

INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT SUR LA PERTE DES ANTIOXYDANTS DE FILMS ET DE GÉOMEMBRANES EN PE DANS LES ISDND

AGEING INFLUENCE ON ANTIOXIDANTS DEPLETION OF PE GEOMEMBRANES USED IN MUNICIPAL SOLID WASTE LANDFILLS

Carlota PONS¹, Fabienne FARCAS¹, Donia KALLEL¹, Emmanuel RICHAUD², Bruno FAYOLLE²

¹ IFSTTAR, Marne-La-Vallée, France

² PIMM Arts et Métiers ParisTech, Paris, France

RÉSUMÉ - La première étape de vieillissement des géomembranes (GMB) est le départ des antioxydants (AO). Afin d'évaluer l'influence des microorganismes et des tensio-actifs d'un lixiviat d'installation de stockage de déchets non dangereux (ISDND) sur la perte des AO d'une GMB, des échantillons de films fins et de GMB en polyéthylène (PE) ont été immergés dans des lixiviats naturel et synthétique à 35, 85 et 105°C. Les quantités d'AO en fonction du temps ont été suivies par spectrophotométrie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) et des mesures de Temps d'Induction à l'Oxydation (TIO). L'influence d'un tensio-actif, Igepal CA 720®, sur le départ des AO a été mise en évidence et les coefficients d'extraction des AO ont été déterminés.

Mots-clés : antioxydant, géomembrane, polyéthylène, vieillissement, tensio-actif

ABSTRACT - The first step of géomembranes (GMB) in municipal solid waste (MSW) ageing is the lost of antioxidants (AO). In order to assess to the influence of microorganisms and surfactants of a MSW leachate on a GMB AO extraction, PE thin films and a PEHD GMB were incubated at 35, 85 and 105°C in natural leachate and synthetic ones. Changes in AO content with exposure time were monitored by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) and Oxidation Induction Time (OIT). Results obtained don't show any influence of the leachate microorganisms but highlight an influence of Igepal CA 720® on AO loss. Extraction kinetic rates have been determined for PE films and GMB.

Keywords : antioxidant, geomembrane, polyethylene, ageing, surfactant.

1. Introduction

La réduction des impacts environnementaux des ISDND nécessite de mieux connaître la durée de vie des géomembranes (GMB) en polyéthylène haute densité (PEHD) utilisées en fond d'alvéoles. Bien que les dégradations des GMB en PEHD impliquent différents mécanismes (Sangam et Rowe, 2002), il est aujourd'hui reconnu que l'oxydation est un facteur majeur du vieillissement (Hawinks, 1984). En fond d'ISDND, les GMB subissent des phénomènes de thermo-oxydation à des températures comprises entre 30 et 60°C qui sont générées par les réactions de dégradations exothermiques des déchets (Yoshida et al., 2003; Rowe, 2005; Koerner et Koerner, 2006).

L'oxydation des PEHD se traduit par des coupures de chaîne du polymère, donc par une diminution de son poids moléculaire. Le matériau peut devenir alors fragile et sensible au « stress cracking » (Tisinger et Giroud, 1993). Pour limiter les phénomènes d'oxydation, des antioxydants (AO) sont ajoutés à la formulation des GMB. Il existe quatre classes d'AO en fonction de leur structure chimique. Une liste non exhaustive d'AO commerciaux couramment utilisés dans les GMB est reportée dans le tableau 1.

Tableau 1. Différents types d'antioxydants utilisés dans les GMB (Hsuan et Koerner, 1998)

Nature chimique	Noms commerciaux
(a) Primaires	
Phénols encombrés	Irganox 1076, Irganox 1010, Santowhite Crystals
Amines encombrées (HALS)	Tinuvin 770, Chimassorb 944
(b) Secondaires	
Phosphites	Irgafos 168
Soufrés	Dilauryl thiodipropionate (DLTDP), distearyl thiodipropionate (DSTDP)

L'efficacité d'un AO réside, en partie, dans sa capacité à rester au sein de la matrice polymérique dans les conditions d'utilisation. Toutefois, avec le temps, on observe une diminution de la quantité d'AO par consommation chimique et par migration physique vers le milieu environnant (Calvert et Billingham, 1979 ; Allen et al., 1990). Une fois que la quantité d'AO n'est plus suffisante pour protéger le polymère (c'est-à-dire pour un TIO inférieur à 0,5 minutes), la réaction d'oxydation s'accélère et la durée de vie de la GMB est sévèrement limitée (Calvert et Billingham, 1979 ; Grassie et Scott, 1985).

Afin d'améliorer la protection des GMB, les fabricants utilisent des combinaisons d'AO actifs dans des plages de températures différentes (Hsuan et Koerner, 1998) et susceptibles de conduire à des effets de synergie (Verdu et al., 2003). Les AO phénoliques et phosphites sont utilisés pendant l'étape de procédé de mise en œuvre à une concentration globale d'environ 1% (Hsuan et Guan, 1997).

La consommation chimique des AO résulte de réactions d'oxydation du polymère avec l'oxygène. La perte physique est liée, quant à elle, aux deux phénomènes élémentaires suivants (Lutson et al., 1986):

- la diffusion du stabilisant du cœur du polymère vers la surface ;
- l'extraction vers l'environnement au niveau de l'interface polymère-milieu.

Certains auteurs ont montré que la perte des AO par oxydation était très faible par rapport à la perte par migration dans le milieu environnant (Viebeck et al., 1997, Karlson et al., 1992, Lundbäck et al., 2006).

Dans l'étude présentée ici, nous cherchons à déterminer les constantes d'extraction et de diffusion des AO dans les GMB en contact avec des lixiviats d'ISDND. Pour cela, nous évaluons tout d'abord l'impact des micro-organismes et des tensio-actifs présents dans les lixiviats sur la perte physique d'AO procédé de mise en œuvre phénoliques et phosphites d'une GMB. Ensuite, nous déterminons les constantes d'extraction d'AO à deux températures (85°C et 105°C) en immergeant des films de PE dans un lixiviat naturel. En effet, il a été montré qu'en dessous d'une certaine épaisseur ($L = \Delta/\beta$, avec Δ le coefficient de diffusion et β la constante de vitesse d'extraction par unité de surface) la vitesse de perte est uniquement contrôlée par l'extraction (Colin et al., 2011, Djouani et al., 2012). Enfin les coefficients de diffusion des AO sont évalués en immergeant une GMB dans les mêmes conditions.

2. Matériels et méthodes

2.1. Matériels

2.1.1. Films de polyéthylènes

Les films de PE étudiés sont obtenus à partir de granules d'un copolymère de polyéthylène et d'octène de densité 0,932 g.cm⁻³ utilisé dans la formulation d'une GMB d'ISDND. Les granules de copolymère sont stabilisés avec des AO de process de types phénoliques et phosphites.

Des films d'environ 200 µm d'épaisseur sont obtenus par pressage des granules à 170°C pendant 50 s sous une pression de 20 MPa au moyen d'une presse de laboratoire Gibritte.

2.1.2 Géomembrane en PEHD

La GMB commerciale étudiée est une GMB utilisée dans les ISDND formulée avec le PE décrit ci-dessus. Les caractéristiques usuelles de cette GMB sont rassemblées dans le tableau 2.

Tableau 2. Propriétés usuelles de la GMB de l'étude

Propriétés	Méthodes	Valeurs
Épaisseur (mm)	-	2,0
Densité (g.cm ⁻³)	Mettler Toledo appareil (dans l'eau à 20°C ± 0,2)	0,948
Temps d'induction à l'oxydation, TIO (min)	NF EN-728 (190°C)	246,5 ± 4,2
Contrainte au seuil (MPa)	NF EN ISO 527-3	19,23 ± 0,2
Contrainte 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

2.2. Conditions d'exposition

Des échantillons de films de PE de dimension 1 cm x 5 cm sont immergés dans un lixiviat d'ISDND à des températures de 35, 85 et 105°C pendant 150 jours.

L'influence des microorganismes sur la perte des AO est évaluée en immergeant des films de PE à 35°C dans deux milieux : le lixiviat naturel composé de 61,80 % d'ordures ménagères, 37,23 % de déchets industriels banals, 0,90 % de boue et 0,02 % d'encombrants et ce même lixiviat naturel dix fois concentré en microorganismes.

L'influence des tensio-actifs est évaluée en immergeant des échantillons de GMB dans des lixiviats naturel et synthétiques, avec et sans ajout de tensio-actif (Igepal CA-720®) à une concentration de 5 ml.l⁻¹ à une température de 85°C.

Les constantes de perte par extraction et diffusion sont déterminées en immergeant des films de PE et des échantillons de GMB dans un lixiviat naturel à 85°C et 105°C.

Après différents temps d'exposition, les échantillons sont récupérés et séchés à l'air ambiant 5 heures sous pression atmosphérique à température ambiante avant d'être analysés. À chaque échéance, les analyses sont réalisées sur la même zone du film pour éviter les dispersions dues à des inhomogénéités de concentration en AO et à des variations d'épaisseur de film de PE.

2.3. Méthodes d'analyse

La perte des AO contenus dans les films de PE est suivie par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par analyse enthalpique différentielle (AED) (mesure du temps d'induction à l'oxydation (TIO)).

Du fait son opacité, la diminution des AO de la GMB a uniquement été suivie par mesure du TIO.

2.3.1. Spectrométrie IRTF

Les spectres IRTF des films de PE sont enregistrés en mode transmission avec un appareil Nicolet Impact 400 avec une accumulation de 32 scans et une résolution de 4 cm⁻¹.

Les concentrations en AO de type phosphite sont déterminées par application de la loi de Beer-Lambert à une longueur d'onde de 848 cm⁻¹, caractéristique de la liaison (P(III)-O-Phényl) :

$$Abs = \varepsilon l C \quad (1)$$

avec :

Abs : Absorbance ;

ε : Coefficient d'absorption molaire de la liaison (P(III)-O-Ar) (333 l.mol⁻¹.cm⁻¹) (Djouani et al., 2011) ;

l : Longueur du trajet optique (cm) (épaisseur de l'échantillon) ;

C : Concentration en AO (mol.l⁻¹)

Les concentrations en AO phénoliques sont déterminées à une longueur d'onde de 1209 cm⁻¹, caractéristique de la liaison Phényl-O. Ne disposant pas de la valeur de ε pour cette longueur d'onde, et afin de nous affranchir des variations d'épaisseurs des films, à chaque échéance, nous considérons un indice d'absorption défini par l'équation (2) suivante :

$$IAO_{\lambda} = \frac{Abs_{\lambda}}{l} \quad (2)$$

avec :

Abs_λ : absorbance à la longueur d'onde λ

l : épaisseur de l'échantillon (μm)

2.3.2. Analyse enthalpique différentielle

À chaque échéance, les fonctions antioxydantes des AO résiduels ont été évaluées par mesure du TIO par AED en utilisant les conditions d'analyse décrites dans la norme NF-EN 728 (1997) exceptées pour la température de l'essai qui est abaissée de 10°C (190°C) pour mieux distinguer les TIO aux différentes échéances, et une vitesse de montée en température qui est de 10°C.min⁻¹. Les essais sont réalisés grâce à un analyseur enthalpique différentiel Q100 TA Instruments équipé d'un logiciel d'analyse Universal Analysis 2000.

3. Résultats et discussion

3.1 Influence des microorganismes d'un lixiviat d'ISDND sur l'extraction des AO de films de PE

3.1.1 Spectrométrie IRTF

Pour différentes échéances, les concentrations résiduelles en phénols et phosphites de films de PE immergés dans un lixiviat naturel et concentré dix fois en inoculum à 35°C sont reportées sur la figure 1.

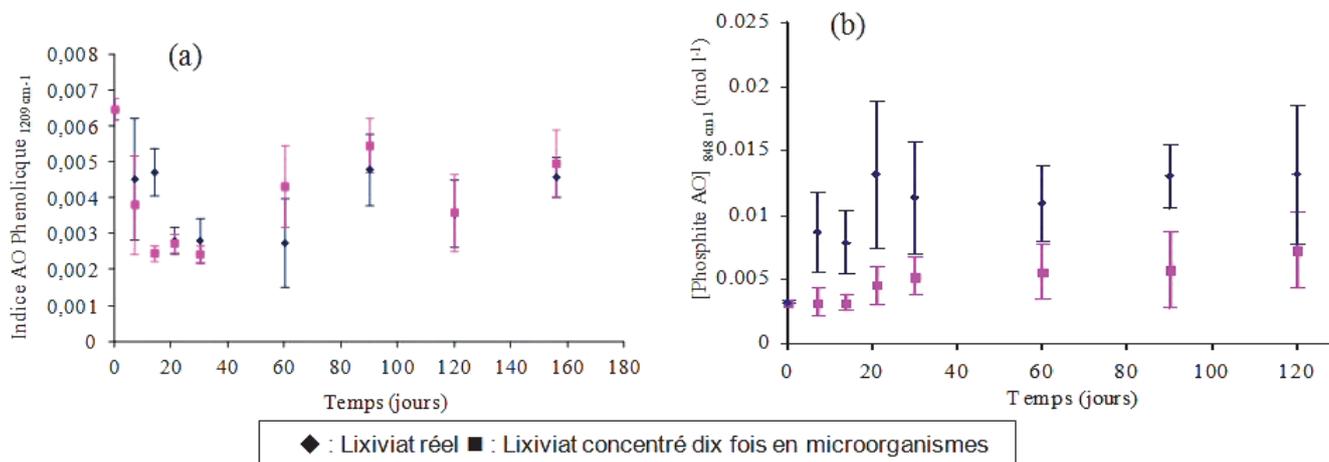


Figure 1. Suivi de la quantité d'AO phénolique (a) et phosphite (b) d'un film de PE immergé à 35°C dans un lixiviat naturel et concentré en microorganismes.

Dans le lixiviat naturel comme dans le lixiviat concentré en microorganismes, la quantité de l'AO phénolique, déterminée par IRTF, montre trois phases d'évolution (figure 1(a)) :

- une diminution pendant les 15 premiers jours d'incubation ;
- une augmentation entre 15 et 90 jours d'incubation ;
- une stabilisation après 90 jours d'incubation.

En revanche, cette technique ne met pas en évidence de variation significative de la quantité de l'AO phosphite (figure 1(b)).

3.1.3. Évolution du $TIO_{190^\circ\text{C}}$

Les valeurs des $TIO_{190^\circ\text{C}}$ mesurées pour les films incubés à 35°C dans un lixiviat naturel et concentré dix fois en inoculum (figure 2), montrent deux phases d'évolution de la quantité d'AO, déterminée en considérant les valeurs de TIO :

- une diminution pendant les 15 premiers jours ;
- une augmentation après 15 jours qui pourrait être attribuée à la pénétration dans le film d'une fonction antioxydante présente dans le lixiviat. La pénétration peut être expliquée par un phénomène d'équilibre moléculaire qui s'établit entre le film et le lixiviat.

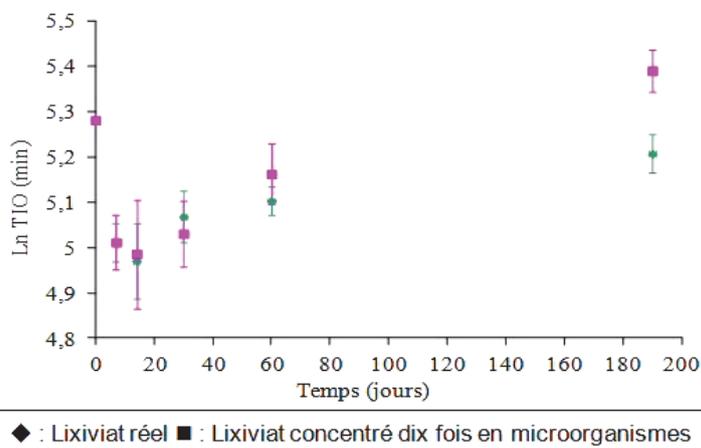


Figure 2. Évolutions du TIO d'un film de PE incubé à 35°C dans un lixiviat réel et un lixiviat concentré dix fois en microorganismes.

Les résultats des analyses par spectrométrie IRTF et AED ne mettent pas en évidence de différence de comportement des AO en fonction de la quantité de microorganismes dans le milieu. Nous pouvons donc conclure que les microorganismes n'influent pas sur la quantité d'AO perdue. De ce fait, seuls les paramètres chimiques du lixiviat sont donc considérés par la suite.

3.2. Influence d'un tensioactif

Les tensio-actifs contenus dans les lixiviats d'ISDND résultent principalement de l'élimination des lessives et des savons présents dans le flux de déchets (Maisonneuve et al., 1997 ; Borghi et al. 2003). Les molécules de tensioactifs ont une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Ainsi, en s'associant avec les parties hydrophobes, majoritaires dans les molécules d'AO les tensio-actifs sont susceptibles de faciliter le processus d'extraction des AO vers le lixiviat. En effet, les molécules d'AO sont majoritairement constituées de longues chaînes carbonées hydrophobes. Pour évaluer l'impact de ces composés sur les AO d'une GMB dans les ISDND, nous avons comparé les cinétiques de perte des AO de la GMB étudiées en l'immergeant dans des lixiviats naturel et synthétique avec et sans tensio-actif. En nous référant aux travaux de Rowe et al. (2008) nous avons travaillé avec l'Igepal CA-720® à une concentration de 5 ml.l⁻¹ dans un lixiviat synthétique dont la composition est représentative d'un lixiviat « jeune » (déchets âgés de moins de cinq ans) (Guyonnet et al. 2009), plus agressif que des lixiviats plus âgés.

Les cinétiques de perte des AO à 85°C, reportées sur la figure 3, mettent nettement en évidence l'effet d'accélération du tensio-actif dans la diminution de la quantité d'AO contenue dans la GMB.

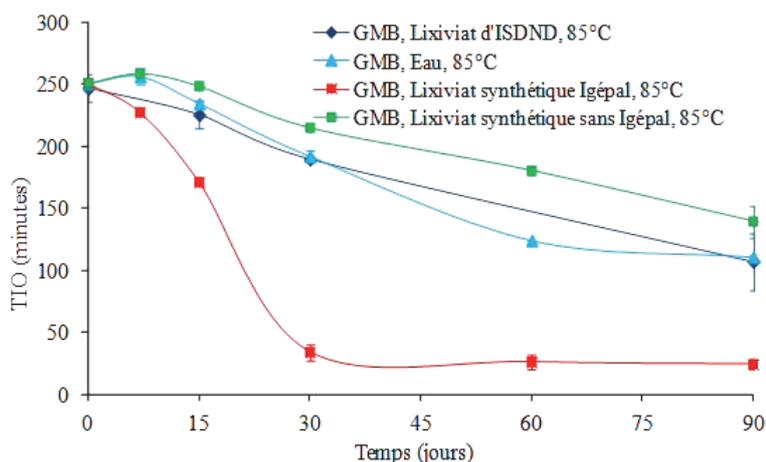


Figure 3. Évolutions du TIO₁₉₀ de la GMB en fonction du temps de vieillissement dans l'eau, le lixiviat réel et le lixiviat synthétique avec et sans Igepal, à 85°C.

En présence d'Igepal, après 30 jours d'immersion la perte d'AO est de 87% alors que dans le même temps, la GMB immergée dans le lixiviat naturel perd 22% d'AO et 13% dans le lixiviat synthétique sans Igepal. Cette accélération de la perte des AO s'explique par une augmentation de la mouillabilité de la surface du matériau (Myers, 1988) qui permet une dissolution plus rapide des AO dans le lixiviat.

3.3. Détermination des constantes de perte des AO

Le processus de perte physique des AO implique un phénomène de diffusion du cœur du matériau vers la surface et un phénomène d'extraction de la surface de la GMB vers le lixiviat. Le phénomène de diffusion est dû à un gradient de concentration qui se crée entre le centre et la surface (Hsuan et Koerner 1998 ; Sangam et Rowe 2002).

Dans le cas des AO d'un polymère, une première modélisation de la compétition entre ces deux processus a été proposée par Calvert et Billingham (1979). L'application de ce modèle à notre étude conduit à l'équation suivante :

$$\frac{d[AO]}{dt} = -\beta[AO] + D \frac{d^2[AO]}{dx^2} \quad (3)$$

où
[AO] est la concentration en AO (mol.l⁻¹) ;

β est le coefficient d'extraction du polymère vers le lixiviat (temps^{-1}) ;
 D est le coefficient de diffusion de l'AO dans le polymère ($\text{longueur}^2 \cdot \text{temps}^{-1}$).

Les constantes de vitesse d'extraction dans le film de PE et dans la GMB sont déterminées à partir des TIO mesurées dans le lixiviat réel à 85°C et 105°C pour différents temps d'exposition. Les évolutions représentées sur les figures 4 et 5 montrent que la perte en AO suit un modèle cinétique de décroissance du premier ordre (Hsuan et Koerner, 1998 ; Sangam et Rowe, 2002 ; Rowe et al., 2009 ; Djouani et al., 2011).

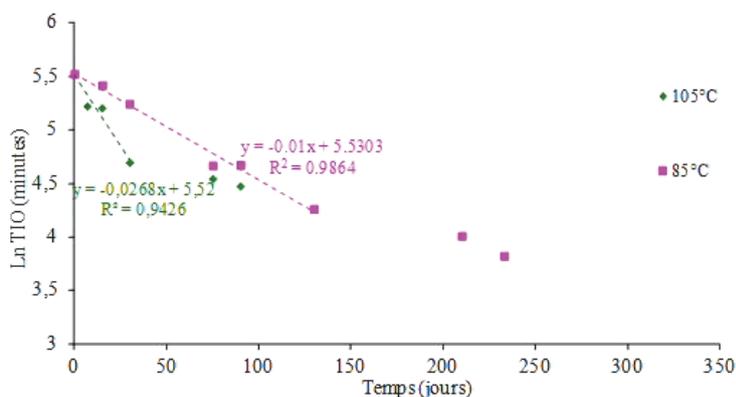


Figure 4. Évolutions du logarithme du TIO₁₉₀ mesuré par AED du PE_{GMB} en fonction du temps de vieillissement dans le lixiviat d'ISDND à 85° et 105°C.

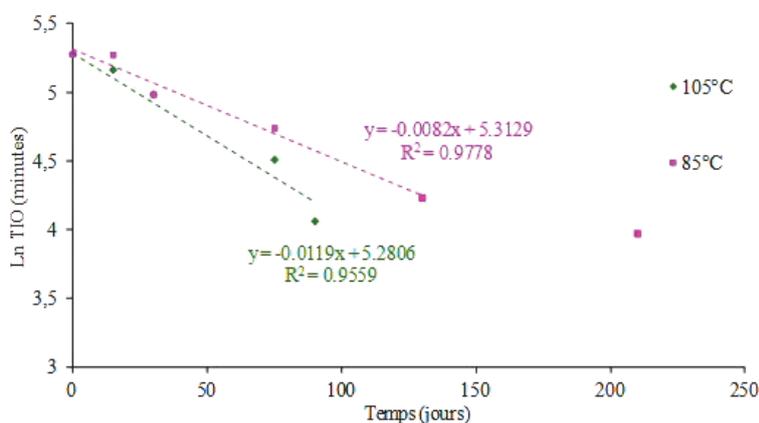


Figure 5. Évolutions du logarithme du TIO₁₉₀ de la GMB mesurée par AED en fonction du temps de vieillissement dans le lixiviat d'ISDND à 85°C et 105°C

À un temps de vieillissement t , le TIO, qui représente la totalité de la quantité d'AO active résiduelle dans les échantillons, est exprimé en fonction du coefficient d'extraction, :

$$\text{Ln}(\text{TIO}(t)_{\text{échantillons}}) = -\beta t + \text{Ln}(\text{TIO}_0)_{\text{films}} \quad (4)$$

où

$(\text{TIO}_0)_{\text{films}}$ est le TIO du film et de la GMB de PE avant exposition (min) ;

β est le coefficient d'extraction des AO (jours^{-1}) ;

Pour les échantillons de PE et de GMB exposés à 85 et 105°C dans un lixiviat jeune d'ISDND pendant 150 jours, nous obtenons les valeurs de constantes cinétiques reportées dans le tableau 3 :

Tableau 3. Constantes cinétiques de perte (s^{-1}) des AO d'un film de PE et d'un GMB immergés dans un lixiviat d'ISDND à 85 et 105°C

Température (°C)	Constantes d'extraction (β) (s^{-1})	
	Films de PE (Épaisseur : 200 μ m)	GMB (Épaisseur : 2.0 mm)
105	$1,38.10^{-7}$	$3,11.10^{-7}$
85	$9,49.10^{-8}$	$1,16.10^{-7}$

Alors que les études de Sangam et al. (2002) et Rowe et al. (2008a ; 2008b, 2008c, 2010) montrent que, pour des échantillons exposés pendant de longues durées (4 ans au moins), la cinétique de perte d'AO dépend de l'épaisseur de l'échantillon donc de la constante de diffusion (tableau 5), notre étude montre que pour des durées beaucoup plus courtes (150 jours), la perte des AO est contrôlée par le phénomène d'extraction à la surface.

Tableau 5. Constantes de diminution des AO de GMB exposées dans des lixiviats synthétiques à différentes températures.

Références	Températures (°C)	Épaisseurs (mm)	Constantes de perte (s^{-1})
Sangam et Rowe (2002)	85	2,0	$1,57.10^{-7}$
	55		$5,79.10^{-8}$
	40		$3,43.10^{-8}$
	22		$7,33.10^{-9}$
Rowe et al. (2008)	85	1,5	$4,49.10^{-7}$
	70		$1,15.10^{-7}$
	55		$4,94.10^{-8}$
	40		$1,39.10^{-8}$
Rowe et Rimal (2008)	85	1,5	$5,02.10^{-9}$
	70		$4,79.10^{-7}$
	55		$1,86.10^{-7}$
	26		$4,55.10^{-8}$
Rowe et Rimal (2008)	85	1,5	$9,65.10^{-9}$
	70		$1,06.10^{-7}$
	55		$8,18.10^{-8}$
	26		$2,08.10^{-8}$
Rowe et al. (2010)	85	1,5	$1,93.10^{-9}$
		2,0	$4,29.10^{-7}$
		2,5	$3,48.10^{-7}$
	70	1,5	$2,89.10^{-7}$
		2,0	$1,51.10^{-7}$
		2,5	$1,06.10^{-7}$
	55	1,5	$8,95.10^{-8}$
		2,0	$4,48.10^{-8}$
		2,5	$3,74.10^{-8}$
	22	1,5	$3,28.10^{-8}$
		2,0	$5,40.10^{-9}$
		2,5	$4,24.10^{-9}$
			$3,47.10^{-9}$

4. Conclusions

L'étude présentée permet de conclure qu'en considérant des durées courtes (150 jours), pour des films de copolymère de PE/octène stabilisé avec des AO phénolique et phosphite, la GMB formulée avec du copolymère et les conditions d'expositions considérés (lixiviats, températures, durées d'exposition) :

- 1- les microorganismes n'interviennent pas dans les cinétiques d'extraction des AO de films de PE/octène ;
- 2- la présence de tensioactif accélère significativement la vitesse de diminution des AO dans les films de PE/octène et dans les GMB ;
- 3- les phénomènes de diffusion des AO du cœur de la GMB de 2 mm d'épaisseur vers la surface sont négligeables ;
- 4- la perte des AO est majoritairement gouvernée par l'extraction de la surface vers le lixiviat.

Les constantes cinétiques déterminées vont permettre de compléter un modèle cinétique de prédiction de la durée de vie des GMB dans les ISDND. Toutefois une simulation réaliste du vieillissement à la température moyenne du fond d'une alvéole d'ISDND (environ 35°C) nécessite de déterminer des constantes à d'autres températures et de considérer des temps d'exposition plus longs pour prendre en compte les constantes de diffusion.

5. Remerciements

Cette étude fait partie du projet DURAGEOS, dans le cadre du programme C2D2 du réseau RGPU du MEDDTL, labellisé par les pôles de compétitivité ADVANCITY et AXELERA. Les partenaires du projet sont l'IFSTTAR, l'IRSTEA, le LTHE de l'université Joseph Fourier, l'ENTPE, le laboratoire PIMM -Arts et Métiers ParisTech, Suez-environnement et Veolia Propreté.

6. Références bibliographiques

- Allen N.S., Moore M., Marshall G.P., Vasiliou C., Kotecha J., Valange B. (1990). Diffusion and extractability characteristics of antioxidants in blue polyethylene water pipe: A DSC and radiolabelling study, *Polymer Degradation and Stability* 27(2), pp. 145-157.
- 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), pp. 277-283.
- Calvert P.D., Billingham N.C. (1979). Loss of additives from polymers: A theoretical model, *Journal of Applied Polymer Science* 24, pp. 357-370.
- Colin X., Verdu J., Rabaud B. (2011). Stabiliser thickness profiles in polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by bleach, *Polymer Engineering and Science* 51, pp. 1541-1549.
- Djouani F., Richaud E., Fayolle B., Verdu J. (2011). Modelling of thermal oxidation of phosphite stabilized polyethylene, *Polymer Degradation and Stability* (96), pp. 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* (93), pp. 502-509.
- Grassie N., Scott G. (1985). Polymer degradation and stabilisation, *Cambridge University Press*, Cambridge.
- Hawkins W.L. (1984). Polymer degradation and stabilization. In *Polymer/properties and applications, polymer stabilization 8*. Harwood H.J. Springer-Verlag, Berlin and Heidelberg, Germany, 119.
- 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* (27), pp. 321-331.
- Howard J.B. (1973). Data for control of stability in polyolefin wire and cable compounds, *Polymer Engineering Science* 13(6), pp. 429-434.
- Hsuan Y.G., Guan Z. (1997). Evaluation of the oxidation behavior 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
- Hsuan Y.G., Koerner R.M. (1998). Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes, *Journal of geotechnical and geoenvironmental engineering*, ASCE 124(6), pp. 532-

541.

- Karlsson K., Smith G.D., Gedde U.W. (1992). Molecular structure, morphology, and antioxidant consumption in medium density polyethylene pipes in hot-water applications, *Polymer Engineering sciences* (32), pp. 649–657.
- Koerner G.R., Koerner R.M. (2006). Long term temperature monitoring of geomembranes at dry and wet landfills, *Geotextiles and Geomembranes* (24), pp. 72-77.
- 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), pp. 1071-1078.
- Lutson J. (1986). Physical loss of stabilizers from polymers, *Development in polymer stabilization-2, Chap.5*, Edited by Scott G., Applied Science Publishers Ltd., London, pp. 185-240.
- 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.
- NF EN ISO 527-3 (1995) *Plastiques, Détermination des propriétés en traction, Partie 3: Conditions d'essai pour films et feuilles*, AFNOR.
- 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*, pp. 207–216.
- Myers D. (1988). *Surfactant science and technology*, VCH Publishers, New York, 351 pages.
- Rowe R.K (2005). *Long term performance of contaminant barrier systems*, *Géotechnique* 5, pp. 631-678.
- Rowe R.K., Islam M.Z., Hsuan Y.G. (2008). *Leachate chemical composition effects on OIT depletion in an HDPE geomembrane*, *Geosynthetic International*, 15(2), pp. 136-151.
- Rowe R.K., Rimal S., Sangam H. (2009). *Ageing of HDPE geomembranes exposed to air, water and leachate at different temperatures*, *Geotextiles and Geomembranes* 27, pp. 137-151
- Rowe R.K., Rimal S. (2008). *Depletion of antioxidants from an HDPE geomembrane in a composite liner*, *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, 134(1), pp. 68–78.
- Rowe R.K., Islam M.Z., Hsuan Y.G. (2010). Effects of thickness on the aging of HDPE geomembranes, *ASCE Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* 136(2), pp. 299-309.
- Sangam H.P., Rowe K. (2002). Effects of exposure conditions on the depletion of antioxidants from high density polyethylene (HDPE) geomembranes, *Canadian Geotechnical Journal* 39, pp. 1221-1230.
- Tisinger L.G., Giroud J.P. (1993). The durability of HDPE geomembranes, *Geotechnical Fabrics Report* 11(6), pp. 4-8.
- Verdu J., Richly J., Audouin L. (2003). Synergism between polymer antioxidants – kinetic modelling, *Polymer Degradation and Stability* 79, pp. 503-509.
- Viebke J., Gedde U.W. (1997). Antioxidant diffusion in polyethylene hot-water pipes, *Polymer Engineering & Science* 37, 896–911.
- Yoshida H., Rowe R.K. (2003). *Consideration of landfill liner temperature*, Christensen T.H. et al. (Eds), *Proceedings of the Ninth International Waste Management and Landfill Symposium*, CISA, Italy, (CD-ROM)