les réactions d'oxydation débutent.

De nombreux chercheurs s'accordent à dire que l'oxydation par l'effet de la chaleur (thermo-oxydation) est le processus majeur de dégradation des PEHD. En considérant une propriété donnée du matériau, la dégradation oxydative peut être divisée en trois étapes (figure 1).

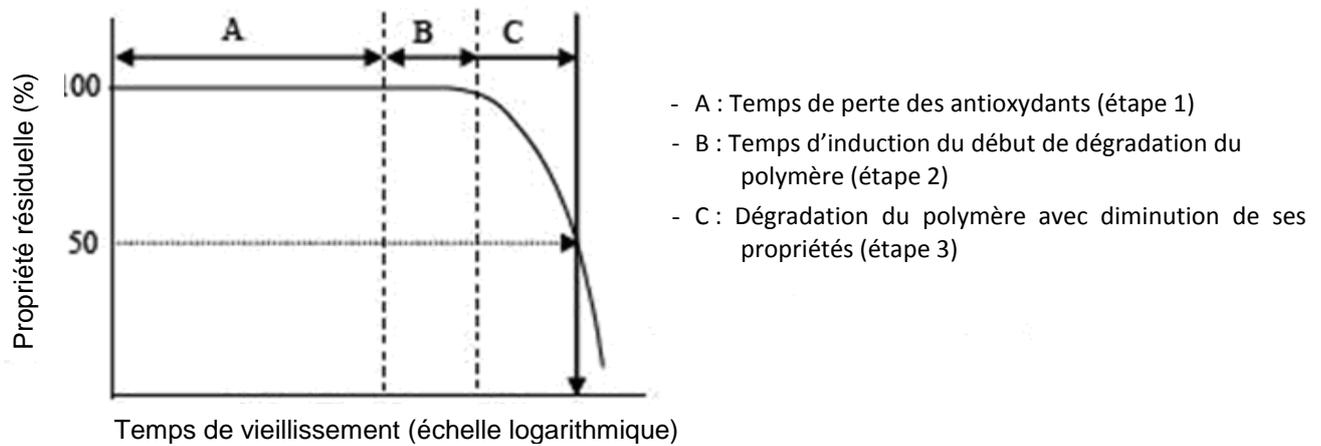


Figure 1 : Les trois étapes de vieillissement chimique impliquées dans la dégradation d'une géomembrane en PEHD (Rowe & Sangam, 2002)

La première étape (A) correspond à la perte des antioxydants par leur consommation lors des réactions chimiques et/ou leur perte physique par extraction ou volatilisation. La deuxième étape (B) correspond à la période d'induction à l'oxydation c'est-à-dire la période de résistance d'un matériau à la décomposition par oxydation. Enfin, la troisième étape (C) est caractérisée par d'importants changements des propriétés physiques et mécaniques de la géomembrane, qui peuvent éventuellement provoquer sa rupture. 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 1. En effet, ces limites peuvent varier en fonction de la propriété considérée (résistance à la fissuration sous contrainte, résistance en traction...).

Dans les alvéoles, une fois les AO extraits des GMB, dans le cas où une entrée d'air surviendrait dans l'ISDND et s'ajouterait à l'augmentation de la température, bien que souvent contesté, le vieillissement par thermo-oxydation des GMB devient alors probable. Toutefois si l'oxydation est à l'origine de la fragilisation du matériau, la perte des AO représente l'étape déterminante dans le processus de vieillissement des GMB.

1. VIEILLISSEMENT DE LA GMB PAR PERTE DES AO

Avec le temps, la quantité d'AO dans les GMB diminue par consommation chimique et par migration physique vers le milieu environnant. Certains auteurs ont montré que dans les milieux aqueux, la consommation chimique était très faible par rapport à la perte physique (Lundbäck et al., 2006 ; Sangam et Rowe, 2002).

La perte physique des AO est liée aux deux phénomènes élémentaires suivants :

- La diffusion du stabilisant du cœur de la GMB vers la surface ;
- L'extraction des AO présents à la surface du polymère vers le lixiviat (Hsuan et Koerner, 1998).

Les principaux paramètres susceptibles de gouverner les vitesses de perte des AO sont :

- Les micro-organismes qui pourraient consommer les molécules d'AO ;
- La composition chimique du milieu comme la présence de tensio-actifs ;
- Le pH qui, lorsqu'il est acide ou basique, accélère les réactions d'hydrolyse des AO contenant des fonctions esters (Irganox 1010 par exemple) et de type phosphites (Irgafos 168 par exemple) ; les alcools et les acides produits sont solubles dans l'eau donc plus facilement extraits de la matrice polymère ;
- La présence de métaux de transitions (Co, Mn, Cu, Pd et Fe) ;
- La structure chimique de l'AO qui selon sa taille et sa forme géométrique se déplace plus ou moins facilement dans la GMB ;
- La température qui favorise la mobilité des chaînes du polymère et des AO ;
- La concentration en oxygène.

2. DEGRADATION DU PEHD PAR OXYDATION

Les vieillissements par thermo-oxydation et photo-oxydation (oxydation par la lumière) représentent les principales sources de dégradation des PEHD. Les PEHD peuvent s'oxyder, même dans des milieux confinés et appauvris en oxygène. Ainsi Hsuan (2002) a montré qu'une teneur en oxygène voisine de 2 % suffit pour déclencher le processus d'oxydation.

Le mécanisme de dégradation oxydative des PE est complexe. Il implique un grand nombre de réactions chimiques successives, différentes selon qu'il s'agisse de thermo ou de photo-oxydation. Dans tous les cas l'oxydation des PE se traduit par une diminution de la masse molaire du polymère. Or en-deçà d'une masse molaire critique (M_c), le matériau devient fragile. Comme tout mécanisme qui implique des réactions chimiques, la vitesse d'oxydation dépend fortement de la température et les PEHD sont des polymères qui s'oxydent facilement même à des températures inférieures à 50°C (Richaud, 2006).

3. AUTRE MÉCANISME DE DÉGRADATION POTENTIEL DU PE

Parallèlement à l'oxydation, la biodégradation est une source potentielle de vieillissement. Elle résulte d'une dégradation générée par les enzymes des micro-organismes dans des conditions aérobies ou anaérobies qui entraînent un changement significatif dans la structure chimique du matériau. Des études montrent que certains microorganismes sont capables de dégrader des PEHD préoxydés voire vierges (Hadad et al., 2005 ; Sivan et al., 2006 ; Ali et al., 2008).

Un PEHD non oxydé est peu vulnérable en milieu anaérobie mais une fois oxydé son vieillissement est rapide et accéléré par les effets de la température et/ou des rayonnements UV. La présence de courtes chaînes moléculaires en fait également un matériau sensible à l'action des micro-organismes.

CONDITIONS D'UTILISATION DES PEHD EN ISDND

Dans les alvéoles d'ISDND, parallèlement aux sollicitations mécaniques, les géomembranes peuvent subir simultanément des phénomènes de dégradations provoquées par une augmentation de la température (en présence ou non d'oxygène) et de biodégradation, dus au contact permanent avec le lixiviat. Les lixiviats ont une composition chimique qui dépend de l'âge donc de la phase de dégradation du déchet.

Un lixiviat jeune, âgé de moins de 5 ans se situe dans les premières phases de dégradation (hydrolyse, acidogénèse). Il se caractérise par un pH acide qui peut parfois atteindre 4,5, une charge organique biodégradable élevée constituée principalement d'acides gras volatils (AGV) et d'une charge en métaux lourds élevée (jusqu'à 2 g.l⁻¹).

Un lixiviat âgé de 2 à 5 ans, dit intermédiaire, correspondrait à la mise en place des phases acétogènes, méthanogènes pendant lesquelles le pH augmente jusqu'à la neutralité. Sa charge organique diminue et sa biodégradabilité est assez faible.

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 d'acides 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.

Outre les différents composés caractéristiques des différentes phases de dégradation des déchets, les lixiviats contiennent des tensio-actifs qui proviennent notamment des détergents, des lessives et des savons présents dans le flux de déchets.

Dans les ISDND, la température a été mesurée et des valeurs voisines de 30°C à 40°C ont été relevées au niveau de la géomembrane.

Dans les bassins de stockage de lixiviats, les GMB sont souvent en contact avec des lixiviats aérobies. En fond d'alvéoles, dans les conditions normales de fonctionnement des ISDND, les GMB sont en milieu anaérobie. Toutefois, une entrée d'air accidentelle, ou une aération mettrait la GMB en contact d'un milieu un peu plus oxygéné et induirait une augmentation de température qui permettrait la mise en place d'une thermo-oxydation une fois les AO consommés.

EVALUATION DES RISQUES DE VIEILLISSEMENT DES GMB EN PEHD DANS LES ISND

Dans les bassins de stockage des lixiviats comme en fond d'alvéoles, les GMB sont en contact pendant plusieurs dizaines d'années avec les lixiviats. Ainsi certaines réactions chimiques, principalement de thermo-oxydation mais aussi biochimiques, deviennent des facteurs de vieillissement à ne pas négliger. Pour prédire la durée de vie des GMB il est impératif d'évaluer l'impact des différents facteurs de vieillissement précédemment abordés.

Les micro-organismes

Dans le cadre du projet DURAGEOS, l'immersion de films de PE pendant 90 jours dans différents milieux à 35°C n'a pas montré d'influence des microorganismes dans la perte des AO. Dans les mêmes conditions, l'immersion en conditions aérobie et anaérobie, de films de PE vierge n'a pas mis en évidence de biodégradation du polymère. En revanche un processus de biodégradation du polyéthylène préoxydé a été mis en évidence en conditions anaérobies. Ce processus est resté d'ampleur limitée. Il semble ne concerner que les produits d'oxydation générés lors de la phase de préoxydation et non les chaînes de PE directement.

La composition chimique du milieu

Un pH acide favorise les réactions d'hydrolyse. Ces réactions concernent uniquement les AO qui ont des fonctions hydrolysables comme les esters (cas de certains AO phénoliques). Le choix de la nature des AO a donc toute son importance.

Les essais d'immersion de films de PE de GMB et de GMB pendant 90 jours dans un lixiviat à 85°C auquel 5 ml.l⁻¹ d'un tensio-actif, l'Igepal CA 720[®], ont été ajoutés (quantité bien supérieure à celle retrouvée dans les lixiviats), montrent une augmentation de la vitesse d'extraction des AO pendant les 15 premiers jours d'incubation (Pons *et al.* 2013). Des durées d'immersion plus longues (40 mois) ont montré qu'une faible quantité de tensio-actif accélère l'extraction des AO d'une GMB (Rowe 2008).

La température

La température est un paramètre important dans les mécanismes d'extraction. Les immersions dans un lixiviat et dans de l'eau pendant 90 jours montrent une accélération significative de la vitesse l'extraction des AO de type Irganox 1330 et Irgafos 168 avec la température

Dans les alvéoles d'ISDND bien que les températures soient inférieures à 50°C au niveau de la géomembrane, les durées d'exposition des GMB sont beaucoup plus longues que celles des essais de laboratoire et la température qui peut atteindre 40°C est un paramètre à prendre en compte.

COMMENT ESTIMER LA DUREE DE VIE D'UNE GMB DANS UNE ISDND ?

Les méthodes de prédiction de durée de vie les plus utilisées sont des méthodes empiriques. Toutes considèrent les mécanismes de vieillissement comme une « boîte noire ». En se limitant à un thermo-vieillissement, la démarche la plus couramment utilisée est la suivante :

Des essais de vieillissement accéléré sont réalisés à différentes températures T1, T2...Tn supérieures à la température d'utilisation. Une propriété P du matériau et un critère de fin de vie P = PF sont choisis. Des durées de vie tF1, tF2...tFn sont alors déterminées aux différentes températures. Dans le meilleur des cas, tF 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). Les durées de vie, sont reportées dans un diagramme d'Arrhenius comme indiqué à la figure 2. La meilleure droite par régression linéaire est déterminée et une extrapolation à la température d'utilisation TFu est réalisée.

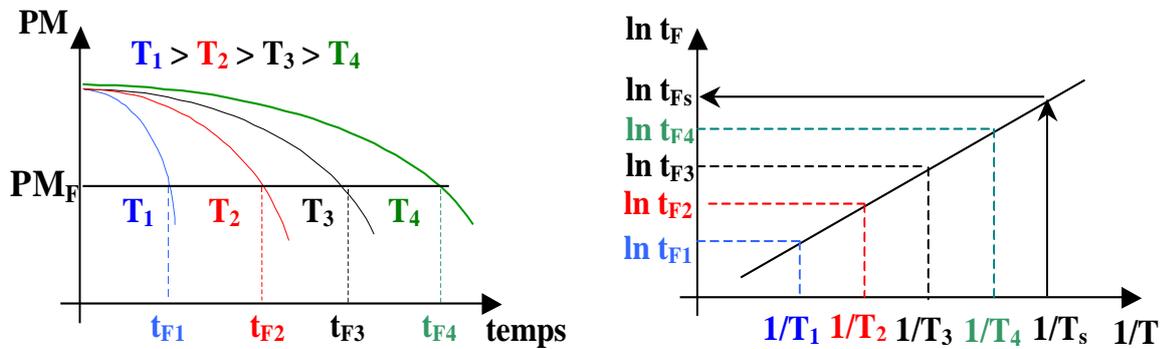


Figure 2 : Principe de l'extrapolation arrhénienne.

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, l'application de la loi d'Arrhenius est discutable notamment parce qu'elle n'est pas fondée dans le cas d'un processus complexe comme l'oxydation. Ainsi, 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 la linéarité de la dépendance $\ln t_F = f(T^{-1})$ n'est jamais totalement assurée.

Une autre critique générale peut être adressée aux méthodes empiriques dans leur ensemble : Leur utilisation n'a de sens que si le vieillissement accéléré reproduit correctement le vieillissement naturel. Ceci est cependant difficile sinon impossible à réaliser dans le cas d'un processus d'oxydation (Verdu *et al.*, 2007) ou l'accélération du vieillissement « déforme » ce dernier car d'une part, une élévation de température affecte de façon différente deux des mécanismes élémentaires de l'oxydation que sont l'amorçage et la propagation et d'autre part, l'oxydation est gouvernée par la diffusion de l'oxygène, phénomène qui dépend de la température. Ainsi à un temps donné, la concentration des produits d'oxydation dans les différentes couches d'épaisseur de la GMB est fonction de la température.

Plusieurs auteurs ont cherché à développer des méthodes non empiriques de prédiction de durée de vie (Audouin *et al.*, 1998 ; Richaud *et al.*, 2007). Cette méthodologie (multi-échelle), est basée sur :

- 1) La compréhension des phénomènes chimiques responsables de la dégradation ;
- 2) La modélisation 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).

Tous ces éléments réunis doivent 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 doit être adaptée à la nature du matériau (structure chimique du polymère et la présence de stabilisants). Cette démarche nécessite de définir un indicateur de fin de vie fiable qui correspond à un état limite avant la fragilisation du matériau.

Un critère de fin de vie fiable

En considérant les deux étapes de vieillissement des GMB par une approche multi-échelle (de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique), le modèle développé par le laboratoire PIMM permet de relier l'état d'oxydation du polymère à sa masse molaire et à son comportement mécanique en traction. Le critère de fin de vie étant une masse molaire critique (M_c) qui correspond à la longueur de chaîne minimale du polymère à partir de laquelle le matériau devient fragile (figure 3). Les vieillissements de

laboratoire menés dans le projet DURAGEOS montrent que pour un PEHD donné, la masse molaire devient critique en dessous d'une valeur de 100 kg.mol^{-1} .

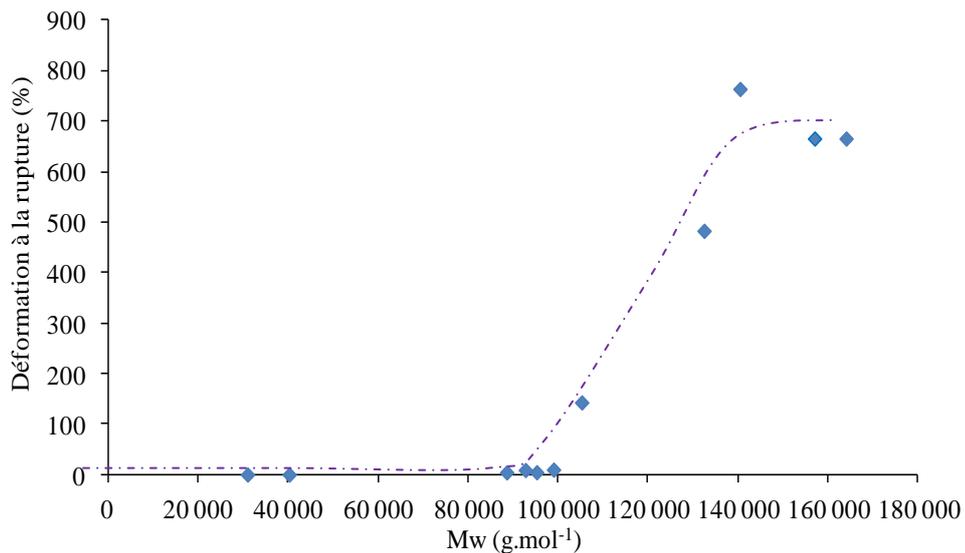


Figure 3 : Evolution de la déformation à la rupture en fonction de la masse moléculaire moyenne en poids M_w d'un PE utilisé dans la formulation d'une GMB pour ISDND

Une compilation des données de la littérature (figure 4) montre qu'un PE, qu'il soit de haute densité ou de moyenne densité, devient fragile lorsque sa masse molaire M_w est inférieure à 100 kg.mol^{-1} et ce quel que soit le mode de dégradation. Le critère de fin de vie de 100 kg.mol^{-1} constitue alors un critère qui gouverne la durée de vie du polyéthylène de la GMB étudié.

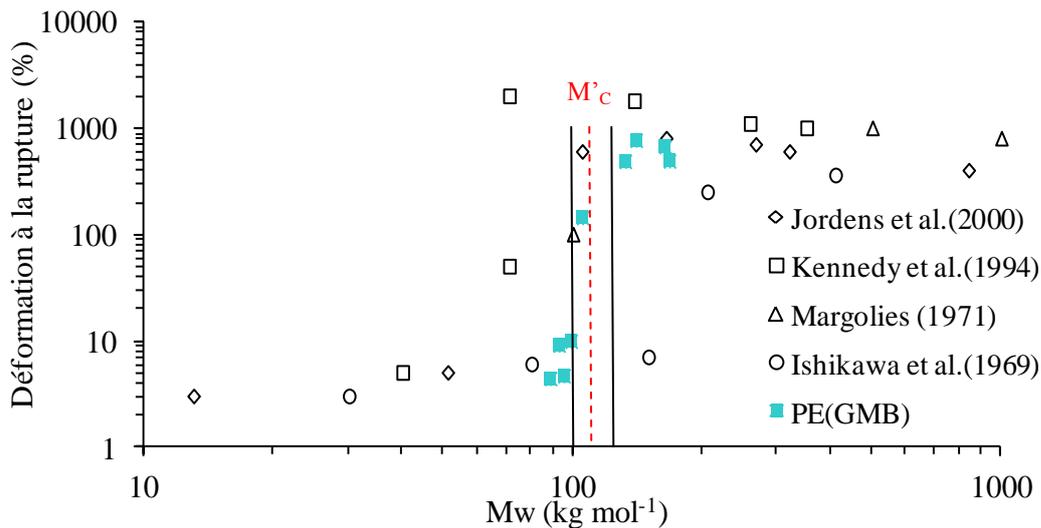


Figure 4 : Comparaison de la déformation à la rupture en fonction de la masse molaire moyenne en poids M_w du film de PE de l'étude DURAGEOS (PE(GMB)) avec les résultats présents dans la littérature.

Se pose alors légitimement la question de savoir si les paramètres de vieillissement mesurés en laboratoire peuvent rendre compte des caractéristiques fonctionnelles d'une GMB vieillie dans des conditions réelles. Pour répondre à cette question, face à l'impossibilité de disposer d'une GMB suffisamment vieillie dans une ISDND pour que son état de vieillissement soit significatif (au moins 5 ans), la méthodologie a été appliquée à une GMB vieillie 17 ans dans un bassin de stockage d'eau situé dans les

Pyrénées espagnoles. La valeur de masse molaire obtenue s'est avérée supérieure à la masse molaire critique. La GMB n'est donc pas encore fragile. Ce résultat a été confirmé par les valeurs de l'allongement à la rupture déterminées par des essais de traction sur la GMB. Ce retour d'expérience qui associe le vieillissement en présence d'oxygène et une légère augmentation de température, montre que la prédiction non empirique du vieillissement *via* une méthodologie multi-échelle serait bien la voie à suivre.

Une modélisation pour prédire

A partir d'une extrapolation arrhéniennienne, Sangam & Rowe (2002) estiment que pour une GMB utilisée comme une membrane d'ISDND à température de 33°C, la consommation totale des antioxydants se ferait après 40 ans au moins, alors qu'à une température de 13°C, le temps de consommation serait de plus de 150 ans. Selon Hsuan & Koerner (1995), il faudrait environ 40 ans à 25°C pour consommer complètement la quantité d'AO d'une 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).

Le modèle non empirique utilisé dans le projet DURAGEOS qui simule :

- La perte des AO, en se référant aux constantes cinétiques d'extraction déterminées pour les stabilisants de type phénols et phosphites et aux constantes cinétiques et des constantes cinétiques associées à la diffusion et à l'action chimique de ces AO présentes dans la littérature ;
- La fragilisation superficielle de la GMB fondée sur la valeur de la masse molaire critique ;

prédit une durée de vie de 3500 heures à 85°C. Cette courte durée vie ne peut et ne doit pas alarmer les exploitants. En effet, d'une part la température de simulation et la quantité d'oxygène utilisées sont particulièrement élevées et loin des conditions réelles des ISDND et d'autre part seule la fragilisation de la surface de la GMB est prédite. Il est évident que dans les ISDND ces conditions ne seront jamais atteintes et que la fragilisation concerne la totalité de la GMB. Il est donc fort peu probable qu'une oxydation drastique ne survienne pendant la période de post-exploitation de l'installation, compte-tenu des durées actuelles d'émissions potentielles de polluants par la source.

LES LIMITES ACTUELLES DES MODELES DE PREDICTION DU VIEILLISSEMENT DES GMB EN PEHD DANS LES ISDND

La prédiction de la durée de vie d'un matériau est loin d'être simple. Si les paramètres négligés sont inévitables, plus leur nombre est limité plus la modélisation est fiable. Se pose alors la question de disposer d'un modèle « universel » capable de simuler le vieillissement de tous les PE, quelque soit leur structure (taux de cristallinité, taux de polymérisation, taux de greffage, ...) tout en y associant les paramètres liés à perte des AO (réactivité chimique, structure chimique, taille, coefficients de diffusion et d'extraction, ..) dont la diversité est grande.

Toutefois parmi les différents paramètres manquants, le plus limitant est sans aucun doute la validation des modèles de prédiction envisageables par l'analyse d'échantillons vieillis sur site pendant des durées suffisamment longues (10 ans au moins).

Références bibliographiques

Ali Shah A., Hasan F., Hameed A., Ahmed S. (2008), Biological degradation of plastics : A comprehensive review, *Biotechnology Advances*, vol. 26 (3), 246-265.

Arrêté du 09/09/97 relatif aux installations de stockage de déchets non dangereux - JO n° 229 du 2 octobre 1997.

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.

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, 16-35.

- 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. (2002) Approach to the study of durability of reinforcement and yarns in geosynthetics clay liners, *Geotextiles and Geomembranes*, Vol. 20, p.63-76.
- Lundbäck M., Strandberg C., Albertsson A.C., Hedenqvist M.S., Gedde U.W. (2006) Loss of stability by migration and chemical reaction of Santonox_® R in branched polyethylene under anaerobic and aerobic conditions, *Polymer Degradation and Stability* (91), 1071-1078.
- Pons C., Farcas F., Kallel D., Richaud E., Fayolle B (2013) Influence du vieillissement sur la perte des antioxydants de films et de géomembranes en PE dans les ISDND, *Rencontres géosynthétiques 2013 Rencontres Geosynthétiques 2013*, Dijon, France, 9-11 avril 2013, thème 6, *Proceeding* (2013), pp. 421-429.
- Richaud E. (2006), *Durabilité des géotextiles en polypropylène*, Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers.
- Richaud E., Farcas F., Fayolle B., Audouin L., Verdu J. (2007) Thermo-oxydation de géotextiles polypropylène – Développement de la modélisation cinétique, *Bulletin de Liaison des Ponts et Chaussées*, n°266, pp. 85-101.
- Rowe K.R. & Sangam H.P. (2002), *Durability of HDPE geomembranes*, *Geotextiles and Geomembranes*, vol 20, 77-95.
- 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, 136-151.
- Sangam H.P. et 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.
- Sivan A., Szanto M., Pavlov V. (2006), Biofilm development of the polyethylene degrading bacterium *Rhodococcus ruber*, *Appl Microbiol Biotechnol* 2006;72(2) : 346–52.
- 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.