

# Durabilité des Géosynthétiques dans les installations de stockage des déchets

## DURAGEOS

*Décembre 2009 – Mars 2013*

### *RAPPORT FINAL*

Programme : Concevoir et construire pour le développement durable (C2D2) du Réseau du Génie Civil et Urbain (RCG&U).

Financement : Direction de la Recherche et de l'Innovation (DRI) du MEDDE

Labellisation par les pôles de compétitivité Axelera et Advancity



**Coordination du projet** : Fabienne FARCAS (IFSTTAR)

**Co-coordination du projet** : Nathalie TOUZE-FOLTZ (Iristea)

Auteurs : Fabienne FARCAS<sup>1</sup>, Nathalie Touze-Foltz<sup>2</sup>, Théodore Bouchez<sup>2</sup>, Laëticia Cardona<sup>2</sup>, Claude Durrieu<sup>3</sup>, Bruno Fayolle<sup>4</sup>, Marie Lanoë<sup>5</sup>, Jean Martins<sup>6</sup>, Laurent Mazéas<sup>2</sup>, Marianna Mendes<sup>2</sup>, Jacques Méry<sup>2</sup>, Patrick Pierson<sup>6</sup>, Carlota Pons<sup>1</sup>, Emmanuel Richaud<sup>4</sup>, Marie-Lise Sablayrolles<sup>7</sup>.

*Ont contribué aux recherches* : M'hamed Ahari<sup>2</sup>, Dinarzed Ayad<sup>1</sup>, Camille Barral<sup>2</sup>, Didier Croissant<sup>2</sup>, Maria Gardoni<sup>7</sup>.

<sup>1</sup> IFSTTAR- Département MAST, Boulevard Newton, Champs sur Marne, F-77447 Marne la Vallée Cedex 2

<sup>2</sup> Iristea- Unité HBAN, 1, rue Pierre-Gilles de Gennes, CS 10030 92761 Antony cedex.

<sup>3</sup> ENTPE, 2 rue Maurice Audin, 69518 Vaulx-en-Velin

<sup>4</sup> PIMM, Arts et Metier ParisTech –PIMM, 151 boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris.

<sup>5</sup> Veolia Propreté, 169 avenue Georges Clemenceau, 92735 Nanterre

<sup>6</sup> LTHE, 1025 rue de la piscine-Domaine universitaire BP 5338041 Grenoble.

<sup>7</sup> Suez Environnement - Tour CB21 16 Place de l'Iris PARIS LA DEFENSE

<sup>8</sup> Université Fédérale du Minas Gerais (UFMG), Mangabeiras Belo Horizonte - MG - Brazil CEP 30315-060 Brazil.

## Résumé

Dans les différentes installations de stockage de déchets non dangereux (ISDND), les géosynthétiques sont parmi les constituants incontournables de la barrière d'étanchéité imposée par la plupart des réglementations. Dans une optique de moindre impact environnemental final du stockage, la prédiction de la durée de vie des barrières d'étanchéité reste une question ouverte. Dans ce contexte, le projet DURAGEOS (décembre 2009 - mars 2013) s'est donné comme principal objectif de contribuer à la gestion de la qualité de l'environnement en prenant en compte les impacts environnementaux et socio-économiques. Pour cela, à partir d'une approche multi-échelle (micro-macro), le développement d'un modèle cinétique de prédiction de durée de vie des géomembranes en polyéthylène haute densité (PEHD) non empirique, qui considère simultanément les mécanismes chimiques, biologiques et mécaniques impliqués dans la dégradation des géomembranes (GMB) en polyéthylène haute densité (PEHD), a permis de mieux prédire la fragilisation superficielle d'une GMB dans une alvéole d'ISDND. Le critère de fin de vie considéré est la masse molaire du polymère qui devient critique en dessous d'une valeur de  $100 \text{ kg.mol}^{-1}$ . Ce critère a été appliqué à une GMB vieillie 17 ans dans un bassin de stockage d'eau pour rendre compte de son comportement mécanique car les GMB prélevées dans des casiers d'ISDND ne présentaient pas un état de vieillissement suffisant. Une durée de 2 ans d'exposition à différents milieux (lixiviats réels, lixiviat synthétiques, conditions aérobies ou anaérobies) s'est avérée trop courte pour mettre en évidence un gradient de dégradation physico-chimique du polymère et un gradient de concentration en antioxydants alors qu'un essai de relaxation a pu mettre en évidence une relaxation significative des contraintes.

La quantification des transferts à l'échelle de la barrière d'étanchéité montre que sous les hypothèses de calculs adoptées et en l'absence d'adsorption sur le sol et le GSB d'une part et de prise en compte de la dilution dans la nappe réceptrice d'autre part, avec la barrière d'étanchéité actuelle mise en place en fond d'ISDND, on ne peut pas obtenir de protection permettant d'atteindre une concentration dans le milieu récepteur inférieure à  $0,1 \mu\text{g/L}$  pour le bisphénol A. En revanche, pour les autres composés phénoliques testés et dans certaines configurations, les concentrations obtenues sont moindres. Toutefois, dans tous les cas de figures testés, la configuration avec le GSB est équivalente à la configuration réglementaire. A noter que pour les calculs effectués, aucune atténuation dans la barrière argileuse n'a été prise en compte. A noter également la forte incertitude sur les temps de demi-vie dans le déchet et le sol, et la proportion des composés phénoliques dans les déchets, en l'absence de données expérimentales. Les résultats des travaux réalisés ont contribué à un meilleur cadrage et à la quantification de ces externalités. Les résultats des essais de quantification des transferts à l'échelle de la barrière d'étanchéité et de leur écotoxicité ne permettent pas de démontrer l'absence de risques sanitaire ou environnemental.

## Table des Matières

Résumé .....	2
Réponses aux relecteurs.....	8
I- 1- Sur le chapitre II – Matériaux, méthodes et indicateurs .....	10
I- 2- Sur le chapitre III – Vieillissement des GMB .....	12
I- 3- Sur le chapitre IV – Vieillissement des géosynthétiques bentonitiques (GSB)....	15
Liste des abréviations.....	23
Introduction .....	24
Structure scientifique.....	27
Chapitre I - Etat de l’art.....	29
II- Installations de stockage de déchets .....	29
II- 1- Aménagement des ISDND : installations de stockage de déchets non dangereux	29
II- 2- Différentes phases de dégradation des déchets non dangereux-Conséquences sur le vieillissement des géomembranes .....	30
III- Géomembranes .....	31
III- 1- Géomembranes en PolyEthylène Haute Densité (PEHD) .....	31
III- 2- Vieillissement des PEHD par thermo oxydation .....	32
III- 3- Vieillissement des PEHD par biodégradation .....	33
III- 3- 1- Acteurs et facteurs de la biodégradation .....	34
III- 3- 2- Mécanismes de biodégradation .....	35
III- 4- Vieillissement des GSB .....	36
IV- Essais de vieillissement en laboratoire des géosynthétiques .....	36
IV- 1- Essais de vieillissement des polyéthylènes .....	36
IV- 1- 1- Essais de vieillissement chimique des PE.....	36
IV- 1- 2- Essais de thermo-vieillissement accélérés .....	38
IV- 1- 3- Essais de vieillissement chimique accéléré sous contrainte.....	38
IV- 1- 4- Estimation de la durée de vie .....	39
IV- 2- Essais de vieillissement des géosynthétiques bentonitiques (GSB) .....	39
V- Caractérisation du vieillissement.....	40
V- 1- Moyens physico-chimiques.....	40
V- 1- 1- Modifications de la structure chimique des PEHD .....	40
V- 1- 2- Perte des antioxydants .....	42
V- 1- 3- Evolution de la morphologie et topographie de surface du PEHD .....	43
V- 2- Moyens d’évaluation des performances mécaniques.....	45
V- 3- Moyens d’évaluation de l’étanchéité .....	45
V- 4- Outils spécifiques aux GSB .....	45
Chapitre II - Matériaux, méthodes et indicateurs de vieillissement.....	46
I- Matériaux .....	46

<b>I- 1- Matériaux à base de PE : film et GMB .....</b>	<b>46</b>
I- 1- 1- Films PE.....	46
I- 1- 2- Géomembrane neuve .....	48
I- 1- 3- Géomembranes vieilles sur site .....	49
<b>I- 2- Géosynthétiques bentonitiques.....</b>	<b>49</b>
<b>II- Milieux d'exposition .....</b>	<b>50</b>
<b>II- 1- Lixiviats d'ISDND .....</b>	<b>50</b>
<b>II- 2- Lixiviats synthétiques .....</b>	<b>51</b>
<b>II- 3- Eau distillée .....</b>	<b>52</b>
<b>II- 4- Produits chimiques pour les essais de diffusion .....</b>	<b>53</b>
II- 4- 1- Composés organiques volatils (COV).....	53
II- 4- 2- Composés phénoliques étudiés.....	53
<b>III- Méthodologies des expositions en laboratoire .....</b>	<b>56</b>
<b>III- 1- Expositions des films de PE .....</b>	<b>56</b>
III- 1- 1- Vieillissements en étuve des films de PE.....	56
III- 1- 2- Biodégradation des PE .....	57
III- 1- 3- Identification des microorganismes .....	58
III- 1- 4- Essais de diffusion.....	59
III- 1- 5- Quantification du coefficient de partition .....	60
III- 1- 6- Evaluation de la sorption sur les cellules de diffusion.....	60
<b>III- 2- Ecotoxicité des transferts.....</b>	<b>60</b>
III- 2- 1- Organismes d'essais .....	60
III- 2- 2- Préparation des échantillons testés.....	61
III- 2- 3- Dosage des éléments métalliques.....	61
III- 2- 4- Mesures des activités enzymatiques.....	61
III- 2- 5- Croissance d'algues unicellulaires (norme ISO 8692).....	61
<b>III- 3- Sollicitations chimio-mécaniques des GMB.....</b>	<b>61</b>
<b>III- 4- Les expositions de GSB.....</b>	<b>63</b>
III- 4- 1- Vieillissement des GSB.....	63
III- 4- 2- Quantification de l'adsorption sur les géotextiles.....	64
III- 4- 3- Adsorption sur les bentonites .....	65
<b>IV- Indicateurs de vieillissement.....</b>	<b>66</b>
<b>IV- 1- Indicateurs de vieillissement des GMB.....</b>	<b>66</b>
IV- 1- 1- Indicateurs de vieillissement par extraction des AO.....	66
IV- 1- 2- Indicateurs de vieillissement par oxydation.....	68
IV- 1- 3- Indicateurs de biodégradabilité .....	72
IV- 1- 4- Indicateurs de vieillissements mécaniques et chimio-mécaniques. ....	72
IV- 1- 5- Indicateurs de diffusion dans les géosynthétiques .....	72
<b>IV- 2- Méthodologie et indicateurs de vieillissement des GSB .....</b>	<b>75</b>
<b>IV- 3- Conclusion .....</b>	<b>75</b>
<b>Chapitre III - Vieillissement des GMB.....</b>	<b>77</b>
<b>I- Expositions de films de PE.....</b>	<b>77</b>
<b>I- 1- Cinétique de perte des AO .....</b>	<b>77</b>
I- 1- 1- Démarche de détermination des paramètres cinétiques .....	77

I- 1- 2- Influence des micro-organismes du lixiviat d'ISDSN .....	78
I- 1- 3- Influence des tensio-actifs dans la perte de l'Irganox 1010 des films de PE <sub>0,3</sub> ....	78
I- 1- 4- Détermination des constantes cinétiques de perte des AO de films de PE.....	80
I- 1- 5- Conclusion .....	82
<b>I- 2- Cinétiques de vieillissement de films de PE purs .....</b>	<b>82</b>
I- 2- 1- Immersion du PE non oxydé dans le lixiviat d'ISDND.....	82
I- 2- 2- Cinétiques de vieillissement de films de PE oxydés.....	85
I- 2- 3- Conclusion .....	89
<b>II- Influence des évolutions physico-chimiques sur la biodégradation .....</b>	<b>90</b>
<b>II- 1- Suivi de la biodégradation du polyéthylène.....</b>	<b>90</b>
II- 1- 1- Expériences sur du polyéthylène modèle marqué en carbone 13.....	90
II- 1- 2- Expériences sur le PEHD PE <sub>0,3</sub> .....	92
II- 1- 3- Conclusion .....	93
<b>II- 2- Identification des micro-organismes responsables de la biodégradation .....</b>	<b>94</b>
<b>II- 3- Croissance d'un biofilm à la surface du polyéthylène .....</b>	<b>96</b>
<b>II- 4- Conclusion .....</b>	<b>99</b>
<b>III- Influence des évolutions physico-chimiques sur les paramètres de diffusion.....</b>	<b>100</b>
<b>III- 1- Disques de PE vieillis .....</b>	<b>100</b>
<b>III- 2- Quantification de la diffusion dans les films de PE vierges et vieillis.....</b>	<b>100</b>
III- 2- 1- Diffusion dans un film de PE neuf.....	100
III- 2- 2- Diffusion dans les films de PE vieillis .....	101
<b>IV- Influence des évolutions physico-chimiques sur les propriétés mécaniques .....</b>	<b>103</b>
<b>V- Expositions d'une GMB en PEHD .....</b>	<b>104</b>
<b>V- 1- Vieillissement chimio-mécanique de la GMB.....</b>	<b>104</b>
V- 1- 1- Résultats après deux ans.....	104
V- 1- 2- Résultats des essais à la rupture. ....	106
V- 1- 3- Résultats d'analyses par spectroscopie IRTF et conclusion.....	108
<b>V- 2- Extraction des AO d'une GMB.....</b>	<b>108</b>
V- 2- 1- Influence des tensio-actifs .....	108
V- 2- 2- Détermination des cinétiques d'extraction des AO de mise en œuvre de la GMB	109
V- 2- 3- Détermination des paramètres de diffusion de la GMB .....	110
<b>V- 3- Relation entre l'évolution des indicateurs de vieillissement et de la GMB.....</b>	<b>111</b>
<b>VI- Détermination des critères de fin de vie .....</b>	<b>112</b>
<b>VI- 1- Caractérisation mécanique des films de PE<sub>GMB</sub> et de la GMB.....</b>	<b>112</b>
<b>VI- 2- Suivi du vieillissement thermo-oxydatif du film de PE<sub>GMB</sub> .....</b>	<b>113</b>
VI- 2- 1- Echelle moléculaire : suivi des carbonyles .....	113
VI- 2- 2- Echelle macromoléculaire : suivi des masses molaires en fonction de l'état d'oxydation .....	113
VI- 2- 3- Echelle macroscopique : évolution des propriétés mécaniques .....	114
VI- 2- 4- Détermination d'un critère de fin de vie .....	115
<b>VII- Application des critères de fragilisation à une GMB vieillie sur site .....</b>	<b>118</b>
<b>VII- 1- Caractérisation de l'état de vieillissement de la GMB vieillie 17 ans dans un bassin de stockage d'eau .....</b>	<b>118</b>

<b>VII- 2- Comportement mécanique de la GMB vieillie à partir des critères de fragilisation .....</b>	<b>119</b>
<b>VIII- Prédiction de la durée de vie des GMB en PEHD dans ISDND.....</b>	<b>120</b>
<b>VIII- 1- Modélisation cinétique du polyéthylène sans antioxydant .....</b>	<b>120</b>
VIII- 1- 1- Prise en compte des stabilisants dans la modélisation .....	123
<b>VIII- 2- Modélisation globale .....</b>	<b>125</b>
VIII- 2- 1- Modélisation globale .....	125
VIII- 2- 2- Simulation de la perte d'antioxydant des GMB à 85°C .....	127
VIII- 2- 3- Simulation de la fragilisation superficielle des GMB à 85°C .....	128
VIII- 2- 4- Prédiction de la durée de fragilisation superficielle des GMB.....	129
VIII- 2- 5- Conclusion.....	130
<b>Chapitre IV - Vieillessement des GSB .....</b>	<b>131</b>
<b>I- Effets du vieillissement sur les paramètres de transferts diffusifs.....</b>	<b>131</b>
<b>I- 1- Vieillessement des GSB par œdoperméamétrie.....</b>	<b>131</b>
<b>I- 2- Coefficients de diffusion dans les GSB vieilliss et non vieilliss.....</b>	<b>131</b>
<b>II- Quantification des transferts à l'échelle de la barrière d'étanchéité .....</b>	<b>132</b>
<b>II- 1- Introduction.....</b>	<b>132</b>
<b>II- 2- Contexte réglementaire .....</b>	<b>132</b>
<b>II- 3- Défauts dans la géomembrane .....</b>	<b>133</b>
<b>II- 4- Hypothèses retenues pour la quantification des transferts.....</b>	<b>134</b>
II- 4- 1- Géométrie de l'installation de stockage de déchets .....	134
II- 4- 2- Géométrie des étanchéités composites retenues.....	134
II- 4- 3- Conditions de contact pour les étanchéités composites géomembrane – argile	134
II- 4- 4- Paramètres géométriques et hydrauliques adoptés .....	135
II- 4- 5- Autres paramètres .....	136
<b>II- 5- Présentation du logiciel Pollute .....</b>	<b>137</b>
<b>II- 6- Résultats obtenus .....</b>	<b>138</b>
<b>II- 7- Conclusion .....</b>	<b>143</b>
<b>Chapitre V - Impacts écotoxicologiques, sanitaires et sociétaux du vieillissement des barrières d'étanchéité dans les ISDND .....</b>	<b>144</b>
<b>I- Evaluation de l'écotoxicité des transferts à travers les géomembranes .....</b>	<b>144</b>
<b>I- 1- Mesures des activités enzymatiques sur algues et levures après exposition aux lixiviats.....</b>	<b>144</b>
<b>I- 2- Dosage des éléments métalliques dans les échantillons de diffusion.....</b>	<b>145</b>
<b>I- 3- Mesure des activités enzymatiques des algues et levures après exposition aux produits de diffusion .....</b>	<b>146</b>
<b>I- 4- Essais d'inhibition de croissance algale.....</b>	<b>147</b>
<b>I- 5- Conclusions .....</b>	<b>147</b>
<b>II- Impacts écotoxicologiques, sanitaires et sociétaux du vieillissement des barrières d'étanchéité utilisées dans les ISDND.....</b>	<b>148</b>
<b>II- 1- Aspects socioéconomiques (dont impacts sanitaires).....</b>	<b>148</b>
II- 1- 1- Introduction : pourquoi s'intéresser aux aspects sociétaux (perception des risques, valorisation économique des impacts environnementaux et sanitaires) ?.....	148

<b>II- 2- Perception des risques liés au vieillissement des géosynthétiques.....</b>	<b>149</b>
II- 2- 1- Aspects méthodologiques .....	149
II- 2- 2- Résultats .....	149
II- 2- 3- Interprétation .....	150
II- 2- 4- Conclusion .....	150
<b>II- 3- Valorisation économique des impacts environnementaux et sanitaires .....</b>	<b>151</b>
II- 3- 1- Introduction .....	151
II- 3- 2- Approches économiques.....	151
II- 3- 3- Coût externes sanitaires et environnementaux: .....	153
II- 3- 4- Exemple de coût externe environnemental à partir des résultats du chapitre V.	158
II- 3- 5- Conclusions et perspectives.....	159
<b>Conclusion.....</b>	<b>161</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>166</b>
<b>Valorisation du projet DURAGEOS .....</b>	<b>179</b>

## Réponses aux relecteurs (juin 2014)

### Observations générales

· Les travaux d'écotoxicité, qui ont été menés sur les solutions de transfert à travers une GMB en polyéthylène haute densité (PEHD), sont peu documentés. Compte tenu de l'incohérence de certains résultats et d'une absence d'étude d'impact de la dilution dans les milieux récepteurs, les conclusions relatives aux potentielles conséquences des flux de matière sur la santé des écosystèmes récepteurs doivent être considérées avec précaution.

*La conclusion du chapitre V avertit bien que les résultats doivent être considérés avec précaution : «Même si des analyses complémentaires apparaissent indispensables pour établir un scénario d'évaluation des risques, il est impossible à ce jour de garantir le non impact (innocuité dans la version non corrigée) des produits de diffusion pour l'environnement. » (pages 148 (lignes 1 à 3)).*

*Dans la conclusion générale, nous précisons également que « Les résultats des essais de quantification des transferts à l'échelle de la barrière d'étanchéité et de leur écotoxicité ne permettent pas de démontrer l'absence de risques sanitaire ou environnemental. » (page 163 (lignes 28 à 30)).*

*En aucun cas nous parlons d'un effet nocif avéré des flux de matière sur la santé des écosystèmes.*

· On regrette que les sites d'ISDND où ont pu être effectués des prélèvements dans le cadre du projet soient peu représentatifs. Les échantillons les plus anciens sont issus d'un bassin de stockage d'eau en Espagne (17 ans) où l'oxydation de la membrane relève davantage d'un phénomène de photo-oxydation que de thermo-oxydation. Par ailleurs, les conditions de stockage des membranes de référence de ces ouvrages n'ont pu être correctement documentées.

*Il est impossible d'accéder à des GMB en fond d'alvéole d'ISDND en cours d'exploitation comme une fois recouvertes. Hélas, nous n'avons pas eu l'opportunité de bénéficier d'un site de réhabilitation pendant la durée du projet.*

*La GMB du bassin a été prélevée dans la partie immergée (page 49 (ligne 15) et 118 (ligne 10)). La photo-oxydation n'intervient donc pas dans la dégradation de la GMB.*

*Nous n'avons hélas pas de renseignements précis sur le stockage des GMB si ce n'est dans un laboratoire à température ambiante à l'abri de la lumière.*

· Une grande partie des travaux du projet repose sur des hypothèses « maximisant » les risques. L'impact des transferts de polluants à travers les GMB vers le milieu récepteur n'est pas réellement démontré. En particulier, le critère d'admissibilité retenu pour le transfert du bisphénol A (0,1 microgramme par litre), qui correspond au critère d'admissibilité pour les eaux potables, n'apparaît pas approprié. Il aurait été plus judicieux de se référer en la matière aux dispositions de la directive cadre sur l'eau et/ou aux normes de qualité environnementale (NQE).

*Oui, nous avons volontairement travaillé en maximisant les effets. A notre avis le meilleur moyen d'identifier les phénomènes est de les regarder avec une loupe puis de déterminer une limite de détection. Si dans les cas les plus défavorables rien n'est détecté, a fortiori dans des conditions plus douces on ne verra rien.*



*Au vu des deux documents <http://www.ineris.fr/centredoc/rapport-bpa-juin-2010-v2.pdf> et [http://www.eau-seine-Normandie.fr/fileadmin/mediatheque/Expert/Etudes\\_et\\_Syntheses/etude\\_2008/Guide\\_toxi-que/fiche\\_indiv/bisphenol\\_a.pdf](http://www.eau-seine-Normandie.fr/fileadmin/mediatheque/Expert/Etudes_et_Syntheses/etude_2008/Guide_toxi-que/fiche_indiv/bisphenol_a.pdf), des controverses en cours sur le seuil de 50 µg/(kg pc). La valeur de 0,1µg.L<sup>-1</sup> est considérée non pas comme un seuil intangible ou normatif de potabilité (en fait seuls les pesticides pris un par un ont une telle contrainte réglementaire, au demeurant peu scientifique comme toute norme), mais comme un simple ordre de grandeur de la concentration susceptible de se trouver dans les eaux de surface sans effet observé sur la santé des humains et des écosystèmes.*

*Plus précisément, le "critère d'admissibilité" potabilité, parfois le seul disponible, et parfois non disponible selon les composés, a été indiqué pour fixer les idées mais ne saurait constituer un seuil normatif au vu de toutes les incertitudes stochastiques et épistémiques cumulées (dont la capacité de dilution du milieu récepteur, très contingent aux sites). Il faut distinguer les impacts sur la santé humaine, sachant que les éventuelles normes de potabilité sont davantage une convention sociale qu'un seuil "scientifique", et les impacts sur la "santé des écosystèmes", dont l'évaluation et donc la mesure reste problématique (quels indicateurs pertinents ? sur quelles espèces pertinentes ?). Dans le cas du BPA, il y a de plus des controverses scientifiques sur les relations dose-réponse des mammifères qui n'incitent actuellement pas à parler en terme de "critère d'admissibilité". En l'état des connaissances actuelles, il est peut-être préférable de ne pas donner de valeur seuil, fût-elle seulement indicative, et encore moins de laisser croire à l'existence d'un "critère d'admissibilité".*

*Des modifications ont été faites dans le texte pages 138 (lignes 10-11 et 12-13), 140 (lignes 7 à 9 et 19-20), 163 (lignes 10 à 17).*

· Une relecture attentive du document devrait permettre d'harmoniser les unités utilisées, de corriger les erreurs orthotypographiques et de prendre en compte l'essentiel des remarques particulières formulées ci-après. Par ailleurs, l'ajout d'un lexique des abréviations utilisées aiderait à la compréhension des textes et des graphiques.

*Un lexique des abréviations a été ajouté au rapport*

## Remarques particulières

### I- 1- Sur le chapitre II – Matériaux, méthodes et indicateurs

· Les auteurs ont choisi de travailler sur des films (200 à 250 microns d'épaisseur) alors que les géomembranes utilisées dans les ISDND ont des épaisseurs de l'ordre 2mm. Ce choix permet de mieux isoler les phénomènes « surfaciques », mais ne permet pas de regarder l'influence de l'épaisseur sur la cinétique de mobilisation des antioxydants.

*Travailler sur des films fins permet de découpler les phénomènes et notamment de négliger la diffusion qui devra être prise en compte dans le modèle de prédiction. Ce point était précisé page 46 (lignes 26 à 28) dans la description des matériaux. Cette lacune était clairement mentionnée en conclusion notamment (page 164 (lignes 6 à 8)) puisque la prise en compte de la diffusion des AO dans l'épaisseur de la GMB est un mécanisme qui devra être étudié.*

· Les auteurs ont choisi plusieurs types de film pour leur étude : PEGMB, PE0,3, PEC13 et PEétalon. Par ailleurs, les auteurs ont réalisé en laboratoire leurs propres films à partir de résines. Ceci est à l'origine de disparités dans les épaisseurs de film : l'impact sur les résultats a-t-il pu être significatif ? l'emploi d'un film « industriel » n'était-il pas possible ? Une présentation de la fabrication des films aurait été intéressante (conditions de température, milieu, étirement, ....).

*Aucun producteur de GMB ne modifiera sa chaîne de production pour fabriquer un film pour une étude de laboratoire. Afin de minimiser les erreurs, les essais ont été répétés sur plusieurs échantillons et emplacements des films (au moins trois répétitions parfois plus).*

*Les descriptions des modes d'obtention des films ont été ajoutées page 46 (lignes 31 à 37) du document.*

· Les essais ont été réalisés sur des films de PE oxydés alors que les conditions prévalant dans les ISDND sont plutôt anaérobies. Ce choix ne pouvait se justifier que par la nécessité d'obtenir des résultats significatifs dans les délais impartis de l'étude.

*La remarque du relecteur est pertinente, mais rien n'exclut une entrée d'air accidentelle. C'est une éventualité à ne pas négliger puisqu'elle mettrait en péril la durabilité de la géomembrane. Cette hypothèse entre dans les cas extrêmes dans lesquels nous nous sommes placés. Ce point était précisé page 46 (lignes 38-39) et page 47 (lignes 1 et 2) du rapport.*

· Dans l'étude sur le comportement des anti-oxydants, les deux films testés n'ont pas utilisé le même anti-oxydant (Irganox 1330 et Irganox 1010) et ne sont pas réalisés avec la même résine. Cela n'a-t-il pas impacté les résultats de l'étude comparative ?

*La nature de la résine n'impacte pas les résultats car nous sommes toujours dans le cas de films fins et que nous n'avons pas de phénomène de diffusion. En revanche la nature de l'AO a une influence.*

· Concernant l'étude sur les mécanismes de biodégradabilité, deux films différents ont été utilisés : PEC13 et PEétalon. On regrette qu'au moins une résine ne soit pas semblable à

l'une de celles utilisées dans l'étude sur les anti-oxydants afin que les résultats de ces dernières puissent être reliés.

*Il est impossible de se procurer une résine de GMB marquée C13. De plus si aucune biodégradation n'est observée sur des PE de petites masses, a fortiori la biodégradation n'affectera pas les PE des GMB qui ont de grandes masses moléculaires.*

· Dans la partie consacrée aux géomembranes, le texte du tableau II, qui présente les propriétés de la géomembrane (densité à l'eau), semble indiquer que la résine utilisée est plus proche du PE0,3 que du PEGMB. Ceci reste à consolider.

*Dans la mesure où il s'agit de PEHD, les densités à l'eau restent comparables.*

· Trois milieux d'expositions chimiques et biologiques ont été testés : un lixiviat d'ISNDN (milieu biotique), des lixiviats synthétiques (biotique et abiotique), de l'eau distillée comme témoin. Le choix d'un lixiviat jeune (18 mois) en phase d'acidogénèse comme milieu d'exposition n'est représentatif que d'une phase très courte de la vie d'un ISNDN. Cependant, il représente les conditions les plus agressives à laquelle la GMB pourrait être soumise.

*Le choix de ce milieu a été discuté et choisi car la phase d'acidogénèse est, comme le dit le relecteur, l'étape la plus agressive à laquelle la GMB est soumise. De ce fait, elle paraît déterminante dans la durée de vie de la barrière d'étanchéité.*

· Différents types de lixiviats synthétiques, selon la nature des études menées, ont été fabriqués. Pour étudier l'influence de paramètres biologiques, deux types de milieux (aérobie et anaérobie) ont été testés. On peut s'interroger sur l'intérêt de tester la durabilité en phase aérobie.

*On n'est effectivement pas dans le cas le plus fréquent mais comme on l'a déjà dit plus haut, le milieu aérobie ne peut pas être ignoré. De plus, cette expérience avait également pour objectif de simuler ce qui pourrait se passer dans les bassins d'aération des lixiviats.*

· L'essai de vieillissement en étuve est peu documenté dans le rapport. La durée d'exposition à la température de 105° n'est pas précisée. Le choix des 105° est-il motivé ?

*Non, nous n'avons pas de motivation particulière pour le choix de cette température.*

· Le plan d'expérience d'évaluation de la biodégradabilité des PE (Figure 13) gagnerait à être mieux légendé.

*La figure 13 a été complétée.*

· L'idée de lier le développement de micro-organismes à la dégradation du polymère est intéressante et mériterait d'être consolidée. Par ailleurs, les choix des organismes d'essai ne sont pas motivés.

*Les incubations n'ont pas été réalisées à partir de souches pures. Il a été choisi d'utiliser un inoculum provenant d'un lixiviat d'installation de stockage afin d'avoir des populations microbiennes diverses et proches de celles qui sont susceptibles d'être en contact avec les géomembranes sur site.*

- Le choix de la déformation de 7 % n'est pas documenté. Ce choix n'est pas neutre. On est très proche de la limite de fonctionnement élastique de la membrane. Il paraît élevé, en particulier pour les membranes en fond d'installation.

*L'expérience du LTHE permettait de savoir que sur des essais d'une durée de 2 à 3 ans correspondant à la durée du contrat, les variations des caractéristiques mesurées au niveau mécanique ne pouvaient pas être importantes. C'est pourquoi nous avons choisi volontairement un taux de déformation relativement important tout en nous assurant de bien rester dans le domaine élastique. Ce point a été précisé dans le document.*

- Le choix de l'essai par œdoperméamétrie simple n'est représentatif que pour une membrane située en fond d'installation. La réponse d'une membrane sollicitée en traction et compression serait-elle la même ?

*La mise en traction et en compression n'est pas autorisée. Il n'existe pas de résultats permettant de dire quelles seraient les différences. Ce type pratique n'étant pas encouragé, cela n'a pas été investigué.*

- Les essais d'adsorption des géotextiles ont été réalisés en condition normalisée (23°C). Les conditions de température dans les ISDND sont plus proches de 35°C. Y a-t-il une influence de la température sur le résultat ?

*Oui, il y a une influence de la température. Elle a été investiguée mais non publiée à ce jour. N'étant pas couverts par une publication, nous ne mentionnons pas les résultats dans le rapport DURAGEOS.*

*En revanche, nous n'avons pas de résultat sur la diffusion à 35°C. Nous ne pouvons donc pas conduire l'analyse complète à cette température de 35°C.*

- L'indicateur de vieillissement IAOIR850 donné dans la formule de la page 51 met en dénominateur un epsilon de 318 alors que la littérature (Djouani et al.) propose 333 pour cette bande d'absorption (idem page 60).

*Les calculs ont été faits avec un  $\epsilon$  de 333. La formule reportée correspond aux premiers calculs de l'étude. L'erreur a été corrigée dans le rapport page 67 (ligne 21) et dans le tableau XIV page 76.*

## **I- 2- Sur le chapitre III – Vieillissement des GMB**

- Influence du tensio-actif : l'évolution de l'indicateur de vieillissement UV (IAOUV) (Figure 29(b)) montre une perte de l'AO plus importante dans l'eau que dans les autres milieux. L'interprétation de ce résultat n'est pas claire.

*L'hypothèse avancée pour ce phénomène est donnée page 79 (lignes 20 à 26).*

- Sur la courbe d'évolution du logarithme du TIO190 mesuré par AED du PEGMB en fonction du temps d'immersion dans le lixiviat d'ISDND, il aurait été intéressant de maintenir les résultats obtenus pour la température de 70°C. De même, on a du mal à comprendre

pourquoi la durée de la phase d'équilibre n'est pas la même pour les deux températures. Le choix de la durée de cette phase détermine l'exclusion de certains résultats (rupture de pente ou résultats aberrants ?). Par ailleurs, sur la courbe d'évolution du logarithme du TIO190 mesuré par IRTF du PEGMB immergé dans l'eau distillée à 70°C et 85°C, il serait intéressant de motiver l'exclusion de certains points pour réaliser la régression linéaire. Ces choix conditionnent et donc relativisent l'analyse qui est faite dans le tableau 15.

*Afin de ne pas alourdir le document, il me semble plus opportun de se référer à la thèse de Carlota PONS (Pons, 2012).*

- Les incubations à différentes températures ont permis aux auteurs de déterminer des constantes d'extraction pour les utiliser dans la modélisation de la cinétique d'extraction des AO dans les GMB. Les hypothèses prises pour déterminer ces constantes devront être documentées (exclusions de certains résultats).

*Les détails des calculs sont reportés dans la thèse de Carlota PONS (Pons 2012). Cette référence a été ajoutée page 80 (lignes 20 à 22).*

- Suivi de la biodégradation du polyéthylène : il est important de confirmer si le processus de biodégradation constaté sur le film PEGMB est bien lié à une dégradation du polymère ou à celle des produits d'oxydation. Les résultats des analyses par couplage chromatographique en phase liquide et spectrométrie de masse haute résolution devraient permettre de confirmer ou non cette biodégradation du polymère.

*L'utilisation de la chromatographie en phase liquide et spectrométrie de masse haute résolution était indiquée dans le rapport pages 91 (ligne 29) et 93 (ligne 27).*

- La croissance de biofilms est fortement influencée par l'état d'oxydation de la surface du PE puisque la formation d'un biofilm a été observée uniquement sur le PE pré-oxydé et uniquement en milieu aérobie. Le milieu aérobie n'est présent que dans une phase courte de la vie d'un ISBN.

*Oui, mais c'est une phase critique à ne pas négliger. De plus, dans les bassins d'aération, ces conditions sont continues.*

- On notera que le développement de la biodégradation n'existe qu'en milieu anaérobie tandis que le développement de biofilms n'existe qu'en milieu aérobie. Les deux conditions ne peuvent être simultanées dans un ISDND.

*Effectivement. Mais pour qu'il y ait dégradation il n'est pas toujours nécessaire qu'un biofilm se développe. Le processus peut se passer en phase planctonique. C'est certainement ce qui se passe en milieu anaérobie.*

- Influence des évolutions physico-chimiques sur les paramètres de diffusion (disques vieilliss) : on peut s'interroger sur la masse de l'échantillon 7 par rapport à celle de l'échantillon 10 à épaisseur sensiblement identique (tableau XVII). En ce qui concerne le coefficient de perméation (tableau XVIII), comment explique-t-on le plus faible coefficient de perméation des films vierges par rapport aux films vieilliss ? N'y a-t-il pas un lien avec l'hétérogénéité des films ?

*Les masses au global sont très variables entre 4 et 8 grammes. Cette valeur est cohérente avec celles qui sont dans les différents tableaux de données. Les diamètres des films étaient très variables, le surplus de matière a pu se trouver en périphérie de la zone testée.*

*Pour le moment, nous n'avons pas d'explication sur le coefficient de diffusion.*

· Vieillesse physico-chimique de la GMB (caractérisation mécanique) : la caractérisation des échantillons prélevés sur site est insuffisamment documentée pour permettre des comparaisons. Les dispersions de mesure, liées à l'essai de traction, doivent inviter les auteurs à rester prudents sur la possible comparaison entre les résultats obtenus en laboratoire et ceux obtenus par vieillissement sur site. En ce qui concerne l'extraction des anti-oxydants, comment explique-t-on que les résultats obtenus sur GMB-Lixiviat sortent de l'épure (cf. Figure 70) ? Nature du lixiviat retenu ? Dosage du tensio-actif ?

*Réponse de Patrick Pierson (LTHE) : Je suis d'accord avec les experts. Je n'ai pas vu de manière évidente un endroit où nous manquions de prudence mais en tous cas, je n'ai pas l'impression de m'être trop engagé dans mes conclusions au niveau des essais mécaniques. J'ai juste comparé une tendance de courbe sans aller plus loin.*

*Les principaux paramètres influents sur l'extraction des AO sont la température et la présence de tensio-actifs. Ici, la différence observée peut facilement être attribuée à l'action des tensio-actifs qui, dans le cas du lixiviat prélevé sur site, n'ont été ni identifiés ni dosés.*

· La comparaison entre les évolutions des TIO du PEGMB et de la GMB vieillis dans le lixiviat et dans l'eau (Figure 71 et Figure 72) montre que, contrairement aux résultats présents dans la littérature (Rowe et al., 2010), l'épaisseur de l'échantillon n'a pas d'influence sur la cinétique d'extraction des AO du PE. Cette différence est expliquée par les durées de vieillissement beaucoup plus faibles dans l'étude Durageos (250 jours) que dans les études menées dans la littérature (540 jours). Peut-on déterminer la durée de l'extraction « superficielle » avant mobilisation des AO présents dans l'épaisseur ?

*L'existence d'un gradient dynamique de concentration au sein de la GMB ne permet pas de déterminer une durée d'extraction superficielle des AO avant mobilisation des AO présents dans l'épaisseur. La diffusion dans l'épaisseur se produit simultanément à l'extraction superficielle.*

· Le tableau XXIII montre des valeurs de déformation à la rupture très différentes entre le film et la GMB. L'explication donnée, à travers une orientation privilégiée des molécules lors des opérations d'étirement liées à la fabrication, mériterait d'être consolidée par des essais (sens chaîne / sens trame) sur la GMB.

*Outre l'orientation, l'épaisseur elle-même des éprouvettes influence les valeurs de déformation à la rupture. Ces valeurs sont à prendre à titre indicatif pour une même géométrie et une même condition de mise en œuvre.*

· Figure 78 : à temps = 0, pourquoi la déformation à la rupture n'est-elle pas de 670 % ?

*La valeur donnée dans le tableau XXIII correspond à une moyenne de plusieurs essais, l'incertitude étant de 125 %. Les courbes des figures 77 et 78 correspondent à un de ces essais.*

· Page 104 (pages 119 et 120 du nouveau document) : par application de la régression linéaire de la Figure 83 au taux de cristallinité de la GMB vieillie (0,524), on trouve une concentration en fonction carboxyle de 0,184 mol.L<sup>-1</sup> (et non 0,05 mol.L<sup>-1</sup>). Or, par transfert dans la Figure 74, on trouve plutôt 40 Kg.mol<sup>-1</sup>. Ce constat affaiblit-il le raisonnement tenu ? Cela ne remet-il pas en cause le critère sur la masse molaire ?

*Je remercie le relecteur d'avoir noté cette erreur. La figure reportée n'est pas correcte. Elle a été modifiée dans le document.*

### **I- 3- Sur le chapitre IV – Vieillessement des géosynthétiques bentonitiques (GSB)**

· Pour le GSB vieilli, les auteurs observent une augmentation du coefficient de diffusion par rapport à celle du produit vierge. L'augmentation la plus importante a été observée dans le cas des COVs pour le TCE. La valeur dans le texte (facteur multiplicatif égal à 2,6) est différente de celle présentée dans le tableau XXX (1,8). Les auteurs évoquent également un rapport pour les conductivités hydrauliques de 8. Cette valeur n'est pas documentée. Si l'on se rapporte à la figure 89 (pour les COVs), on trouve plutôt 7 pour un nombre de volume de pores percolés de 5.

*La valeur correcte de TCE est 2,6. Elle est corrigée dans le rapport.*

*K passe de 8.6 10<sup>-12</sup> m/s (non visible sur le graphe échelle tronquée à 10<sup>-11</sup>) à 6.510<sup>-11</sup> m.s<sup>-1</sup>, ce qui fait un ratio de 7,6 arrondi à environ 8. Les valeurs extrêmes ont été ajoutées dans le texte.*

· Les résultats mis en exergue pour les méthylphénols ne sont pas transposables à l'ensemble des composés phénoliques (voir le cas des chlorophénols).

· L'étude de l'impact du vieillissement sur les coefficients de diffusion dans les GSB devrait être complétée (autres éléments que les COV et dérivés phénoliques) et consolidée sur les produits testés (multiplier le nombre des éprouvettes). Il est surprenant (tableau XXX) qu'une des deux éprouvettes vieilles ait une épaisseur après vieillissement supérieure à celle de l'éprouvette vierge. Si l'on tient compte de cette différence d'épaisseurs, les résultats obtenus sur les rapports vieilli/vierge sont moins nets pour les COV.

*Les variations d'épaisseurs sont reliées à la variation de masse surfacique et donc à la répartition inhomogène de bentonite dans le produit. C'est l'effet de la combinaison des deux qui doit être étudiée, donc le  $e_b$ . C'est bien la raison pour laquelle la comparaison entre vierges et vieillis est effectuée à  $e_b$  donné. Nous ne considérons pas que les résultats soient moins nets, nous avons travaillé autant que possible à  $e_b$  constant.*

*Nous sommes tout à fait d'accord avec la nécessité de travailler avec un plus grand nombre d'éprouvettes.*

· Les propriétés de la géomembrane PEHD utilisées dans les calculs sont celles d'une membrane vierge (tableau XXXII) alors que celles utilisées pour la GSB (tableau XXXIII) sont celles d'une GSB vieillie. Pourquoi le choix opéré a-t-il été différent ?

*Il n'existe pas de données pour les GMB vieilles. Les calculs ont été faits avec les données disponibles.*

· Le critère d'admissibilité (0,1 microgramme/litre) est-il pertinent ? Il s'agit d'un critère pour les eaux potables. Comment est prise en compte la capacité de dilution du milieu récepteur ?

*Au vu des deux documents <http://www.ineris.fr/centredoc/rapport-bpa-juin-2010-v2.pdf> et [http://www.eau-seine-Normandie.fr/fileadmin/mediatheque/Expert/Etudes\\_et\\_Syntheses/etude\\_2008/Guide\\_toxique/fiche\\_indiv/bisphenol\\_a.pdf](http://www.eau-seine-Normandie.fr/fileadmin/mediatheque/Expert/Etudes_et_Syntheses/etude_2008/Guide_toxique/fiche_indiv/bisphenol_a.pdf), des controverses en cours sur le seuil de 50 µg.(kg pc)<sup>-1</sup>. La valeur de 0,1 µg.L<sup>-1</sup> est considérée non pas comme un seuil intangible ou normatif de potabilité (en fait seuls les pesticides pris un par un ont une telle contrainte réglementaire, au demeurant peu scientifique comme toute norme), mais comme un simple ordre de grandeur de la concentration susceptible de se trouver dans les eaux de surface sans effet observé sur la santé des humains et des écosystèmes.*

### **Sur le chapitre V – Impacts écotoxicologiques, sanitaires et sociétaux du vieillissement des barrières d'étanchéité dans les ISDND**

· Évaluation de l'écotoxicité des transferts : le protocole d'essai retenu mériterait d'être argumenté (choix des indicateurs pour mesurer l'innocuité sur le milieu).

*Les indicateurs ont été choisis sur deux compartiments clefs des écosystèmes : les producteurs et les consommateurs.*

*Les algues sont choisies car elles sont à la base des chaînes trophiques et constituent donc des indicateurs d'atteinte précoce des écosystèmes. Elles sont de plus très sensibles à différentes classes de polluants qu'elles ont le pouvoir de bioaccumuler. L'atteinte des algues unicellulaires devrait donc se répercuter à d'autres niveaux de l'écosystème et c'est donc pour cette raison qu'elles sont souvent utilisées en écotoxicologie. Les deux espèces choisies dans cette étude sont représentatives de la majorité des milieux naturels.*

*Les levures sont des organismes décomposeurs et l'atteinte de ce compartiment aura des conséquences sur le cycle de la matière dans les écosystèmes.*

*Ces indicateurs ont été choisis pour leur pertinence écologique de manière à prédire un effet sur les écosystèmes récepteurs*

· Il aurait été intéressant de rechercher la dilution qui ne produit plus d'effet, ce qui pourrait contribuer à alimenter un scénario de prévision des risques relatifs à un point de rejet dans le milieu naturel.

*Une dilution sans effet aurait pu effectivement être recherchée comme il est mentionné dans le rapport page 145.*

*Le budget alloué pour cette étude ne nous a toutefois pas permis de réaliser davantage d'essais.*

*Les dilutions au 1/2 et 1/10 ont été testées dans un premier temps sans pouvoir prédire les résultats.*

· Dans le tableau XXXVI, on aurait aimé avoir la quantification des composants métalliques dans le lixiviat brut. Dans ce tableau, on peut s'interroger sur la cohérence de certains résultats. Le rapport gagnerait à s'enrichir d'une analyse critique de ces résultats.



*Celle-ci n'était pas dans le cahier des charges de départ et ces analyses ont été réalisées sur les fonds propres de l'ENTPE.*

*Les analyses ont été réalisées en absorption atomique dans le cadre d'autres activités du laboratoire de l'ENTPE. L'analyse du lixiviat de départ n'a pas été réalisée car l'échantillon ne pouvait pas être analysé sous forme brute (dosage des formes organiques).*

· Compte-tenu des difficultés constatées sur les résultats et leur « incohérence », il paraît difficile de statuer sur l'impact réel des produits de diffusion sur un milieu récepteur sans le contextualiser. La diffusion des éléments métalliques à travers la membrane devra être documentée.

*L'incohérence à laquelle font référence les relecteurs concerne, je suppose, les résultats concernant l'analyse des métaux. Sur ce point, je suis d'accord avec le fait que le résultat des analyses chimiques restent à confirmer. Je tiens à insister sur le point que l'analyse chimique ne figurait pas dans le cahier des charges.*

*Le résultat des bioessais est cohérent si on se réfère aux autres études réalisées sur des échantillons contaminés par des métaux lourds.*

*L'activation des réponses enzymatiques est classiquement observée avec les concentrations en éléments métalliques détectées par les analyses. La variation entre 24 heures et 48 heures peut être liée à plusieurs mécanismes (activation des activités étudiées correspondant à des mécanismes de détoxification) et toxicité cellulaire (autres mécanismes qui se superposent).*

*Rappelons que l'objectif de l'étude était uniquement l'étude écotoxicologique des échantillons de diffusion. Les effets observés peuvent traduire dans certains cas des effets synergiques liés aux mélanges d'éléments chimiques en présence*

## **Réponses complémentaires aux relecteurs (juillet 2014)**

· L'obtention de la nouvelle figure 83 laisse perplexe ; elle paraît être issue de l'ancienne courbe (cf. premier rapport et mise en questionnement par le rapport d'expertise) par translation de l'axe des ordonnées ; si cela est le cas, une justification s'impose.

=> Apporter une justification détaillée dans la réponse aux relecteurs.

*La nouvelle courbe n'est en aucun cas le résultat d'une translation de l'axe des ordonnées de la première courbe.*

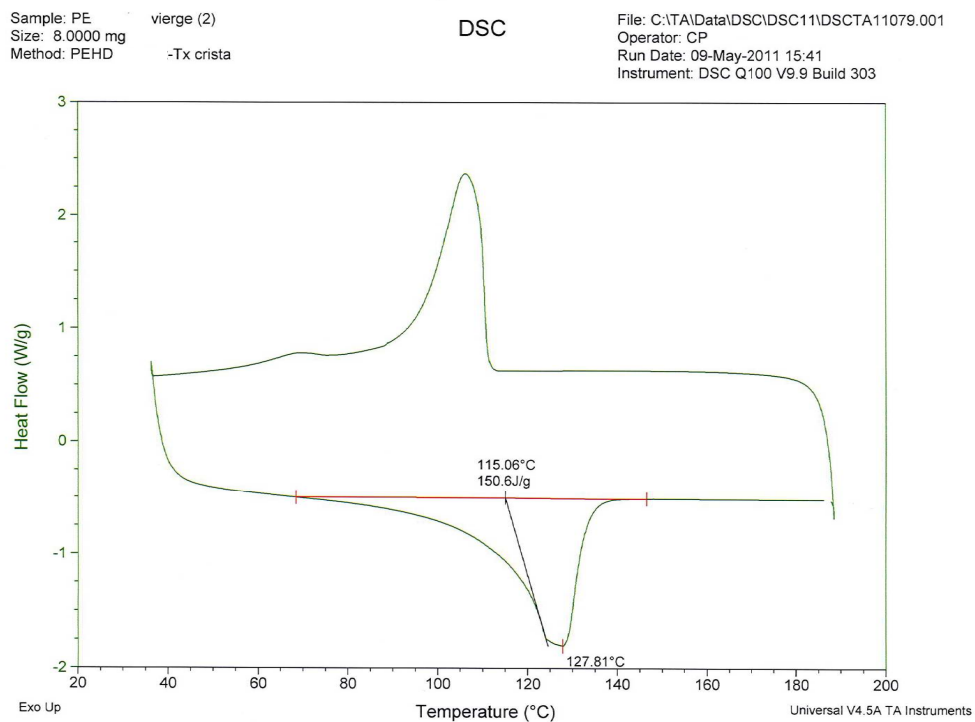
*Les essais AED ont été réalisés au laboratoire PIMM par une stagiaire (Charlotte Garapon) dans le cadre d'un projet de fin d'étude. Les premières intégrations ont été faites au laboratoire PIMM par cette stagiaire avec la méthode de calcul du logiciel de l'appareil utilisé pour les mesures. Les valeurs obtenues correspondent à celles reportées sur la première courbe.*

*Quelques mois plus tard, au moment de la rédaction du mémoire de thèse de Carlota Pons (doctorante au laboratoire CPDM de l'Ifsttar), nous nous sommes rendus compte que les valeurs des taux de cristallinité du PE<sub>GMB</sub> pur calculés aux laboratoires PIMM et CPDM de l'IFSTTAR étaient différentes (0,46 pour PIMM et 0,51 pour CPDM). Carlota Pons a alors recalculé toutes les enthalpies de fusion avec une autre méthode de calcul et en définissant*

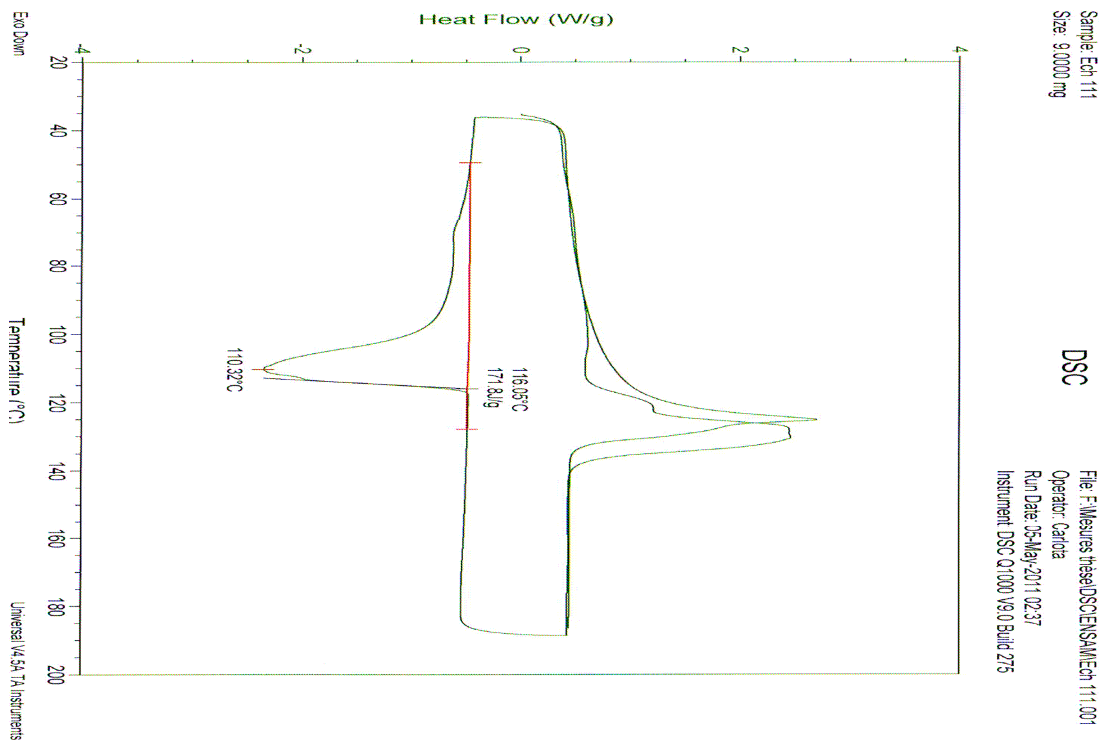
d'autres bornes pour la ligne de base. Les valeurs obtenues correspondent à celles reportées sur la deuxième courbe.

Pour chacune des deux séries de mesures, les bornes de la ligne de base considérées sont restées identiques ce qui explique l'impression de translation des points. En regardant mieux les graphiques, on voit que si les valeurs expérimentales des taux de cristallinité du PE<sub>GMB</sub> non oxydé sont différentes, il en est de même pour les pentes des droites de tendance des deux courbes (0,3633 et 0,3803). Les points ne proviennent donc pas d'une simple translation mais de nouveaux calculs.

Afin de lever tout doute sur l'origine des valeurs, je joins à mon explication les thermogrammes du PE<sub>GMB</sub> pur (Thermogramme 1), dont le nom commercial noté doit rester confidentiel, et oxydé ( $[CO] = 0,22 \text{ mol.L}^{-1}$ ) avec les enthalpies déterminées à l'Ifsttar (Thermogramme 2).



Thermogramme 1 : Thermogramme du film de PE vierge étudié dans le projet DURAGEOS



Thermogramme 2 : Thermogramme du PE étudié dans le projet DURAGEOS oxydé ( $[CO = 0,22 \text{ mo.L}^{-1}]$ )

· Le rapport, dans son ensemble (à l'exception de ses conclusions), n'a pas intégré les remarques sur la non prise en compte des capacités d'absorption (dilution) des pollutions par le milieu récepteur ; c'est infiniment regrettable.

=> A minima, remplacer dans le résumé du projet « La quantification des transferts à l'échelle de la barrière d'étanchéité montre que sous les hypothèses de calculs adoptées et en l'absence d'adsorption sur le sol et le GSB, avec la barrière d'étanchéité actuelle mise en place en fond d'ISDND, on ne peut pas obtenir de protection permettant d'atteindre une concentration dans la nappe inférieure à  $0,1 \mu\text{g/L}$  pour le bisphénol A. » par « La quantification des transferts à l'échelle de la barrière d'étanchéité montre que sous les hypothèses de calculs adoptées et en l'absence d'adsorption sur le sol et le GSB d'une part et de prise en compte de la dilution dans la nappe réceptrice d'autre part, avec la barrière d'étanchéité actuelle mise en place en fond d'ISDND, on ne peut pas obtenir de protection permettant d'atteindre une concentration dans le milieu récepteur inférieure à  $0,1 \mu\text{g/L}$  pour le bisphénol A. »

*Remplacement effectué dans le résumé (lignes 26 à 31) qui a été placé après la première page, avant la table des matières.*

· Page 44 : remplacer « La géomembrane (GMB) étudiée était une GMB en polyéthylène haute densité (PEHD) fabriquée..... » par « La géomembrane (GMB) étudiée était une GMB en polyéthylène fabriquée.... ».

*Bien que nous ayons ici utilisé la nomenclature usuelle dans le domaine des géosynthétiques comme nous l'expliquons à la page 46 (lignes 12 à 18), le remplacement*

*demandé a été effectué page 48 (ligne 23). Il est vrai que la dénomination « PE » est plus juste du point de vue de la structure du polymère utilisé dans la GMB.*

- La densité du tableau II n'est pas celle du PE GMB décrit au tableau I

*La densité reportée dans le tableau II correspond à la densité de la GMB alors que dans le tableau I nous reportons les propriétés des films de PE.*

- Page 45 : remplacer "Bien que le milieu de vieillissement soit très différent de celui des lixiviats d'ISDND, cette GMB représentait une opportunité pour étudier l'état de vieillissement de GMB vieilles dans des conditions réelles" par "Bien que le milieu de vieillissement soit très différent de celui des lixiviats d'ISDND, cette GMB représentait une opportunité pour étudier l'état de vieillissement de GMB vieilles sur sites"

*Remplacement effectué page 49 (ligne 22).*

- Revoir la légende de la figure 82 (version .pdf)

*La légende a été modifiée. Les courbes qui correspondent aux expositions aux UV ont été enlevées (dans les alvéoles, les UV n'interviennent pas) mais pourront être remises si le relecteur le juge nécessaire.*

- Page 127 : remplacer "Le modèle non empirique que nous avons utilisé confirme que la durée de vie est majoritairement gouvernée par l'extraction des stabilisants. On voit ici la nécessité d'approfondir l'étude du mécanisme d'extraction des AO en en prenant en compte de la nature de l'AO et du lixiviat" par "Le modèle non empirique que nous avons utilisé confirme que la durée de vie est majoritairement gouvernée par l'extraction des stabilisants. On voit ici la nécessité d'approfondir l'étude du mécanisme d'extraction des AO en prenant en compte la nature de l'AO et du lixiviat et l'épaisseur de la membrane (cinétique de mobilisation des AO)"

*La phrase a été complétée page 130 (ligne 11)*

- Page 134 : remplacer "Tableau XXXII : Propriétés de la géomembrane PEHD utilisées dans les calculs" par "Tableau XXXII : Propriétés de la géomembrane PE utilisées dans les calculs"

*Modification apportée page 137 (ligne 16)*

- Page 135 : tableau XXXIII, remplacer "porosity" par "porosité"  
: remplacer "La Figure 93 illustre l'effet d'une augmentation de la durée de vie de la géomembrane sur les concentrations dans la nappe" par "La Figure 93 illustre l'effet d'une augmentation de la durée de vie de la géomembrane sur les concentrations."  
: remplacer "Il n'en reste pas moins que dans tous les cas de figure la concentration au pic reste très nettement supérieure à 0,1 µg/L qui est l'ordre de grandeur de la concentration susceptible de se trouver dans les eaux de surface sans effet observé sur la santé des humains et et écosystèmes" par "Il n'en reste pas moins que, dans tous les cas de figure, la concentration au pic reste très nettement supérieure à 0,1 µg/L."

*«Porosity » a été remplacé par « porosité » dans le tableau XXXIII page 137*

*Suppression de la fin de la phrase « La Figure 93 illustre l'effet d'une augmentation de la durée de vie de la géomembrane sur les concentrations ~~dans la nappe~~ » faite page 138 (ligne 11)*

*Suppression de la fin de la phrase « Il n'en reste pas moins que dans tous les cas de figure la concentration au pic reste très nettement supérieure à 0,1 µg/L ~~qui est l'ordre de grandeur de la concentration susceptible de se trouver dans les eaux de surface sans effet observé sur la santé des humains et écosystèmes~~ » page 138 (lignes 12-13).*

· Page 137 : remplacer "Pour le PCP, contrairement à ce qui a été observé avec le BPA, un certain nombre de configurations testées permettent d'apporter un niveau de protection de la nappe satisfaisant" par "Pour le PCP, contrairement à ce qui a été observé avec le BPA, un certain nombre de configurations testées permettent d'apporter un niveau de concentration inférieur à 0,1 µg/L"

*Remplacement effectué page 140 (ligne 20).*

· Page 138 : remplacer "A mesure que la concentration en composé phénolique diminue, la protection est assurée dans un nombre de configurations de plus en plus importantes" par "A mesure que la concentration en composé phénolique diminue, un nombre de configurations de plus en plus important génère une concentration inférieure à 0,1 µg/L".

*Remplacement effectué page 141 (lignes 8-10).*

· Page 139 : remplacer "On ne dispose par contre toujours pas d'une protection adéquate dans le cas d'une atténuation minimale" par "En revanche, une atténuation minimale génère une concentration supérieure à 0,1 µg/L".

: remplacer "Dans le cas de la configuration avec GSB, qui est à nouveau équivalente à la configuration réglementaire, lorsque l'atténuation minimale est considérée, la protection est suffisante si la durée de vie de la géomembrane est de 160 ans" par "Dans le cas de la configuration avec GSB, qui est à nouveau équivalente à la configuration réglementaire, lorsque l'atténuation minimale est considérée, la concentration est inférieure 0,1 µg/L si la durée de vie de la géomembrane est de 160 ans"

*Remplacements effectués page 142 (lignes 2-3 et ligne 5).*

· Page 140 : remplacer "Ces résultats mettent en évidence la nécessité pour affiner les résultats de calcul de disposer de valeurs plus précises de temps de demi-vie dans le déchet et les sols pour ces polluants, ainsi que de leur proportion dans les déchets, et de leur capacité d'adsorption dans les sols" par "Ces résultats mettent en évidence la nécessité pour affiner les résultats de calcul de disposer de valeurs plus précises de temps de demi-vie dans le déchet et les sols pour ces polluants, ainsi que de leur proportion dans les déchets, et de leur capacité d'adsorption dans les sols. La connaissance des transferts ainsi mieux évalués devra être analysée à la lecture de l'aptitude du milieu récepteur à accepter cette pollution (dilution)."

*Remplacement effectué page 143 (lignes 19 à 23)*

· Page 144 : remplacer "L'analyse des éléments métalliques laisse apparaître une diffusion à travers les géomembranes" par "les résultats obtenus sur éléments métalliques semblent laisser apparaître une diffusion de ces éléments à travers les géomembranes".

*Remplacement effectué page 147 (ligne 23).*

· Page 145 : remplacer " .....complémentaires apparaissent indispensables pour établir un scénario d'évaluation des risques, il est impossible à ce jour de garantir l'innocuité des produits de diffusion pour l'environnement" par "complémentaires apparaissent indispensables pour établir un scénario d'évaluation des risques, il est impossible à ce jour de garantir le non-impact des produits de diffusion sur l'environnement".

*Remplacement effectué page 148 (ligne 2).*

· Au niveau de la conclusion :

- page 159 : remplacer "Les analyses écotoxicologiques des solutions de transfert à travers la GMB neuve ne permettent pas de garantir l'innocuité des produits de diffusion pour l'environnement" par "Les analyses écotoxicologiques des solutions de transfert à travers la GMB neuve ne permettent pas de garantir le non-impact des produits de diffusion sur l'environnement".

: rajouter à la suite de la phrase ci-dessus : "Des études d'impact du rejet sur le milieu récepteur doivent être conduites pour intégrer la capacité d'absorption (dilution) du milieu récepteur."

*Le remplacement page 162 (ligne 34) et l'ajout page 162 (ligne 34 à 36) ont été effectués.*

- page 160 : remplacer "Par l'étude de la quantification des transferts à l'échelle de la barrière d'étanchéité, nous avons montré que sous les hypothèses de calculs adoptées et en l'absence d'adsorption sur le sol et le GSB, avec la barrière d'étanchéité actuelle mise en place en fond d'ISDND, on ne peut pas obtenir de protection permettant d'atteindre une concentration dans la nappe inférieure à 0,1 µL pour le bisphénol A." par "Par l'étude de la quantification des transferts à l'échelle de la barrière d'étanchéité, nous avons montré que sous les hypothèses de calculs adoptées et en l'absence d'adsorption sur le sol et le GSB d'une part et de prise en compte de la dilution dans la nappe réceptrice d'autre part, avec la barrière d'étanchéité actuelle mise en place en fond d'ISDND, on ne peut pas obtenir de protection permettant d'atteindre une concentration dans le milieu récepteur inférieure à 0,1 µg/L pour le bisphénol A."

*Remplacement effectué page 163 (lignes 10 à 15).*

## Liste des abréviations

ACD	Analyse Calorimétrique Différentielle
AED	Analyse Enthalpique Différentielle
AO	Antioxydant
ATR	Atenuated Total Relexion (Réflexion Totale Aténuée)
BPA	Bisphénol A
CES	Chromatographie d'Exclusion Stérique
CES-HT	Chromatographie d'Exclusion Stérique Haute Température
CLHP	Chromatographie Liquide Haute Performance
COV	Carbone Organique Volatil
CP	Chlorophénol
DCA	Dichloroéthane
DCM	Dichloroéthylène
DCP	Dichlorophénol
DND	Déchets Non Dangereux
ECH	Echantillon
GC-MS	Chromatographie Gazeuse avec une détection par Spectrométrie de masse
GMB	Géomembrane
GSB	Géosynthétique Bentonitique
GTX	Géotextile
Ip	Indice de polydispersité
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier
IRTF-ATR	Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflexion Totale Aténuée
ISDND	Installation de Stockage de Déchet Non Dangereux
Mn	Masse moléculaire en nombre
Mw	Masse moléculaire en poids
OM	Ordures Ménagères
PCP	Pentachlorophénol
PE	Polyéthylène
PE <sub>0,3</sub>	Film de polyéthylène contenant 3% d'antioxydant Irganox 1010
PEBD	Polyéthylène Basse Densité
PE <sub>C13</sub>	Film de polyéthylène marqué au carbone 13
PE <sub>GMB</sub>	Film de polyéthylène de la géomembrane
PEHD	Polyéthylène Haute Densité
TCE	Trichloroéthylène
TCP	Trichlorophénol
TeCP	Tétrachlorophénol
TIO	Temps d'Induction à l'Oxydation

## Introduction

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, leur quantité représente encore un flux très important à gérer : plus de 31 millions de tonnes de déchets des ménages (soit environ 500 kg par personne et par an incluant les ordures ménagères (OM), les encombrants et les déchets verts), 14 millions de tonnes de déchets des collectivités, auxquels on peut ajouter 95 millions de tonnes de déchets industriels non dangereux dont près de 5 millions de tonnes sont collectées avec les OM (ADEME-IFEN, 2002). Si les filières visant à la valorisation des matériaux recyclables (emballages) se sont développées, les installations de stockage de déchets non dangereux (ISDND) restent un maillon incontournable d'une gestion intégrée des déchets. En 2002, ces installations traitaient 51% des DND en France. Cette proportion est tombée à 48% en 2006. Récemment, le Grenelle de l'environnement a formulé des propositions actées pour une limitation des flux à destination du stockage et de l'incinération. Malgré cela, le stockage des déchets continuera à jouer pour les décennies à venir un rôle central et indispensable dans la filière d'élimination de déchets. A ces installations de stockage de déchets 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 donc un enjeu économique, environnemental, sanitaire et social important.

Les nouvelles dispositions réglementaires, notamment l'arrêté ministériel du 9 septembre 1997 modifié relatif aux installations de stockage de déchets non dangereux, ont permis de diminuer considérablement les risques et l'impact de ces ouvrages sur l'environnement grâce à un meilleur confinement des déchets stockés. Afin de limiter les échanges entre les déchets stockés et leur environnement, la réglementation actuelle préconise d'une part de les séparer par une interface qui assure dans le temps la collecte et l'évacuation des fluides (liquides et gaz) en provenance des déchets ou du milieu extérieur et d'autre part la mise en place d'une étanchéité composite en fond et sur les talus des casiers des installations de stockage de déchets non dangereux. Cette étanchéité composite est formée d'une barrière passive constituée du terrain naturel ou reconstitué, surmontée par une barrière active formée d'une géomembrane le plus souvent en polyéthylène haute densité (PEHD) et d'une couche drainante permettant la collecte des lixiviats vers des puits de pompage. Le principe de cette étanchéité est de limiter au maximum les transferts diffusifs et advectifs au travers de la géomembrane et de s'assurer une atténuation naturelle des transferts avec la couche d'argile. Afin de définir si une barrière présente une protection équivalente à la barrière de sécurité passive réglementaire, il existe un guide de recommandation pour l'évaluation de « l'équivalence » en étanchéité passive d'installation de stockage de déchets. Une deuxième version (version 2, février 2009) de ce guide a été diffusée, cette nouvelle version tient compte des dernières évolutions de la réglementation. Ainsi, dans le cas où sur site il s'avère difficile de trouver de l'argile répondant au critère réglementaire, une solution d'équivalence pourrait être envisagée par le renforcement de la couche de sol existant avec par exemple du géosynthétique bentonitique (GSB) (couche de bentonite comprise entre deux géotextiles en polypropylène).

Il est à souligner qu'après la fin de l'exploitation des installations de stockage de déchets, il existe une obligation réglementaire (arrêté ministériel du 9 septembre 1997 modifié) de suivi du site sur une période d'au moins égale à 30 ans (elle est de 60 ans dans certains pays d'Europe). Durant cette période, les effluents du site (gaz et lixiviats) sont collectés et traités et des travaux de maintenance sont réalisés en cas de nécessité.



Dans une optique générale de moindre impact environnemental final du stockage, se pose la question de l'adéquation de la durée de vie des barrières d'étanchéité, notamment géosynthétiques, avec une éco-compatibilité acceptable du massif de déchet. Le terme "acceptable" renvoie à l'ensemble des conséquences environnementales et socio-économiques des technologies géosynthétiques développées et mises en œuvre, à savoir :

Risques réels relatifs aux impacts environnementaux et sanitaires, modélisables suivant une analyse éventuellement monétarisée des voies d'exposition ;

Risques perçus de la technologie géosynthétique pour la protection des nappes, cause fréquente de controverses locales.

L'utilisation de géosynthétiques en étanchéité d'ISD étant systématique, une meilleure connaissance de la durabilité de ces matériaux et de l'évolution de leurs propriétés (chimique, mécanique, etc.) dans le temps est une priorité pour disposer d'installations sans risque de pollution pour l'environnement.

Dans ce contexte, afin d'améliorer les connaissances sur le vieillissement des géomembranes en PEHD et des GSB utilisés dans les milieux particuliers des ISDND, le projet DURAGEOS a rassemblé sept partenaires experts dans tous les domaines du vieillissement, aussi bien physico-chimique que biologique et mécanique, combinant des aspects expérimentaux et de modélisation, de l'écotoxicologie et de l'économie (IFSTTAR, Irstea, LTHE, ENTPE, PIMM, SE, VP) pour répondre à l'appel à projet du programme 2009 du RGC&U du MEDDE. Il a été labellisé par les pôles de compétitivité ADVANCITY, pour la région Ile-de-France et AXELERA, pour la région Rhône-Alpes. DURAGEOS a débuté le 09 décembre 2009 pour une durée de 3 ans.

Le projet DURAGEOS s'inscrit dans une volonté de maîtriser des ecotechnologies par la prédiction de la durabilité des barrières d'étanchéité géosynthétiques utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux (ISDND). Il entre plus précisément dans la recherche d'anticipation des risques de pollution de l'environnement par transfert de matière.

Par le développement et l'évaluation d'un modèle cinétique de prédiction de la durée de vie à très long terme (au moins 100 ans) des géosynthétiques au contact de lixiviats d'installation de stockage de déchets et l'utilisation d'un modèle de transfert des matières polluantes, le projet DURAGEOS cherchait à proposer des outils innovants de surveillance des ISDND fermées, en cours d'exploitation et à venir. Il visait ainsi à contribuer à la gestion de la qualité de l'environnement en prenant en compte l'impact sanitaire, environnemental et le suivi des conséquences économiques et sociales.

*In fine*, le projet de recherche DURAGEOS a permis une avancée notable pour pouvoir apporter des éléments de réponse aux préoccupations des professionnels en constituant une aide au choix des matériaux.

**Les produits finaux du projet de recherche DURAGEOS visés étaient :**

- **Un outil de prédiction de la durabilité des géosynthétiques utilisés dans les ISDND ;**
- **Un outil d'aide à la décision du choix des géosynthétiques à mettre en place pour les alvéoles futures ;**
- **Un moyen de prédiction des transferts advectifs et diffusifs au travers des géosynthétiques pour différentes échéances temporelles ;**
- **Un moyen de quantification des impacts potentiels des flux de matière issus des transferts au travers des matériaux d'étanchéité, sur la santé des écosystèmes récepteurs.**

Après avoir décrit la structure du projet nous synthétisons dans ce rapport les résultats les plus significatifs que nous avons obtenus pendant ces trois années de recherche. Nous avons

choisi de suivre une logique globale qui réunit les différentes études. Ce rapport se décompose en cinq chapitres :

Dans le **premier chapitre**, nous faisons un état de l'art qui situe les connaissances sur l'utilisation des GMB et des GSB dans les ISDND, les mécanismes physiques, physico-chimiques et biologiques impliqués dans le vieillissement du PE dans les ISDND. Cette 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.

Le **deuxième chapitre** présente les différents matériaux et les conditions d'exposition (compositions chimiques et biologiques des milieux et températures) des échantillons. Les méthodologies et la détermination des indicateurs de vieillissements sélectionnés sont décrites.

Le **troisième chapitre** est consacré à l'exposition des GMB en PE en considérant tout d'abord les cinétiques de vieillissement de films fins de PE par perte des AO et par oxydation du polymère, l'influence des évolutions physico-chimiques sur la biodégradation des PE, les paramètres de diffusion et les propriétés mécaniques. Ensuite le comportement d'une GMB commerciale exposée dans différentes conditions est décrit. On trouvera également dans ce chapitre, un diagnostic de l'état de dégradation d'une géomembrane en PE vieillie sur site selon les mécanismes étudiés et selon le critère de durée de vie déterminé. La dernière partie de ce chapitre décrit le modèle de prédiction non empirique de la durée de vie des GMB vieillissement des PE par perte des stabilisants et oxydation du polymère de la GMB.

Le **quatrième chapitre** traite plus spécifiquement des transferts de matières à travers des GSB vieillies.

Le **cinquième chapitre**, après avoir présenté les impacts toxicologiques des transferts, évalue les conséquences toxicologiques de la diffusion de composés polluants. Dans ce chapitre nous nous efforçons de mettre en relation les quantités de transferts et leur caractère toxique avec les impacts sanitaires et sociétaux du vieillissement des barrières d'étanchéité dans les ISDND.

Enfin dans la conclusion nous faisons le point sur l'atteinte des objectifs que nous nous sommes fixés au démarrage du projet.

## Structure scientifique

Disposer d'un outil fiable de prédiction de durée de vie nécessite de mieux connaître, prédire et maîtriser les processus de vieillissement à long terme des barrières géosynthétiques utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux (ISDND).

La stratégie adoptée a été d'une part de développer un modèle cinétique de prédiction du vieillissement oxydatif des géomembranes qui prenne en compte les effets des attaques bactériennes et d'autre part d'utiliser un modèle de transferts de matières polluantes. Cette stratégie a nécessité la connaissance des mécanismes de vieillissements chimiques et mécaniques de ces matériaux en synergie avec l'activité des micro-organismes présents dans les lixiviats.

Pour cela, nous avons appliqué une méthodologie non empirique qui permet de développer un modèle de simulation de la dégradation des géomembranes en PEHD dans les ISDND, ce qui nécessite d'identifier les processus de vieillissement de ces GMB.

Il était donc nécessaire :

- De déterminer un protocole d'essai de vieillissement accéléré représentatif du vieillissement *in situ* ;
- D'identifier les processus de vieillissement des géosynthétiques ;
- De quantifier simultanément les attaques chimiques et biologiques et les modifications mécaniques. Recherche originale qui nécessite l'identification des microorganismes responsables à l'aide de méthodologies récentes et innovantes ;
- D'évaluer les transferts de matière ;
- D'évaluer l'écotoxicité des transferts.

Afin de raisonner à une échelle de temps compatible avec celle des transferts dans les aquifères (la centaine d'années), le projet DURAGEOS avait pour ambition de fournir les paramètres de transferts représentatifs de géosynthétiques vieillis. Ces études ont nourri le volet toxicologique du projet, destiné à quantifier les impacts des flux de matière sur la santé des écosystèmes récepteurs.

Les transferts de matière engendrés par le vieillissement sont la cause d'externalités réelles ou perçues pouvant créer de la conflictualité dans la gouvernance territoriale du stockage des déchets. Les résultats des travaux réalisés ont contribué à un meilleur cadrage et à la quantification de ces externalités.

Le volet économique du projet avait pour objectif de quantifier les externalités monétarisables liées aux transferts en fonction du vieillissement des géosynthétiques.

Les études ont été réalisées sur des géomembranes en PEHD, majoritairement utilisées en fond d'ISDND, et des GSB dans leur intégralité. Les matériaux ont été vieillis en laboratoire, en s'inspirant de méthodes issues de la littérature. Les mécanismes de vieillissement ont été suivis à l'aide d'indicateurs de vieillissement obtenus par des caractérisations physico-chimiques et mécaniques.

Les méthodes de vieillissement de laboratoire et les modèles ont été comparés aux résultats obtenus à partir de géosynthétiques prélevés dans des bassins de rétention d'eau. Bien que précieux pour la validation des méthodes de vieillissement comme des modèles de prédiction, les prélèvements de GMB et GSB dans des ISDND sont difficiles à réaliser et de tels échantillons n'ont pas pu être obtenus dans le cadre de DURAGEOS.

Pour répondre à ces objectifs, le projet DURAGEOS était structuré en 7 lots :

Lot 0 : Gestion et coordination du projet

Lot 1 : Mise au point et réalisation d'essais de vieillissement représentatifs

Lot 2 : Prélèvements d'échantillons de lixiviats et de géosynthétiques neufs et vieillis sur site

Lot 3 : Etude de la biodégradabilité des géosynthétiques

- Lot 4 : Caractérisation du vieillissement des géosynthétiques ;
- Lot 5 : Evaluation de l'impact sur l'environnement ;
- Lot 6 : Modélisation cinétique du vieillissement oxydant et prédiction de la durée de vie des géosynthétiques ;
- Lot 7 : Evaluation environnementale et économique.

Les lots 1 et 2 conditionnaient la réalisation du travail expérimental puisqu'ils avaient pour objectif de fournir les échantillons, neufs et vieillis qui étaient étudiés dans les lots 3 à 5.

Le lot 3 cherchait à évaluer la biodégradabilité du polyéthylène dans différentes conditions d'oxydoréduction et à identifier les microorganismes, présents dans les lixiviats, responsables de la dégradation de ces polymères. La biodégradabilité des GMB en PEHD utilisés dans les ISDND a ensuite été évaluée. La nature chimique des dégradations et leur impact sur les performances physiques (résistance à la traction, fragilité des soudures,...) et d'étanchéité ont été évaluées dans les lots 4 et 5.

Les lots 5, 6 et 7 représentaient l'aboutissement du projet.

Le lot 5 a modélisé les transferts de matière à travers des géosynthétiques neufs et vieillis. Il a permis d'évaluer les impacts environnementaux et sanitaires dus au transfert de matières polluantes. Ce lot avait une position particulière et centrale par son aspect environnemental ;

Le lot 6 a développé un modèle cinétique de prédiction du vieillissement des géosynthétiques à partir des indicateurs de vieillissement chimiques et physiques déterminés dans le lot 4.

Le lot 7, en liaison avec les résultats du lot 5, évaluait les coûts environnementaux et socio-économiques des risques environnementaux relatifs à l'utilisation des géosynthétiques en barrières d'étanchéité d'ISDND.

# Chapitre I - Etat de l'art

## II- Installations de stockage de déchets

### II- 1- Aménagement des ISDND : installations de stockage de déchets non dangereux

Le fonctionnement d'une ISDND est assimilable à un réacteur complexe à multi compartiments (biologique, minéral, organique de synthèse) qui réagissent de façon interactive simultanément ou non (London, 1994). L'ensemble des phénomènes conduit à l'entraînement par l'eau de molécules très diverses qui donnent lieu à des lixiviats, un des vecteurs essentiel de la charge polluante de ces installations (ADEME, 1995).

Afin d'assurer un confinement efficace et suffisamment durable des déchets ainsi qu'une maîtrise adaptée du lixiviat généré, les ISDND sont divisées en casiers hydrauliquement indépendants, eux-mêmes composés d'alvéoles, dans lesquelles sont stockés les déchets. Par ailleurs, la réglementation française impose depuis 1997 l'utilisation d'une barrière d'étanchéité au fond de l'installation qui limite le transfert des lixiviats vers les sols. Cette étanchéité est assurée par une structure multicouche constituée d'une barrière de sécurité dite passive et d'une barrière de sécurité dite active (Figure 1).

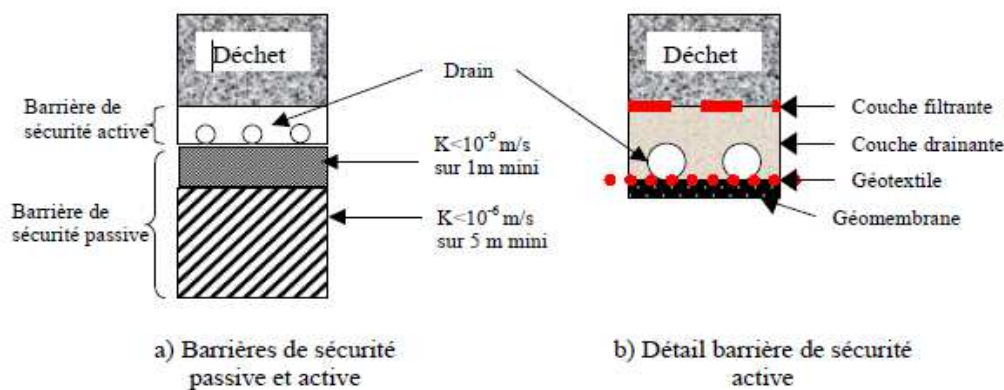


Figure 1: Aménagement d'un fond d'ISDND (Barral, 2008)

La barrière de sécurité passive, couche de matériau limoneux de 5 m d'épaisseur surmonté d'un matériau argileux, est associée à une barrière de sécurité active comprenant une géomembrane le plus souvent en PEHD sous le dispositif drainant des lixiviats. Dans le cas où le site de l'installation de stockage de déchets ne comporte pas naturellement la couche de matériau argileux d'un mètre d'épaisseur avec une perméabilité,  $k$ , inférieure à  $10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$  le recours à une solution d'équivalence peut être envisagé. C'est dans ce cadre qu'un géosynthétique bentonitique peut être placé sous la géomembrane en renforcement de la barrière passive. Un exemple d'agencement d'une alvéole de stockage de déchets est représenté sur la Figure 2.

Ainsi, la performance en étanchéité des fonds des ISDND dépend de deux matériaux relativement récents : les géomembranes en PEHD et les géosynthétiques bentonitiques. L'objectif du travail présenté ici est de contribuer à mieux estimer la durabilité de ces matériaux ainsi que les risques encourus lors de leur dégradation.

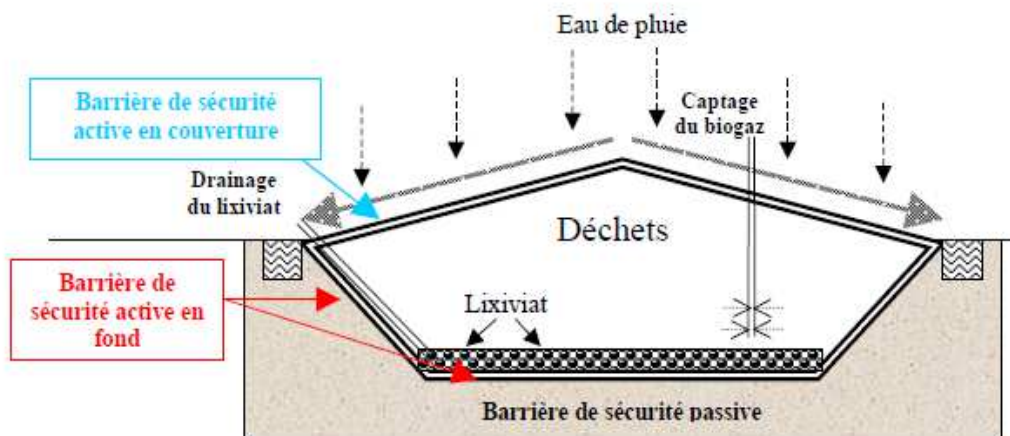


Figure 2: Coupe d'une alvéole d'un centre de stockage (Barral, 2008)

## II- 2- Différentes phases de dégradation des déchets non dangereux-Conséquences sur le vieillissement des géomembranes

Les différentes phases de dégradation des déchets ménagers sont déterminées en fonction de l'évolution biologique de la matière organique fermentescible. Certains auteurs (Kjeldsen, 1984 ; Bleiker, 1995) ont identifié cinq phases temporelles dont les paramètres indicatifs sont basés sur les variations qualitatives et quantitatives des lixiviats et des gaz produits (ISV, 2005) avec une première phase de dégradation aérobie suivie de quatre autres phases de dégradation anaérobie, faisant chacune intervenir un type de micro-organisme spécifique (Farquhar et Rovers, 1973):

### • Phase 1 - Aérobie

La première phase de dégradation, appelée phase initiale aérobie a lieu juste après l'ouverture des installations des centres de stockage. Elle se déroule en présence d'oxygène. L'activité des bactéries aérobies strictes permet la dégradation de la matière organique facilement dégradable et oxydable. Cette phase est également caractérisée par une élévation de la température comprise entre 50 et 70°C. Cette première étape est importante, car elle représente le premier maillon de la chaîne de dégradation des déchets et le déroulement des autres phases de dégradation en découle (Delineau et Budka, 2000). La durée de cette étape est courte : limitée par la présence d'oxygène, elle peut durer de quelques semaines à un mois au maximum (Mc Bean, 1995 ; Thonart, 1997 ; Delineau et Budka, 2000).

### • Phase 2 – Anaérobie acidogène

L'acidogénèse se traduit par la libération d'Acides Gras Volatils (AGV), une forte Teneur en Acide Carbonique (TAC élevée), et une diminution du pH du lixiviat. Ces conditions entraînent une solubilisation des éléments minéraux et des métaux lourds présents au sein du massif de déchets.

### • Phase 3 – Anaérobie céto-gène

Cette phase se caractérise par une diminution de la charge organique du lixiviat causée par la disparition des AGV. A l'inverse de la phase précédente, le pH augmente jusqu'à la neutralité, ce qui favorise le relargage des hydrogencarbonates en solution. Le milieu devient tamponné ce qui permet le développement des bactéries méthanogènes<sup>1</sup>. Leur croissance se remarque par la production progressive de méthane et par la disparition de l'hydrogène. La

<sup>1</sup> Bactérie méthanogène : bactérie anaérobie stricte qui, pour obtenir de l'énergie, réduit le gaz carbonique contenu dans le méthanol, le formate et l'acétate, en méthane.

réduction du CO<sub>2</sub> en méthane rend le milieu de plus en plus réducteur, ce qui limite la dissolution des espèces minérales.

- **Phase 4.** – Anaérobie méthanogène

Elle correspond à des teneurs en méthane importantes, de l'ordre de 50 à 60% en volume, et des teneurs en dioxyde de carbone comprises entre 40 et 50% en volume. Excepté la forte production de biogaz<sup>2</sup>, le lixiviat produit présente une faible Demande Chimique en Oxygène<sup>3</sup> (DCO) représentative d'une matière organique difficilement biodégradable, un relargage en éléments minéraux et métalliques très limité en raison d'une réduction très importante des espèces.

- **Phase 5.** – Maturation finale

Les phénomènes qui surviennent au cours de cette phase sont en général peu définis car ils sont beaucoup trop longs à mettre en évidence. Les suivis réalisés sur cette phase sont souvent effectués pendant des durées trop courtes pour voir une évolution. Toutefois, certains auteurs (Kjeldsen, 2002) ont tenté de prévoir les phénomènes dans le long terme de cette phase avec - l'oxydation du méthane (entrée progressive de l'air en surface) - l'intrusion de l'air (oxydation du méthane quasiment complète en surface et au sein du massif de déchets), la production de dioxyde de carbone (présence prédominante de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> caractéristique des conditions de dégradations aérobies, où les composés organiques et les espèces inorganiques réduites sont oxydés).

En conditions aérobies, l'oxydation des espèces contenues dans le lixiviat et le biogaz, peuvent conduire à une oxydation de la géomembrane en PEHD produisant des ruptures de chaînes moléculaires (Weiland, 1995; Koutny, 2006a ; Sudhakar, 2007a) à l'origine de la fragilisation des matériaux (Bonhomme, 2003). C'est donc après 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, 2006b).

Dans le cadre des problématiques de protection de l'environnement et du développement durable, il est indispensable de connaître le devenir des matériaux de protection des ISDND. Face au faible recul que nous avons sur l'utilisation des géomembranes dans ces installations (une vingtaine d'années) et à leur inaccessibilité lorsqu'elles sont situées en fond de site, la conception d'ISDND éco-compatibles à long terme nécessite de disposer d'essais de vieillissement accélérés représentatifs du vieillissement réel pour pouvoir prédire leur durée de vie de façon fiable.

### III- Géomembranes

Les **géomembranes** sont des produits minces, souples, continus et étanches aux liquides comme aux gaz, même sous les contraintes de service, et d'épaisseur supérieure ou égale à 1 mm.

#### III- 1- Géomembranes en PolyÉthylène Haute Densité (PEHD)

Le polyéthylène haute densité (PEHD) fait partie de la famille des polyoléfinés qui sont des polymères et des co-polymères d'hydrocarbures éthyléniques. Le PEHD est majoritairement cristallin avec des chaînes moléculaires régulières et alignées. Il est constitué de macromolécules de masses moléculaires moyennes en poids (Mw) extrêmement grandes, typiquement plusieurs centaines de milliers de Dalton. Le poids moléculaire affecte la

---

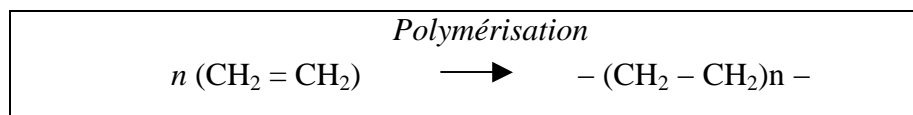
<sup>2</sup> Biogaz : Gaz produit par la fermentation de matières organiques végétales ou animales en l'absence d'oxygène. Le biogaz est un mélange composé essentiellement de méthane et de gaz carbonique.

<sup>3</sup> DCO : Mesure de la consommation en oxygène par des oxydants chimiques forts (classiquement le dichromate de potassium) pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau.

cristallinité d'un matériau : plus le poids moléculaire est élevé, le degré de cristallinité est faible. Il est aussi dépendant du temps disponible pour que la cristallisation se produise. Par exemple, pour une même famille de polymères, le PEHD sera d'autant plus cristallin que le Polyéthylène Basse Densité (PEBD). Le PEBD est flexible, moins dense et plus transparent que le PEHD (Dubord, 2006). En revanche, la structure linéaire du PEHD et sa plus grande densité, en font un matériau plus résistant.

Lorsque les polymères sont utilisés comme matériaux de structure, on leur ajoute d'autres substances lors des opérations de formulation, telles que : des charges (silice par exemple) afin de renforcer le matériau, ou encore des additifs (stabilisants par exemple) dans le but de limiter la dégradation du matériau.

Le polyéthylène est synthétisé à partir du monomère éthylène selon la réaction suivante :



La synthèse du PEHD est une réaction de polymérisation réalisée avec des catalyseurs de Ziegler-Natta. Ces catalyseurs sont des complexes métalliques qui sont obtenus par réduction de liaisons incluant des métaux de transition (par exemple, Titane(III)-chlorure) par des liaisons organo-métalliques (par exemple, le chlorure de diéthylaluminium). La longueur de la chaîne polymérique est fonction des conditions opératoires (température, ...) (Richaud, 2006a).

Le polyéthylène est un matériau très répandu dans la vie quotidienne et cela grâce aux nombreux avantages dus

- à ses propriétés physico-chimiques :

- ✓ Peu sensible à l'eau ;
- ✓ Grande résistance chimique ;
- ✓ Inerte vis-à-vis des acides, bases et solvants ;
- ✓ Structure semi-cristalline, avec par conséquent une partie solide cristalline et une partie amorphe ;

- et physiques intrinsèques :

- ✓ Température de fusion :  $T_f = 135^\circ\text{C}$  ;
- ✓ Température de transition vitreuse :  $T_g = -110^\circ\text{C}$  ;
- ✓ Densité :  $0,95 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

Néanmoins, le polyéthylène est sensible à la dégradation par les ultra-violet (UV) du rayonnement solaire ainsi qu'à l'exposition à la chaleur en présence d'oxygène. Or, la présence d'oxygène accompagnée d'une légère augmentation de la température (entre  $50^\circ\text{C}$  et  $70^\circ\text{C}$ ) correspondent aux conditions d'emploi des PEHD situés en fond d'alvéoles des ISD après la phase de post exploitation surveillée (Saadi, 2008). En effet, des températures de l'ordre de  $60^\circ\text{C}$ , générées par les réactions de dégradation des déchets ménagers, ont été mesurées au cœur du massif. Toutefois ces températures sont en général plus faibles dans l'environnement immédiat de la géomembrane (Maisonneuve, 1998).

### III- 2- Vieillessement des PEHD par thermo oxydation

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.



Deux types de vieillissement affectent les polymères : le vieillissement chimique et le vieillissement physique (morphologique). Dans le premier cas, il y a modification de la structure chimique des macromolécules ; alors que dans le second cas, il n'y a pas d'altération de la structure chimique, seule la configuration spatiale du matériau est affectée. Dans la pratique, le vieillissement chimique se superpose au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent.

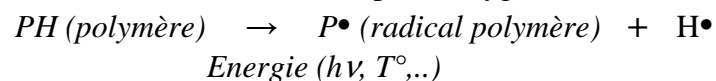
Les géomembranes en polyoléfine telles que le PEHD s'oxydent facilement, y compris à basses températures (Richaud, 2006a). Dans le contexte des ISDND, les PEHD placés dans les alvéoles ne sont pas soumis aux rayonnements UV du soleil. Ils subissent donc un thermo-vieillissement en milieu anaérobie et/ou aérobie selon la période considérée. Le vieillissement thermo-chimique oxydant est défini comme un vieillissement pendant lequel les facteurs externes sont la concentration en oxygène et la température (Richaud, 2006a).

Les conditions de thermo-oxydation des géosynthétiques ont été définies par Hsuan (2002) : ils sont partiellement voire totalement immergés, et s'oxydent dans des milieux parfois confinés et appauvris en oxygène (avec des fractions comprises entre 21 et 2% d'O<sub>2</sub>).

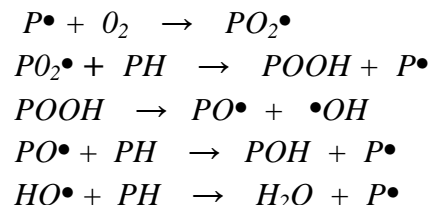
La thermo-oxydation est un processus radicalaire en chaîne (Pospisil, 1993 ; Zweifel, 1996 ; Denisov, 2000). La réaction est amorcée par un paramètre extrinsèque, tel qu'une impureté au sein du matériau ou la température environnante, qui induit la formation de radicaux.

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

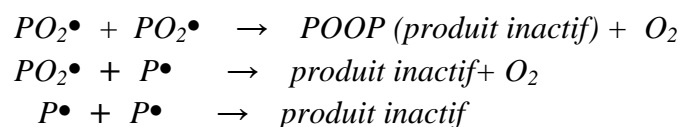
- ① **Amorçage** avec la création de radicaux (pas d'oxygène nécessaire) :



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



- 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-accélérée : le radical polymère P•, qui entraîne la propagation, est régénéré tout au long du processus d'auto-oxydation.

### III- 3- Vieillissement des PEHD par biodégradation

La biodégradation peut être définie comme étant la dégradation causée par les enzymes des micro-organismes dans des conditions aérobies ou anaérobies entraînant un changement significatif dans la structure chimique du matériau (Khabbaz, 1999).

### III- 3- 1- Acteurs et facteurs de la biodégradation

Deux grandes familles de facteurs interdépendants influencent le processus de biodégradation : la composition chimique et microbiologique du milieu.

#### • *Composition chimique du milieu de dégradation*

La dégradation des matériaux dépend d'un certain nombre de facteurs physico-chimiques qui sont également déterminants pour la croissance des micro-organismes présents dans le milieu. Parmi ces facteurs, citons notamment la température, l'humidité, le pH, la présence ou non d'oxygène et l'approvisionnement en différents nutriments (Saadi, 2008).

La **température** influence la multiplication bactérienne et le métabolisme. A la température optimale de croissance, un type de bactérie donné croît plus rapidement. La vitesse de croissance se réduit lorsque la température s'écarte de cet optimum. Pour toute espèce bactérienne, il existe une température optimale et une température minimale au-delà desquelles la croissance s'arrête.

La majorité des espèces bactériennes se multiplient préférentiellement à des **pH** voisins de la neutralité (6,5 à 7,5), mais elles sont capables de croître dans une plus large gamme de pH.

C'est vis-à-vis de l'**oxygène** que les exigences des bactéries sont les plus précises. Lors de leur métabolisme énergétique certaines bactéries utilisent l'oxygène moléculaire comme accepteur d'électrons. Ces bactéries ont obligatoirement besoin d'oxygène libre et elles sont qualifiées d'aérobies strictes. Les bactéries micro-aérophiles sont des bactéries qui ont besoin d'oxygène, mais qui ne supportent pas une tension en oxygène équivalente à celle de l'air et ne peuvent se multiplier qu'en présence d'une faible quantité d'oxygène (Euzéby, 2008). A l'opposé, les bactéries anaérobies ne peuvent se multiplier et survivre qu'en l'absence d'oxygène et sont détruites par sa présence. Il existe également des bactéries aéro-anaérobies qui peuvent croître aussi bien en présence qu'en absence d'oxygène. Les bactéries anaérobies-aérotolérantes tolèrent l'oxygène mais leur croissance est meilleure en anaérobie.

La disponibilité de l'**eau** présente dans l'atmosphère ou dans un substrat intervient dans la croissance bactérienne. Elle joue un rôle fondamental en solubilisant les nutriments, en assurant leur transport et en assurant les réactions d'hydrolyse.

#### • *Composition microbiologique du milieu de biodégradation*

L'environnement biologique, dans lequel les polymères sont placés joue un rôle essentiel dans leur dégradation car il abrite les micro-organismes responsables des attaques biologiques. Ces micro-organismes, champignons et bactéries notamment, synthétisent des enzymes actives sur le polymère cible, afin d'initier le processus de fragmentation des chaînes du polymère dans le but de pouvoir les assimiler. Puis, les composés assimilés sont minéralisés. Ils sont transformés par les micro-organismes en eau et en dioxyde de carbone dans des conditions aérobies ou en eau et méthane dans des conditions anaérobies (Saadi, 2008).

#### • *Croissance bactérienne en biofilm*

La croissance bactérienne est l'accroissement ordonné de tous les composants de la bactérie. Elle aboutit à l'augmentation du nombre de bactéries. Au cours de la croissance, il se produit, d'une part, un appauvrissement du milieu de culture en nutriments et, d'autre part, un enrichissement en sous-produits du métabolisme, éventuellement toxiques. Les bactéries peuvent s'attacher aux surfaces, s'associer entre elles et s'entourer d'un polymère organique pour constituer un biofilm. Un biofilm est une couche de micro-organismes, contenus dans une matrice solide, se formant sur des surfaces en contact avec un milieu liquide. Les biofilms sont caractérisés par une hétérogénéité spatiale : il existe des variations métaboliques importantes à l'intérieur du biofilm et à l'interface milieu liquide/solide (Courcol, 2008).

### III- 3- 2- Mécanismes de biodégradation

Les géosynthétiques sont souvent considérés comme inertes biologiquement dans les conditions d'utilisation en ISDND. Cependant, deux articles sur la biodégradation des plastiques et notamment du polyéthylène (Koutny, 2006a; Shah, 2008) indiquent que, même si ces molécules sont particulièrement résistantes à la biodégradation certains microorganismes sont capables de dégrader le polyéthylène pré-oxydé voire même vierge (Hadad, 2005; Sivan, 2006). Or, dans les ISDND, les polymères sont en contact avec une population riche et diversifiée de microorganismes. De plus, les temps de contact sont extrêmement longs : 30 ans pour la période de suivi post-exploitation, voire plusieurs siècles si on considère certaines estimations de la durée de stabilisation des massifs de déchets stockés. Ainsi, la biodégradation des géosynthétiques, peu étudiée jusqu'à présent, pourrait s'avérer être un facteur de vieillissement dont l'influence a été jusqu'à présent sous-estimée.

La valeur importante de la masse moléculaire moyenne en poids des PE ne leur permet pas d'être consommés par les micro-organismes. Les macromolécules dont ils sont constitués sont trop grosses pour traverser les parois des cellules bactériennes. Les PE sont donc inaccessibles aux systèmes d'enzymes intracellulaires (Koutny, 2006a). En revanche, lors du processus de thermo-oxydation, la formation de groupements carbonyles et ester accompagnée de ruptures de chaînes dans la zone amorphe rend les polymères vulnérables aux attaques bactériennes.

Koutny (2006a) schématise le processus de biodégradation comme suit (Figure 3) : Les réactions d'oxydation produisent des molécules de plus faibles poids moléculaires terminées par des groupements carboxyliques, (1). Les molécules, encore trop grosses, ne peuvent toujours pas traverser la paroi cellulaire (2) ; de ce fait, seules les enzymes extracellulaires solubles des bactéries (3) ou celles associées à la paroi cellulaire (4) permettent une assimilation des produits d'oxydation par la bactérie. Toutefois, quelques enzymes peuvent agir directement *via* la production de radicaux susceptibles de diffuser à travers le film de polymère (5). Des bio surfactants (6) qui sont situés à la surface de la paroi cellulaire assurent l'adhésion des cellules et mobilisent les plus petits produits de dégradation de PE insolubles dans l'eau qui peuvent passer à travers la paroi cellulaire (7) (Koutny, 2006a).

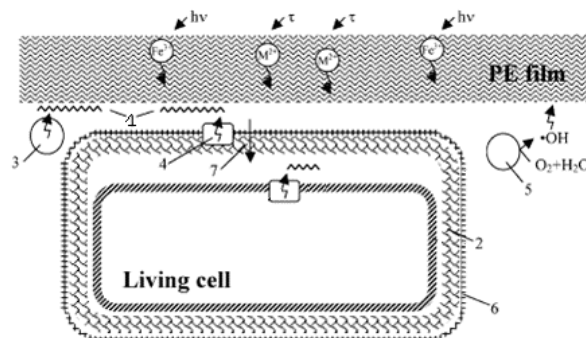


Figure 3: Mécanisme de biodégradation du Polyéthylène (Koutny, 2006a)

Le rapport entre les sites hydrophobes et les sites hydrophiles des polyoléfinés détermine fortement la biodégradabilité du polymère. En effet, les enzymes sont peu, voire pas actives, dans les milieux hydrophobes que sont les polymères. De même, le développement de biofilms et l'adsorption des micro-organismes à la surface du polymère sont favorisés par les matrices hydrophiles (Saadi, 2008). En effet, les enzymes extracellulaires produites par les micro-organismes hydrolysent spécifiquement les liaisons des groupements carbonyles et ester (Marten, 2003). La diminution de la masse moléculaire moyenne du polymère qui en

résulte, permet aux bactéries d'utiliser les chaînes hydrocarbonées du polymère comme source de nourriture et donc de participer aux phénomènes de dégradation des géomembranes.

### **III- 4- Vieillessement des GSB**

Les géosynthétiques bentonitiques (GSB) sont de plus en plus utilisés en ISD pour l'amélioration de l'étanchéité passive du site. Le Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire définit des équivalences d'étanchéité entre solutions avec ou sans GSB (MEEDAT, 2009). L'étude de leur vieillissement et de l'impact de ce vieillissement sur les transferts dans les barrières passives est donc importante. Egloffstein et al. (2002) indiquent que le phénomène majeur de leur vieillissement est lié à l'échange cationique conduisant à l'échange des cations  $\text{Na}^+$  initialement présents dans le matériau. Celui-ci se traduit par une augmentation de la conductivité hydraulique du GSB. Guyonnet et al. (2009) ont élaboré une méthodologie de vieillissement des GSB par l'utilisation d'un lixiviat synthétique représentatif de la composition chimique des lixiviats rencontrés en installations de stockage de déchets. Ils ont observé par ce biais une évolution significative de la conductivité hydraulique des GSB. C'est cette méthodologie qui sera retenue pour générer le vieillissement des GSB. Cette observation est conforme à celle observée par d'autres auteurs (Alther et al., 1985; Shan and Daniel, 1991; Egloffstein, 1997; Petrov and Rowe, 1997; Petrov et al., 1997 a, b; Quaranta et al., 1997; Ruhl and Daniel, 1997; Shackelford et al., 2000; Egloffstein, 2001; Jo et al., 2001; Vasko et al., 2001; Ashmawy et al., 2002; Shan and Lai, 2002; Kolstad et al., 2004a, b; Lee et al., 2005; Guyonnet et al., 2005; Jo et al., 2005; Benson et al., 2008; Katsumi et al., 2008a, b)

Si l'évolution de la conductivité hydraulique du GSB générée par l'échange cationique est quantifiée, il n'en va pas de même pour les coefficients de diffusion dans les GSB. Ainsi, on dispose de coefficients de diffusion de composés organiques volatils (COV) (Lake and Rowe, 2004 ; Rowe et al., 2005b ; Ganne et al., 2008) pour des géosynthétiques bentonitiques vierges et pour des géomembranes vierges (Park et Nibras 1993, Prasad et al. 1994, Rowe 1998, Rowe et al. 2003, Sangam et Rowe 2001, 2005) et vieilles (Islam et Rowe 2008, 2009)) mais pas pour des géosynthétiques bentonitiques vieilles, ni pour d'autres familles de polluants que les COV, alors qu'il en existe une multiplicité dans les lixiviats (Kjeldsen et al., 2002). Avant de pouvoir tenter une quantification des impacts des transferts de lixiviats dans les barrières, il est donc essentiel de quantifier les paramètres de transfert pour de plus nombreux polluants, ainsi que leur évolution avec le vieillissement des géosynthétiques.

## **IV- Essais de vieillissement en laboratoire des géosynthétiques**

### **IV- 1- Essais de vieillissement des polyéthylènes**

Après une revue des essais de vieillissement effectués par le passé sur les polyéthylènes, deux types de vieillissement accéléré sont présentés : le thermo-vieillessement ou le vieillissement chimique sous contrainte (où l'on impose en plus une contrainte mécanique). Les études existantes sur l'estimation de la durée de vie sont ensuite présentées

#### **IV- 1- 1- Essais de vieillissement chimique des PE**

La dégradation chimique des polymères peut être induite par des phénomènes photochimiques et/ou thermochimiques qui impliquent des mécanismes différents (Philippart and Gardette, 2001).

Le vieillissement des géomembranes en PEHD est principalement attribué à la perte d'antioxydants. On assiste alors à la formation de groupements carbonyles avec des coupures de chaînes à l'origine de la fragilisation des polymères. Un tel vieillissement est caractérisé en

suisant et en quantifiant l'action de l'oxygène sur le matériau par des méthodes précisées dans le paragraphe 4.

Le vieillissement des géomembranes en PEHD a notamment été étudié sur site à partir des années 90 par immersion dans des déchets ménagers (Brady et al., 1994 ; Dülmann et Bruno, 1993; Rollin et al., 2002 ; Koerner et al., 1996) ou dans des bassins de lixiviat (Hsuan et al., 1991 ; Haxo et al., 1988; Sürmann et al., 1995; Rowe et al., 1998 ; Sangam et Rowe, 2002). En considérant un vieillissement aérobie, la durée de vie des géomembranes dans les ISDND est généralement divisée en trois stades qui déterminent la durée de vie de la géomembrane (Hsuan et Koerner, 1998a):

- Stade I : extraction des antioxydants ;
- Stade II : temps d'induction avant le démarrage de la dégradation du polymère ;
- Stade III : dégradation du polymère par perte de 50% de ses propriétés d'origine.

Les résultats obtenus sur des échantillons provenant du terrain montrent tous une très faible dégradation du matériau attribuée à un manque d'échantillons suffisamment vieillis (2 à 30 ans maximum). L'idéal serait de disposer de géomembranes prélevées sur site longtemps après le début du stade III (50 ans après la fin de la période d'exploitation). Cependant de telles études demandent des temps trop longs et la récupération de géomembranes en fond d'alvéole nécessite une excavation des déchets difficile à envisager.

C'est pourquoi une accélération de ce vieillissement a été réalisée en laboratoire, en respectant les conditions ambiantes des sites (Duquennois et al., 1995 ; Sürman et al., 1995 ; Maisonneuve et al., 1998) ou en augmentant significativement la température (Carraro et al., 1997 ; Sangam et Rowe, 2002 ; Rowe et al., 2008 ; Rowe et al., 2009b). La plupart des vieillissements en laboratoire, menés dans différents environnements (eau, air, lixiviats de différentes natures), se limitent au stade I de la durée de vie des géomembranes. C'est pourquoi ces études montrent une dépendance de l'extraction des antioxydants avec le milieu environnant sans mettre en évidence de dégradation significative du polymère.

Rowe et Sangam (2002b) ainsi que Rowe et al. (2008, 2009b) ont cherché à évaluer le vieillissement à long terme des géomembranes en PEHD en accélérant le vieillissement par une augmentation de la température jusqu'à 85°C. La géomembrane est placée dans un lixiviat anaérobie afin de se rapprocher des conditions réelles en fond d'alvéole, dans de l'eau distillée et dans l'air. La durée de vie aux températures d'exploitation est extrapolée par application de la loi d'Arrhenius. Les modifications de propriétés chimiques et physiques observées sont attribuées aux trois stades de vieillissement. Toutefois, se pose ici la question de la représentativité des vieillissements à des températures supérieures à 85°C. En effet, si les caractéristiques chimiques des milieux considérés ne sont pas ou peu modifiées par la température, les lixiviats réels contiennent des micro-organismes, sans aucun doute actifs dans la dégradation des géomembranes, dont la nature et l'activité dépendent fortement de la température. Ici, il est important de noter qu'aucune étude ne prend en compte le rôle des micro-organismes dans la dégradation des géomembranes en PEHD dans les ISDND.

La majorité des études sur la dégradation des PE se place dans la problématique de protection de l'environnement par une réduction de la quantité des déchets. Ainsi, compte tenu de l'inertie chimique et biologique reconnue des polyoléfinés, les recherches portent essentiellement sur l'étude de la bio-dégradation de PE oxydés par photo ou thermo-oxydation et contenant des pro-oxydants en milieu aérobie. Les réactions d'oxydation conduisent à des coupures des chaînes macromoléculaires (Klemchuk et Horng, 1984 ; Weiland et al., 1995) qui sont notamment à l'origine de la fragilisation des matériaux (Bonhomme et al. ; 2003 Fayolle et al., 2007). De même, la formation de composés carbonylés, traceurs de coupures de chaînes des polymères, et plus particulièrement l'accumulation d'hydroperoxydes, composés clés dans le mécanisme d'oxydation des polymères (Fayolle et al., 2007), reflètent un accroissement de la vulnérabilité du matériau par

formation de chaînes hydrocarbonées de faible taille potentiellement assimilables par les micro-organismes (Abertsson et al., 1987 ; Alberson et al., 1995 ; Khabbaz et al., 1999; Sudhakar et al., 2007a, 2007b ; Koutny et al., 2006b ; Barret et al., 2002 ; Weiland et al., 1995).

Peu d'études traitent de la dégradation de PE non oxydés en milieu aérobie (Hadad et al., 2005 ; Sivan et al., 2006) et aucune sur des PE non oxydés vieilliss en milieu anaérobie où les réactions chimiques et biologiques sont fortement ralenties voire non détectées (Massardier-Nageotte et al. 2006).

#### **IV- 1- 2- Essais de thermo-vieillissement accélérés**

Le thermo-vieillissement simulé en laboratoire est souvent accéléré par un accroissement de température (100 à 140°C) (AFNOR Norme NF EN ISO 13-438 ; Costanzi et al., 2001). Cette importante élévation de température peut conduire à des pertes d'efficacité de certains stabilisants comme les HAS (hindered amine stabilizers) (Richaud et al., 2008; Gensler et al., 2000). Parallèlement, ces températures de vieillissement élevées conduisent à des modifications de morphologie et de propriétés mécaniques des polymères qui ne correspondent pas aux conditions réelles de vieillissement. Pour toutes ces raisons, les essais de vieillissement à des températures comprises entre 100°C et 140°C sont difficilement interprétables. C'est pourquoi certains auteurs (Vink and Fontijn, 2000 ; Faulkner, 1982, 1986; Li and Hsuan, 2004 ; Richaud et al., 2006b, 2007) proposent de réaliser le vieillissement à des températures plus modérées (80°C maximum), le déficit d'accélération étant alors compensé par une augmentation de la pression d'oxygène. Sur cette base, une méthode de vieillissement des géosynthétiques en étuve à 80°C sous une pression de 5 MPa d'oxygène, proposée par Schröder et al. (2003), est aujourd'hui préconisée dans la norme NF EN ISO 13-438 (AFNOR, 2005).

A noter que le vieillissement en étuve permet aussi d'accélérer la dégradation des géosynthétiques sous pression atmosphérique à des températures qui n'altèrent pas les communautés microbiennes présentes dans les lixiviats (< 40°C).

#### **IV- 1- 3- Essais de vieillissement chimique accéléré sous contrainte**

Le vieillissement sur site est en général obtenu par la combinaison de différentes agressions : physiques, chimiques et mécaniques. Très peu d'essais accélérés combinent toutes ces agressions en respectant les conditions réelles et ceux existants ne permettent pas toujours de corréliser la chute observée des propriétés à la nature de la détérioration au niveau moléculaire (Maisonneuve et al., 1998) ; obtenir des informations plus précises sur ce point est un des résultats attendus de la présente étude.

Le vieillissement chimique sous contrainte mécanique consiste à faire vieillir des échantillons soumis à un effort de traction dans un bain de lixiviats, dans des conditions d'agression représentatives de celles du site. Le mode de sollicitation mécanique peut être réalisé à contrainte constante (fluage) en suspendant une masse à l'échantillon ou à déformation constante (relaxation) en plaçant l'échantillon dans un cadre rigide qui maintient la déformation voulue.

L'essai de stress-cracking (ex : norme ASTM D5397-99) est un essai de fluage sur un échantillon de taille normalisée placé dans un milieu d'immersion synthétique (eau + igepal à 50°C dans l'essai ASTM D5397-99) ou naturel (lixiviat) et sur lequel on initie ou non une entaille (entaille sur 20% de l'épaisseur de l'échantillon dans l'essai ASTM D5397-99). On mesure alors le temps jusqu'à la rupture de l'échantillon. Cet essai permet de mettre en évidence des ruptures fragiles dans le matériau dues à une relaxation de liaisons moléculaires dans la zone amorphe. Ce phénomène de fissuration sous contrainte, auquel les géomembranes en PEHD sont sensibles, notamment au voisinage des soudures, est aussi appelé stress-cracking (Rigo et al. 1995 ; Hsuan, 2000).

L'essai de relaxation ne permet pas cette mise en évidence mais il permet d'observer le relâchement des contraintes au cours du temps, correspondant à une modification des liaisons entre molécules. Il présente l'avantage de permettre un suivi du vieillissement au cours du temps par mesure régulière de la contrainte de traction qui permet d'assurer la déformation imposée (en plaçant l'échantillon dans une machine de traction) et qui caractérise bien ce relâchement de contrainte. Il est également possible d'ajouter une autre agression mécanique simulant le poinçonnement de l'échantillon par les granulats du système de drainage, ce qui serait impossible dans un essai de fluage. Par ailleurs, il reproduit bien les conditions de sollicitations combinées observées en fond de site. Des essais menés au Lirigm (Sürmann et al., 1995 ; Maisonneuve et al., 1998) avec des lixiviats synthétiques représentant les milieux agressifs présents dans les ISDND ont montré l'intérêt de ce type de vieillissement. On peut en effet préciser le rôle des agressions mécaniques par rapport aux agressions chimiques ou thermiques sur le vieillissement des géomembranes, ce que l'on ne peut pas déterminer avec les échantillons directement prélevés sur site. Maisonneuve (1998) a par exemple mis en évidence une tendance irréversible à la plastification des géomembranes PEHD, par pénétration des solvants du milieu d'immersion synthétique, observée à 23 ou 60°C. Par opposition, un accroissement de la température (observé par immersion dans de l'eau pure à 60°C) provoque un simple assouplissement réversible de l'échantillon. Cependant ces travaux manquent de références à des vieillissements réels sur site de stockage. C'est donc ce type de vieillissement chimique sous contrainte mécanique qui sera imposé en laboratoire aux échantillons étudiés ; son intérêt étant de représenter à la fois un essai de vieillissement en laboratoire mais aussi un essai de caractérisation du produit testé.

#### **IV- 1- 4- Estimation de la durée de vie**

L'estimation de la durée de vie du polymère est en général réalisée à partir des essais accélérés à température élevée ( $T_{\text{essai}}$ ) par utilisation de la loi d'Arrhénius (Choi et al., 2005 ; Hsuan et al., 2008) : celle-ci permet d'extrapoler le temps de fragilisation  $t_f$  obtenu à  $T_{\text{essai}}$ , à la température réelle d'utilisation du polymère. Outre son caractère purement empirique, ce type d'extrapolation est critiquable sur de nombreux aspects. D'une part, elle induit de fortes hypothèses en particulier que  $t_f$  est un processus arrhénius (alors que  $t_f$  résulte au mieux de la somme de processus arrhéniens) et donc évolue comme une concentration chimique (alors qu'on observe souvent des phénomènes de fragilisation de type catastrophique) ; d'autre part, il a été montré que la durée de vie ne suivait pas la loi d'Arrhenius dans un intervalle de température donné dans de nombreux cas (discontinuités dues au passage d'une transition physique, au contrôle par la diffusion d'espèces en particulier l'oxygène dans le cas de l'oxydation) (Celina et al., 2005).

Pour toutes ces raisons, il est préférable d'aborder la modélisation de la durée de vie des polymères 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 des relations structure-propriétés physiquement établies (Fayolle et al., 2008) ; c'est cette approche qui sera retenue dans la présente étude.

Il faut noter que l'étude bibliographique révèle le manque actuel d'une véritable validation des prédictions de vieillissement déduites des essais accélérés par analyse d'échantillons prélevés sur site après un vieillissement naturel suffisant (Hsuan et al., 2008).

#### **IV- 2- Essais de vieillissement des géosynthétiques bentonitiques (GSB)**

Comparativement aux essais sur PEHD, peu de références concernent les essais de vieillissement sur les GSB. Les essais en œdoperméamétrie (Guyonnet et al., 2009 ; AFNOR, 2008) sur GSB permettent de générer un vieillissement par phénomène d'échange cationique. En effet, le GSB mis en contact avec un lixiviat synthétique représentatif, contenant une

variété de cations retrouvés dans les installations de stockage de déchets à des concentrations représentatives de celles-ci, va voir sa conductivité hydraulique augmenter. On peut légitimement attendre une augmentation du coefficient de diffusion mais ce phénomène n'a jamais été vérifié expérimentalement. Ce travail est envisageable puisque le diamètre des éprouvettes de GSB vieillis en œdoperméamétrie est de 0,25 m, ce qui permet d'y prélever trois éprouvettes de 0,1 m de diamètre et de les soumettre à des essais de diffusion de micropolluants organiques.

## **V- Caractérisation du vieillissement**

Il existe de nombreuses méthodes pour évaluer les dégradations des polymères soumis à différents types de sollicitation. Sont présentées ici les méthodes et principaux essais actuellement les plus utilisés pour caractériser le vieillissement des géomembranes en PEHD ou des GSB. On considère successivement les moyens physico-chimiques, les outils de caractérisation mécaniques, rhéologiques et d'étanchéité. On considère enfin les outils spécifiques aux GSB.

### **V- 1- Moyens physico-chimiques**

Ce paragraphe décrit les méthodes d'analyse physico-chimique qui permettent de caractériser les modifications chimiques, structurales et morphologiques des PEHD après différents types de vieillissement.

#### **V- 1- 1- Modifications de la structure chimique des PEHD**

Compte tenu des mécanismes de vieillissement décrits dans le paragraphe 2, détecter un vieillissement signifie détecter le degré d'oxydation du matériau. Dans des conditions de vieillissement aérobie, la dégradation chimique des PEHD se traduit majoritairement par une modification des teneurs en composés carbonylés et hydroxylés, accompagnée de coupures des chaînes macromoléculaires. Pour évaluer les modifications chimiques induites par le vieillissement les deux méthodes les plus utilisées sont l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la chromatographie d'exclusion stérique (CES). Les coupures de chaînes macromoléculaires peuvent également être évaluées par la détermination de la masse moyenne par rhéologie à l'état fondu.

- *Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)*

L'oxydation thermique et/ou photochimique conduit à la formation de produits carbonylés, d'hydroperoxydes et d'hydroxyles. L'évolution de ces composés au cours du vieillissement des PE dans différents milieux est majoritairement suivie par IRTF en mode transmission (Albertsson, 1990; Khabbaz, 1999 ; Koutny, 2006a, 2006b ; Sudhakar, 2007a, 2007b).

Durant l'oxydation des PE, la formation de fonctions hydroxyles (alcools, hydroperoxydes) se traduit par l'apparition d'un massif d'absorption entre  $3600\text{ cm}^{-1}$  et  $3200\text{ cm}^{-1}$ . Ce massif d'absorption correspond aux fréquences de vibration de diverses espèces qui comportent des groupements hydroxyles liés par des liaisons hydrogène. De ce fait, cette zone du spectre, ne permet pas de distinguer les alcools des hydroperoxydes, les dimères ( O-H...O-H) des oligomères supérieurs, dont la fréquence devrait augmenter avec le nombre de O-H liés, et des espèces mixtes (alcools, hydroperoxydes, cétones, etc...).

Le dosage des hydroperoxydes (POOH), composés clés du mécanisme d'oxydation des PEHD, peut être réalisé par des techniques de dérivation chimique qui permettent de découpler les signaux des différentes espèces hydroxylées (Tidjani, 1995 ; Sinturel, 1999). Les POOH peuvent également être dosés par analyse calorimétrique différentielle (ACD) selon une méthode développée par Richaud (2006b).



Le dosage des fonctions carbonyles (C=O) est réalisé en appliquant la loi de Beer-Lambert (Eq.1) à l'absorption des bandes caractéristiques des liaisons C=O (formiates, aldéhydes, cétones, acides, esters, lactones...) entre 1850 et 1650  $\text{cm}^{-1}$  :

$$DO = A = \log \frac{I}{I_0} = \varepsilon l C \quad (\text{Eq. 1})$$

Où  $DO$  représente la densité optique  
 $A$  l'absorbance  
 $I$  l'intensité lumineuse transmise  
 $I_0$  l'intensité lumineuse incidente  
 $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )  
 $l$  l'épaisseur de l'échantillon (cm)  
 $C$  la concentration ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

En présence de micro-organismes, les fonctions carbonyles formées lors de la thermo-oxydation sont transformées en carboxylates, ce qui se traduit par une augmentation de l'absorbance à 1575  $\text{cm}^{-1}$ .

L'hétérogénéité des films conduit à l'utilisation courante des indices carbonyles, qui permettent de normaliser les spectres par rapport à l'absorption des groupements méthylènes ( $\text{CH}_2$ ), supposés constants dans le temps (Albertsson, 1987 ; Volke-Sepulveda, 2002 ; Khabbaz, 1999 ; Gilan, 2004 ; Arkatkar, 2009).

Par ailleurs, les composés carbonylés formés sont également caractérisés par les techniques de chromatographie gazeuse suivi d'une détection par spectroscopie de masse (GC-MS) appliquée au polymère et de résonance magnétique nucléaire (RMN) (Khabbaz, 1999 ; Koutny, 2006.b).

- *Chromatographie d'exclusion stérique (CES)*

La CES est une technique qui permet de connaître la distribution des masses moléculaires du polymère et ainsi de déterminer les masses moléculaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) ou en poids ( $M_w$ ).

Lors du vieillissement oxydatif des polymères, la formation de groupements carbonyles s'accompagne de coupures de chaînes qui se traduisent par une diminution de la masse molaire, celle-ci étant mesurée à l'aide de la Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) à « ultra haute température » dans du 1,3,5 trichlorobenzène à 160°C, conditions de solubilisation des PEHD. En effet, cette technique nécessite une dissolution du PEHD, cette dernière n'étant obtenue que par l'utilisation de certains solvants comme le 1,3,5 trichlorobenzène et par une augmentation de la température.

Appliquée à l'étude du vieillissement des PEHD, la CES met en évidence une diminution de la masse molaire en poids ( $M_w$ ) et une diminution de l'indice de polydispersité de la distribution en masse moléculaire du polymère au cours de l'oxydation (Albertsson, 1995 et 1998 ; Weiland, 1995 ; Koutny, 2006.a et 2006.b).

A température ambiante, la CES est également une méthode très utilisée pour séparer les oligomères produits par la biofragmentation en fonction de leur taille, (Weiland, 1995 ; Yamada-Onodera, 2001 ; Bonhomme, 2003 ; Kawai, 2004 ; Ojeda, 2009). Un polymère est considéré comme fragmenté lorsque des fragments de faibles masses moléculaires sont présents dans le milieu d'incubation (Lucas, 2008).

D'autres techniques de chromatographie en phase liquide haute performance (CLHP) et en phase gazeuse (CG) sont fréquemment utilisées pour identifier les monomères et oligomères présents en phase liquide (Gattin, 2002 ; Alberte, 2004) ou en phase gazeuse (Witt, 2001).

- *Rhéologie à l'état fondu*

La rhéologie à l'état fondu est une méthode alternative à la CES qui nécessite une fusion du polymère et donc possible uniquement à des températures supérieures à la température de fusion (160°C pour le PEHD). Cette technique permet, en particulier, de déterminer la viscosité newtonienne qui est étroitement liée à la longueur des chaînes d'un polymère, lesquelles sont liées aux masses molaires par l'intermédiaire de la relation suivante (Bueche, 1959) :

$$\eta = K.M_{\omega}^{\alpha} \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec  $M_{\omega}$  : la masse molaire en poids ( $\text{g.mol}^{-1}$ )

$\eta$  : la viscosité au plateau newtonien (Pa.s)

$K$  : constante, dépend de la structure moléculaire et de la température

$\alpha = 3,4$  pour  $M_{\omega} > M_c$ ,  $M_c$  étant une valeur critique de l'ordre de  $5 \text{ kg.mol}^{-1}$  dans le cas du PEHD

Le logiciel RSI Orchestrator, développé par la société TA Instrument, permet de traiter les courbes des modules conservatifs ( $G'$ ) et dissipatifs ( $G''$ ) en fonction de la pulsation  $\omega$ . On obtient alors la distribution des masses molaires à partir des spectres de temps de relaxation en se basant sur l'article de Mead (Mead, 1994).

- *Indice de fluidité*

La mesure de l'indice de fluidité rend compte de la capacité d'un polymère à s'écouler. L'analyse est fondée sur la mesure de la quantité de polymère qui, préalablement chauffé, coule à travers une filière de dimension donnée pendant une durée déterminée. Qualitativement, l'indice de fluidité est en relation avec la masse moléculaire moyenne d'un polymère linéaire. On retiendra cependant que cette méthode ne permet pas de quantifier la diminution de masse molaire.

Par cette technique, certains auteurs (Hsuan, 1998a et 1998b ; Rowe, 2008 ; Pandazakos, 2009) mettent en évidence qualitativement les modifications de masses moléculaires au sein de la structure moléculaire du PEHD, dues aux coupures de chaînes et aux réticulations lors du vieillissement du PEHD.

### **V- 1- 2- Perte des antioxydants**

L'extraction des antioxydants est une étape majeure dans l'initiation de la dégradation des polymères. La mesure de l'évolution de la quantité d'AO présents dans le matériau au cours du vieillissement représente donc un moyen d'évaluer son potentiel d'oxydabilité à un temps donné.

Le temps d'induction à l'oxydation (TIO), mesuré par analyse calorimétrique différentielle (ACD) ou analyse enthalpique différentielle (AED) dans des conditions d'isotherme sous atmosphère oxydante, est un paramètre couramment utilisé pour caractériser la perte d'antioxydants des géomembranes (ISO 11357, 2008; Sangam, 2002 ; Hsuan, 2008 ; Rowe, 2009a, 2009b). Le TIO représente le temps nécessaire pour amorcer une dégradation rapide du polymère par oxydation. A un temps donné, plus la valeur du TIO est élevée, plus le polymère est protégé par les antioxydants et mieux il résistera à l'oxydation.

La mesure du TIO permet de conclure sur la perte globale des AO d'un polymère. Pour déterminer la nature des AO extraits, notamment des AO phénoliques, comme l'Irganox par exemple, les techniques de spectroscopies IRTF et UV sont utilisées (Möller, 2001).

La chromatographie liquide haute performance (Dopico-Garcia, 2003 ; Lundbäck, 2006, Strandberg, 2008) et la CPG (Aymes-Chodur, 2006) sont également utilisées pour doser les AO extraits dans le milieu environnant du polymère.

Pour évaluer la biodégradation du PEHD, ces mesures sont en général complétées par le suivi des modifications topographiques de surfaces du polymère qui peuvent correspondre à une colonisation microbienne et des modifications macroscopiques (fragmentation, érosion...).

### V- 1- 3- Evolution de la morphologie et topographie de surface du PEHD

Résultant en partie des modifications chimiques, le vieillissement des polymères se traduit par des modifications de l'organisation structurale des chaînes macromoléculaires (teneurs relatives entre les zones cristallines et amorphes) et de l'état de surface du matériau.

- *Taux de cristallinité*

Le degré de cristallinité indique les quantités relatives entre les parties cristallines et les parties amorphes présentes au sein du polymère. Sa détermination est particulièrement intéressante pour le suivi du vieillissement des géomembranes utilisées dans les ISDND. En effet, le taux de cristallinité va gouverner les propriétés de transport de la géomembrane, en particulier vis-à-vis de l'oxygène et des micro-organismes.

① *Diffraction des rayons X*

Par la richesse d'informations qu'elle apporte, la diffraction des rayons X (DRX) est la méthode fondamentale pour l'étude de la cristallinité des polymères (Dobraczinski, 2006). Notamment, en travaillant aux grands angles (WAXS), elle permet d'obtenir des informations concernant la présence de plusieurs phases cristallines différentes et l'orientation de la phase cristalline en se basant sur les variations d'intensité des pics. Par exemple le diagramme de diffraction X d'un polymère semi-cristallin est caractérisé par la présence de pics correspondant à la phase cristalline et d'un fond continu correspondant à la phase amorphe (Figure 4).

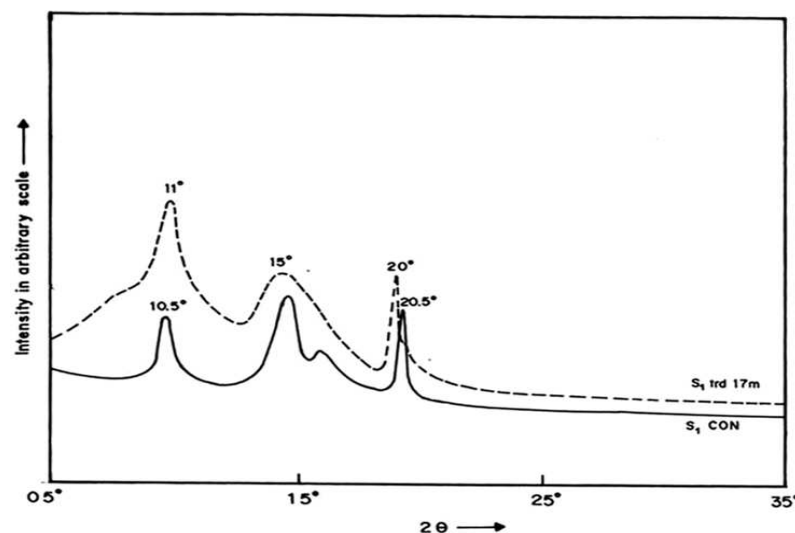


Figure 4: Courbes de mesures de DRX de LDPE avant ( $S_1$ CON) et après 17 mois d'incubation dans de la terre ( $S_1$  TRD 17m) (Mumtaz, 2009)

Par cette méthode d'analyse, Albertsson (1995) met en évidence une augmentation du taux de cristallinité due à l'oxydation d'un polyéthylène basse densité (PEBD) et à la consommation des zones amorphes par les micro-organismes.

En utilisant la technique de DRX aux petits angles (SAXS), il est possible de quantifier la morphologie lamellaire au travers de la détermination de la longue période (distance périodique entre deux lamelles cristallines) pour autant que le polymère soit faiblement orienté. En couplant les techniques WAXS et SAXS, il est alors possible de déterminer l'épaisseur des cristallites et de la couche amorphe. En effet, ces deux dernières grandeurs

sont susceptibles d'être modifiées par le mécanisme de coupure de chaîne induit par l'oxydation (Fayolle 2009).

### ② Analyse calorimétrique différentielle

Le taux de cristallinité peut également être obtenu par analyse calorimétrique différentielle (ACD). Les analyses thermiques différentielles permettent, sous atmosphère contrôlée, de mesurer la différence des flux de chaleur entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset de référence. A partir de l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f$ , déterminée par la surface du pic endothermique et, avec la connaissance de l'enthalpie de fusion pour un cristal du polymère  $\Delta H_{fo}$ , le taux de cristallinité en masse est obtenu par l'équation suivante :

$$x = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{fo}} \quad (\text{Eq. 3})$$

Pour le PEHD, la valeur de  $\Delta H_{fo}$  rapportée dans la littérature est de  $287 \text{ J.g}^{-1}$  (Wunderlich, 1970)

Cette technique permet de déterminer l'évolution des propriétés thermiques comme la transition vitreuse,  $T_g$ , la cristallisation,  $T_{cr}$ , ou la fusion,  $T_f$  (Figure 5), susceptibles d'évoluer au cours du vieillissement.

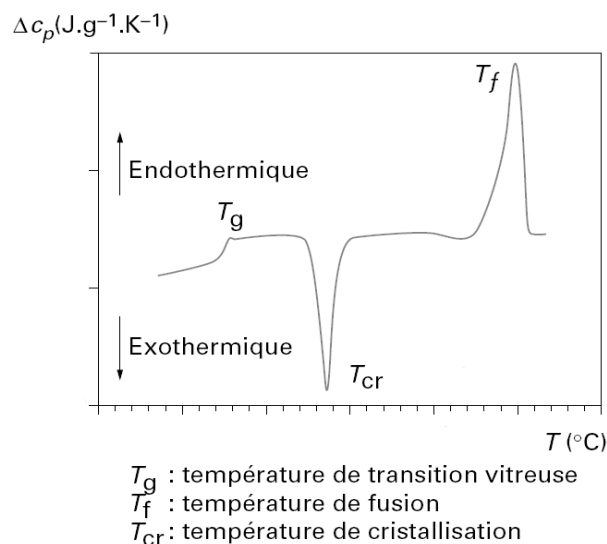


Figure 5 : Courbe typique d'une mesure d'ACD, avec les divers éléments mesurables (Teyssèdre, 1996)

L'ACD est très utilisée pour le suivi du vieillissement des polymères. Appliquée aux PEHD, cette méthode met en évidence une augmentation du taux de cristallinité due au phénomène d'oxydation (Albertsson, 1993 ; Khabbaz, 1999 ; Ojeda, 2009) et à une activité bactérienne dans les zones amorphes du polymère (Arkatkar, 2009 ; Zahra, 2010).

- *Analyses topographiques de surface*

Plusieurs techniques permettent d'observer les modifications macroscopiques de surface des PEHD. Les deux principales sont la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie de force atomique (MFA) (Albertsson, 1995 ; Bonhomme, 2003 ; Sudhakar, 2007a, 2007b) :

#### ① Microscopie électronique à balayage (MEB) à émission de champ (MEB-FEG)

Cette technique présente l'avantage de ne pas nécessiter de métallisation de surface des échantillons donc de limiter d'éventuelles modifications de surface. Elle permet de faire des

conclusions qualitatives sur l'état de dégradation du PEHD : bioérosion, biofragmentation (Weiland, 1995 ; Bonhomme, 2003, Arkatkar, 2009 ; Zahra, 2010).

#### ② *Microscopie de force atomique (AFM)*

L'AFM permet une analyse tridimensionnelle des surfaces du polymère, avec une très haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution atomique. Elle permet aussi de donner des informations sur les propriétés de surface : propriétés viscoélastiques, mesure de force d'adhésion. Cette technique est fondée sur la mesure des forces d'interaction entre une pointe atomique et les atomes de la surface de l'échantillon. Par cette technique Arkatkar (2009) montre que la biodégradation du polypropylène se traduit par une augmentation de la rugosité de surface.

### **V- 2- Moyens d'évaluation des performances mécaniques**

Les essais de traction permettent d'évaluer la fragilisation des matériaux induite par les coupures de chaînes des polymères. Ces essais peuvent être réalisés sur des échantillons non soudés selon la norme NF EN 12311-2, et peuvent être adaptés en fonction des échantillons testés. L'essai de fluage sur un échantillon immergé dans du lixiviat permet également de mettre en évidence la résistance du matériau à l'effet de stress cracking. On peut aussi tester des échantillons soudés en traction directe comme les échantillons non soudés. Mais l'essai de pelage, où la soudure est « pelée » par traction (norme NF P84 502 2), est beaucoup plus sévère et donc souvent utilisé pour contrôler la qualité de la soudure.

### **V- 3- Moyens d'évaluation de l'étanchéité**

Les essais de mesure de flux réalisés sur les géomembranes permettent d'évaluer la fonction d'étanchéité qui est la fonction exigée de ces matériaux. Il existe des essais de mesure de flux à l'eau où l'échantillon est soumis entre ses deux faces à une différence de pression hydraulique. On distingue les appareils à charge hydraulique variable (tels que les œdoperméamétrie qu'on utilise notamment pour les GSB) ou à charge hydraulique constante (tel qu'utilisé pour la norme NF EN 14150 pour les géomembranes).

Il existe aussi des mesures de flux de polluants (pouch test) et des mesures de flux de gaz (vapeur d'eau, biogaz, O<sub>2</sub>,...) où l'échantillon de géomembrane est soumis cette fois entre ses deux faces à une différence de concentration de l'élément chimique concerné.

Sur les échantillons de PEHD soudés par double cordon, les essais de perméabilité à l'azote permettent d'évaluer les conséquences du vieillissement sur les caractéristiques d'étanchéité des soudures (Barroso, 2006).

### **V- 4- Outils spécifiques aux GSB**

Concernant la caractérisation du vieillissement des GSB, des essais plus spécifiques aux argiles sont à envisager tels la pHmétrie ou la conductivité électrique.

L'indice de gonflement des bentonites et la mesure de la capacité d'échange cationique et des cations interfoliaires présents permettent de déceler un changement de la nature de la bentonite (initialement sodique et transformée en bentonite calcique).

La chromatographie ionique permet de quantifier les cations présents dans les effluents en sortie d'œdoperméamétrie, ainsi que les cations interfoliaires au sein de la bentonite.

## Chapitre II - Matériaux, méthodes et indicateurs de vieillissement

Sur la base de la bibliographie précédemment réalisée (chapitre I), nous présentons ici les différents matériaux étudiés, les conditions de vieillissement que nous leur avons appliquées et les indicateurs de vieillissement que nous avons sélectionnés à partir des techniques d'analyse et de caractérisation physico-chimiques, structurales et morphologiques.

### I- Matériaux

Deux types de matériaux géosynthétiques ont été utilisés :

- A base de polyéthylène (PE) : des films de polyéthylène (PE), des géomembranes neuves et vieilles (en laboratoire et sur site) ;
- Des géosynthétiques bentonitiques (GSB) : neufs et vieillis en laboratoire.

#### I- 1- Matériaux à base de PE : film et GMB

Il est important de préciser que bien que l'ASQUAL<sup>4</sup> et le Comité Français des Géosynthétiques (CFG) utilisent la dénomination « géomembranes en PEHD », en Europe ces géomembranes utilisées dans les ISDND sont en général composées de différents types de matrices de polyéthylène (PEHD<sup>5</sup> ou PEBD<sup>6</sup> ou PEBDL<sup>7</sup>), auxquelles sont ajoutées des additifs. Le terme PEHD utilisé ne doit donc pas être systématiquement assimilé à des polymères de PEHD dont les propriétés chimiques et mécaniques sont différentes de celles des polymères de PE des géomembranes utilisées dans les ISDND.

Les essais de vieillissement ont été réalisés sur des films de polyéthylène (PE) fabriqués à partir de granulés d'une résine de PE stabilisé. Cette résine était une des bases de formulation des GMB utilisée dans les ISDND.

#### I- 1- 1- Films PE

Le suivi et la prédiction du vieillissement du polyéthylène (PE) et des géomembranes (GMB) commencent par la connaissance des mécanismes de perte des AO par diffusion et extraction puis des mécanismes impliqués dans la dégradation du polymère. Afin de faciliter les analyses physico-chimiques et négliger les phénomènes de diffusion des stabilisants, nous avons réalisé les vieillissements sur des films fins de PE (d'épaisseur inférieure à 250  $\mu\text{m}$ ). Les films de PE ont été obtenus à l'aide d'une presse Gibritte 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 PEGMB stabilisé sous une pression de 3MPa durant 40 secondes. Les films ainsi obtenus ont une épaisseur d'environ 200  $\mu\text{m} \pm 50 \mu\text{m}$ .

Les films de PE<sub>0,3</sub> 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 ( $T_{\text{zone 1}} = 150^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{zone 2}} = 180^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{zone 3}} = 200^\circ\text{C}$ ), avec une vitesse de la vis de l'extrudeuse de 10  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Bien que la quantité d'oxygène et l'état d'oxydation des géomembranes dans le fond des alvéoles d'ISDND soient faibles, afin de nous placer dans les conditions d'une défaillance de

---

<sup>4</sup> ASQUAL : Association qualité sans but lucratif, crée par des Centres Techniques auxquels se sont joints le Comité Français des Géosynthétiques (CFG) et le Comité Français des Agrotexiles.

<sup>5</sup> Polyéthylène haute densité

<sup>6</sup> Polyéthylène basse densité

<sup>7</sup> Polyéthylène basse densité linéaire

l'ISDND qui impacterait la durée de vie par une oxydation de la GMB nous avons étudié le vieillissement de PE purs neufs et oxydés.

Les différents films de PE étudiés sont :

Pour l'étude du comportement des anti-oxydants (AO) :

- **PE<sub>GMB</sub>** : un copolymère d'éthylène/octène, matrice de base d'une GMB commerciale utilisée dans les ISDND. Il nous a été fourni sous forme de granulés stabilisés (Figure 6) avec des antioxydants de mise en œuvre. Les résultats des différentes analyses par spectrométrie UV, IRTF, et chromatographie à polarité de phase inverse (C<sub>18</sub>) nous ont permis de mettre en évidence la présence des antioxydants suivants :

- ✓ Un **anti-oxydant phénolique** de type Irganox 1330 ;
- ✓ Un **anti-oxydant phosphite** de type Irgafos 168.

- **PE<sub>0,3</sub>** : un Polyéthylène Haute Densité (PEHD) auquel a été ajouté en laboratoire 0,3% (m/m) d'un **antioxydant phénolique : l'Irganox 1010**.



Figure 6 : Granulés de PE matrice de la GMB commerciale utilisée dans les ISDND

Pour l'étude des mécanismes de vieillissement et de diffusion du PE neuf :

- **PE<sub>GMB pur</sub>** : le copolymère d'éthylène/octène, matrice de base d'une GMB commerciale utilisée dans les ISDND auquel les AO de mise en œuvre ont été extraits. L'extraction des antioxydants a été vérifiée par le suivi de la disparition du massif d'absorption UV entre 260 et 290 nm.

- **PE<sub>0,3 pur</sub>** : le Polyéthylène Haute Densité (PEHD) sans ajout d'Irganox 1010.

Les propriétés physico-chimiques des films fabriqués à partir de ces deux PE stabilisés sont reportées dans le Tableau I.

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

	PE <sub>GMB</sub>	PE <sub>0,3</sub>
Densité* (g.cm <sup>-3</sup> )	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 <sup>-1</sup> )	136,7 ± 3,3	262,5 ± 1,4
Masse moléculaire moyenne en nombre*** (kg.mol <sup>-1</sup> )	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.

\*\* Mesurée par analyse enthalpique différentielle.

\*\*\* Mesurée par chromatographie d'exclusion stérique à 145°C dans du 1,2,4 trichlorobenzène.

Les essais de vieillissement ont été réalisés sur des films fins de 200 ± 5 µm d'épaisseur, 4 cm de long et 1 cm de large (Figure 7a).

Les essais de diffusion ont été réalisés sur des disques films de PE de 300 µm d'épaisseur, 20 x 30 mm de diamètre (Figure 7b). Parmi les 23 disques fabriqués, 3 échantillons ne présentant pas de défaut et pouvant être utilisés pour les essais ont été sélectionnés.

Les coefficients de partition ont été déterminés avec les disques de diffusion défectueux qui ont été coupés en rectangles d'approximativement 20 x 30 mm.

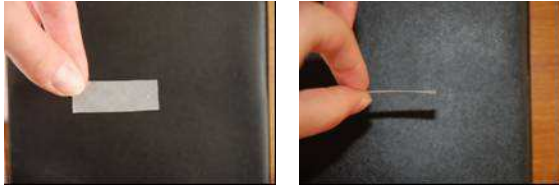


Figure 7a : Films de PE de  $200 \pm 5 \mu\text{m} \times 4 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$

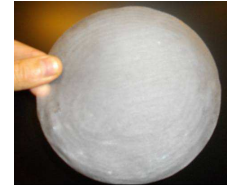


Figure 7b : Disque de PE de  $300 \pm 5 \mu\text{m} \times 20 \text{ cm}$

Pour l'étude des mécanismes de la biodégradabilité des PE :

- **PE<sub>C13</sub>** : un PE marqué au carbone 13. Les masses molaires en nombre (Mn) et en poids (Mw) sont : Mn = 26 000 g.mol<sup>-1</sup> et Mw = 63 000 g.mol<sup>-1</sup>.

- **PE<sub>étalon</sub>** : un PE de composition isotopique naturelle de masse molaire comparable à celle du PE marqué au carbone 13. Le PE de composition isotopique naturelle a été vieilli afin de mettre en évidence la biodégradabilité des PE dans les lixiviats d'IDSND. Ce dernier a été utilisé pour la mise au point des paramètres de fabrication des échantillons et des méthodes de vieillissement. Il s'agissait d'un polymère étalon de chromatographie d'exclusion stérique (CES) sous forme de poudre qui provient de la société Interchim et de masses molaires Mn = 18 300 g.mol<sup>-1</sup> et Mw = 52 000 g.mol<sup>-1</sup>.

Pour l'étude des mécanismes de vieillissement et de diffusion des PE oxydé

Les quatre types de films de PE étudiés (**PE<sub>GMB pur</sub>**, **PE<sub>0,3 pur</sub>**, **PE<sub>C13</sub>** et **PE<sub>étalon</sub>**) ont été pré-oxydés à une concentration en carbonyles comprise entre 0,1 et 0,4 mol.kg<sup>-1</sup> (concentration déterminée par mesure de la bande d'absorption infrarouge à 1715 cm<sup>-1</sup>). Cette concentration correspond à un niveau d'oxydation suffisamment élevé pour mettre en évidence les mécanismes impliqués dans le vieillissement d'une GMB qui aurait subi une oxydation.

**I- 1- 2- Géomembrane neuve**

La géomembrane (GMB) étudiée était une GMB en polyéthylène (PE) fabriquée à partir du PE<sub>GMB</sub> représentative de celles utilisées en fond d'installations de stockage de déchets (Figure 8). Elle était formulée à partir du PE<sub>GMB</sub> décrit ci-dessus.



Figure 8 : GMB en PE commerciale utilisée dans les ISDND

Tableau II regroupe les différentes propriétés de cette GMB mesurées selon des méthodes d'essais normalisées.

Tableau II : Propriétés de la géomembrane en PE étudiée

Propriétés	Résultats	Méthode
Épaisseur (mm)	2	ASTM D 5199
Densité dans l'eau à 20°C ± 0,2 (g.cm <sup>-3</sup> )	0,948	Appareil Mettler Toledo
Temps d'Induction à l'oxydation (min)	250,5 ± 4,0	NF EN-728 (190°C)
Résistance à la traction au seuil (MPa)	19,23 ± 0,2	NF EN ISO 527-3
Allongement au seuil (%)	1178 ± 139	NF EN ISO 527-3
Allongement à la rupture (%)	59,1	NF EN ISO 527-3
Taux de cristallinité (%)	2	ASTM E 794
Teneur en noir de carbone (%)	2	ASTM D 0603
Mesure de flux (m <sup>3</sup> . m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )	<10 <sup>-6</sup>	NF EN 14150



### **I- 1- 3- Géomembranes vieilles sur site**

Face aux difficultés rencontrées pour obtenir des GMB vieilles sur site, nous n'avons pas eu d'exigence sur son origine et ses caractéristiques.

Trois prélèvements ont été faits :

- Un prélèvement dans un site Veolia Propreté avec deux échantillons de 2 x 1 m<sup>2</sup> :
  - Vieillissement de 15 mois ;
  - a priori pas de contact avec le lixiviat ;
- Un prélèvement dans des unités pilotes de Veolia Propreté avec 9 échantillons prélevés en fond et en couverture :
  - Vieillissement de 72 mois ;
  - contact avec le lixiviat ;
- Un prélèvement de GMB effectué dans un bassin de stockage d'eau pour incendie (Espagne) avec 2 échantillons :
  - Vieillissement de 17 ans ;
  - Immergés.

Pour évaluer l'état de vieillissement des GMB vieilles sur site, des analyses chimiques et physico-chimiques ont été réalisées. Seul le prélèvement effectué dans le bassin de stockage d'eau correspondait à une GMB ayant suffisamment vieilli.

Bien que le milieu de vieillissement soit très différent de celui des lixiviats d'ISDND, cette GMB représentait une opportunité pour étudier l'état de vieillissement de GMB vieilles sur site.

### **I- 2- Géosynthétiques bentonitiques**

Un géosynthétique bentonitique (GSB) est défini d'après la norme XP P 84-700 (AFNOR, 2008) comme un produit manufacturé en forme de nappe constitué d'un assemblage de matériaux comportant au moins de la bentonite, en poudre ou en granules, assurant la fonction d'étanchéité et d'un ou plusieurs géosynthétiques utilisés comme support ou conteneur, utilisé dans le domaine de la géotechnique et du génie civil.

Parmi les différents types de géosynthétiques bentonitiques (GSB) définis par la norme XP P 84-700 (AFNOR, 2008), nous avons choisi de travailler avec quatre géotextiles bentonitiques (assemblage de deux géotextiles contenant de la bentonite), représentatifs de ceux utilisés en fond d'installations de stockage de déchets. Leurs propriétés sont détaillées dans le Tableau III. Les GSB-1 et GSB-3 contiennent de la bentonite sodique naturelle du Wyoming, les GSB-2 et GSB-4 contiennent une bentonite calcique activée, différente dans les deux cas. Les quatre GSB sont fabriqués à partir d'un géotextile en polypropylène (PP) tissé, d'un géotextile en polypropylène non tissé aiguilleté et d'une couche de bentonite, le tout étant lié par aiguilletage. La Figure 9 présente une photo de la coupe d'un géosynthétique bentonitique aiguilleté contenant de la bentonite sous forme granulaire. Les GSB-1 et GSB-2 proviennent d'un premier producteur, les GSB-3 et GSB-4 d'un second producteur.

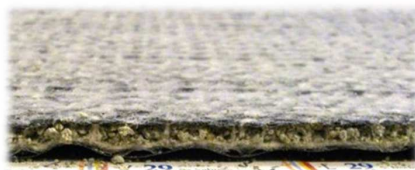


Figure 9 : Géosynthétique bentonitique

Tableau III: Caractéristiques des GSB choisis

		<i>GSB-1</i>	<i>GSB-2</i>	<i>GSB-3</i>	<i>GSB-4</i>
Géotextile supérieur	Nature	PP aiguilleté	PP aiguilleté	PP tissé	PP tissé
	Masse surfacique	220 g.m <sup>-2</sup>	220 g.m <sup>-2</sup>	110 g.m <sup>-2</sup>	110 g.m <sup>-2</sup>
Bentonite	Type	sodique naturelle	calcique activée	sodique naturelle	calcique activée
	Forme	poudre	poudre	granulés	granulés
	Masse surfacique	5,7 10 <sup>3</sup> g.m <sup>-2</sup>	6,1 10 <sup>3</sup> g.m <sup>-2</sup>	5 10 <sup>3</sup> g.m <sup>-2</sup>	5 10 <sup>3</sup> g.m <sup>-2</sup>
Géotextile inférieur	Nature	PP tissé	PP tissé	PP aiguilleté	PP aiguilleté
	Masse surfacique	110 g.m <sup>-2</sup>	110 g.m <sup>-2</sup>	220 g.m <sup>-2</sup>	220 g.m <sup>-2</sup>
Assemblage du GSB		Aiguilleté	Aiguilleté	Aiguilleté	Aiguilleté

Le GSB-1 est constitué de l'assemblage d'un géotextile supérieur non tissé aiguilleté et d'un géotextile inférieur tissé dénommés dans la suite de ce rapport respectivement GTX-1 et GTX-2. De même, le GSB-3 est constitué de l'assemblage d'un géotextile supérieur tissé et d'un géotextile inférieur aiguillé dénommés GTX-3 et GTX-4.

Nous avons procédé à la détermination des coefficients d'adsorption des phénols et des composés organiques volatils sur ces différents géotextiles, ainsi que des composés phénoliques sur les bentonites contenues dans les quatre GSB. L'adsorption des COV sur la bentonite est faible et n'a pas été déterminée. On a donc utilisé des valeurs issues de la littérature. La détermination des coefficients d'adsorption sur les différents composants des géosynthétiques bentonitiques est indispensable pour pouvoir déterminer le coefficient de diffusion.

La quantification de la diffusion n'a été réalisée que sur le GSB 3. En effet, les essais d'adsorption n'ont pas révélé d'effet significatif du géotextile ni de la nature de la bentonite. Il n'a donc pas été jugé approprié de multiplier les essais de diffusion qui sont très longs aussi bien en termes de durée d'essai que d'analyse des concentrations des différents polluants.

## II- Milieux d'exposition

Les expositions chimiques et biologiques des films et GMB en PE ont été réalisées dans trois milieux différents :

- Un lixiviat d'ISDND qui correspond à un milieu biotique ;
- Des lixiviats synthétiques (biotiques et abiotiques) ;
- De l'eau distillée utilisée comme milieu témoin dans l'étude des phénomènes physiques de perte des AO.

### II- 1- Lixiviat d'ISDND

Afin de nous placer dans les conditions les plus agressives de la vie d'une GMB placée dans une alvéole d'ISDND ou un bassin de lixiviat, nous avons choisi de travailler avec un lixiviat « jeune » en phase d'acidogenèse. Le lixiviat dans lesquels sont incubés les échantillons provenait d'un casier d'un site Veolia en exploitation depuis 18 mois (Figure 10 et Figure 11). Ce casier était composé en majorité d'ordures ménagères (Tableau IV).



Figure 10: Pompage des lixiviats dans le site pour faire monter le niveau dans le poste de transfert



Figure 11 : Remplissage des bidons et flacons

Tableau IV : Composition des déchets du site de prélèvement du lixiviat

Types de déchets	Ordures Ménagères	Déchets Industriels banals	Boues de station d'épuration	Encombrants
Pourcentage	61.80%	37.23%	0.95%	0.02%

## II- 2- Lixiviats synthétiques

Différents types de lixiviats synthétiques ont été fabriqués en fonction de l'étude menée.

### Influence des paramètres biologiques et biodégradabilité

Deux types de milieux d'incubation ont été préparés : un milieu pour les incubations réalisées en condition aérobie, défini selon la norme ISO 14852:1999, et un milieu pour les incubations anaérobies défini par la norme ISO 11734:1995. Ces deux milieux étaient supplémentés en sodium hydrogénocarbonate ( $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ ). La composition des milieux est décrite dans le Tableau V pour le milieu aérobie, dans le Tableau VI et le Tableau VII pour le milieu anaérobie. 10 mL d'une solution d'éléments traces (Tableau VII) ont été ajoutés au milieu anaérobie.

Tableau V: Composition finale du milieu aérobie

Produits	Formule	Quantité (g)
dihydrogénophosphate de potassium anhydre	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0,0850
hydrogénophosphate dipotassique anhydre	$\text{K}_2\text{HPO}_4$	0,2150
hydrogénophosphate de sodium dihydraté	$\text{Na}_2\text{HPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	0,3340
chlorure d'ammonium	$\text{NH}_4\text{Cl}$	0,0050
sulfate de magnésium heptahydraté	$\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$	0,0225
chlorure de calcium dihydraté	$\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	0,0360
chlorure de fer(III) hexahydraté	$\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$	0,0003
eau déionisée		1 L

Tableau VI: Composition finale du milieu anaérobie

Produits	Formule	Quantité (g)
dihydrogénophosphate de potassium anhydre	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0,270
monohydrogénophosphate de sodium dodécahydraté	$\text{Na}_2\text{HPO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$	1,120
chlorure d'ammonium	$\text{NH}_4\text{Cl}$	0,530
chlorure de calcium dihydraté	$\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	0,075
chlorure de magnésium hexahydraté	$\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	0,100
chlorure de fer (II) tétrahydraté	$\text{FeCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	0,020
sulfure de sodium nonahydraté	$\text{Na}_2\text{S}, 9\text{H}_2\text{O}$	0,100
solution mère d'éléments traces (mL)		10
eau déionisée qsp		1L

Tableau VII: Solution mère d'éléments traces ajoutée dans le milieu anaérobie

Produits	Formule	Quantité (g)
chlorure de manganèse tétrahydraté	$\text{MnCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	0,050
acide orthoborique	$\text{H}_3\text{BO}_3$	0,005
chlorure de zinc	$\text{ZnCl}_2$	0,005
chlorure de cuivre (II)	$\text{CuCl}_2$	0,003
molybdate disodique dihydraté	$\text{Na}_2\text{MoO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	0,001
chlorure de cobalt hexahydraté	$\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	0,100
chlorure de nickel hexahydraté	$\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	0,010
sélénite disodique	$\text{Na}_2\text{SeO}_3$	0,005
eau déionisée		qsp 1L

### Lixiviat synthétique pour les vieillissements des GMB et des GSB

La composition du lixiviat synthétique que nous avons utilisé pour les études sur les GMB et pour le vieillissement des GSB (Tableau VIII) est basée sur le travail réalisé par Guyonnet et al., (2009) dont les résultats reposent sur des analyses des 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).

Tableau VIII : Composition chimique du lixiviat synthétique utilisé pour le vieillissement des GSB

Molécule	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaCl}_2$	$\text{MgCl}_2$	$\text{KOH}$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{MgSO}_4$	$\text{CH}_3\text{SO}_4$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$
<b>Mol.L<sup>-1</sup></b>	0,007	0,019	0,01	0,017	0,04	0,005	0,03	0,03

Dans le but d'évaluer l'impact des tensio-actifs présents dans le lixiviat sur le comportement des antioxydants des GMB et en se fondant sur les travaux réalisés par Rowe et al., (2010), un tensio-actif commercial, l'Igepal CA 720<sup>®</sup> a été ajouté à une concentration de  $5 \text{ ml.L}^{-1}$  au lixiviat synthétique précédemment présenté. Ce lixiviat synthétique avec Igepal était à un pH de 6,6.

### **II- 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- 4- Produits chimiques pour les essais de diffusion**

Les essais de diffusion sur les GMB et les PE ont été réalisés en suivant la concentration des produits chimiques dont les caractéristiques sont reportées dans ce paragraphe.

### **II- 4- 1- Composés organiques volatils (COV)**

Les 5 COV étudiés sont : le 1,2 dichloroéthane, le benzène, le toluène, le dichlorométhane et le trichloroéthylène. Leur choix est basé sur les critères suivants : (1) forte capacité à migrer dans les sols; (2) forte solubilité; (3) toxicité avérée ou fortement suspectée (reprotoxique, mutagène et/ou cancérigène); (4) présence dans les lixiviats. Ces COV font tous partie de la liste d'étude prioritaire établie par la directive 2000/60/CE.

Les COVs ont été dosés par HS-GC-MS (Headspace - Gas Chromatography-Mass Spectrometry).

### **II- 4- 2- Composés phénoliques étudiés**

Les composés phénoliques, et plus particulièrement certains dérivés de phénols halogénés, sont reconnus toxiques pour l'homme et l'environnement, même à de très faibles concentrations. Ces composés sont utilisés comme désinfectants, biocides, produits de préservation, colorants, pesticides et produits chimiques organiques en médecine et dans l'industrie.

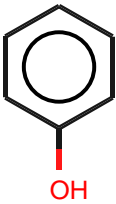
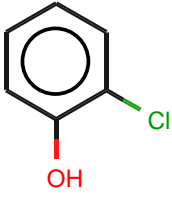

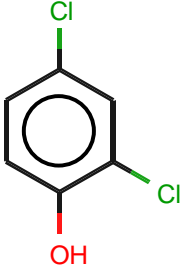
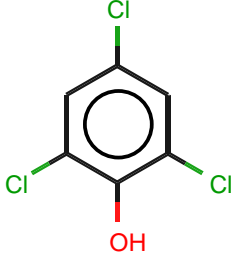
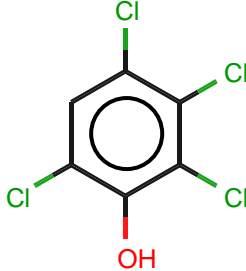
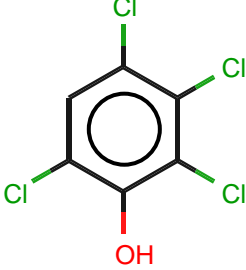
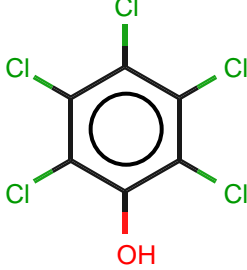
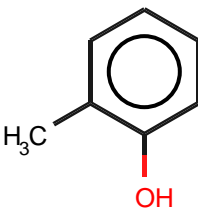

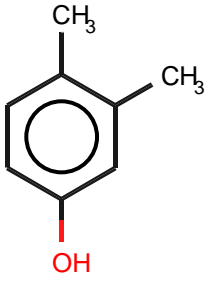
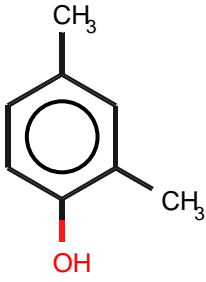
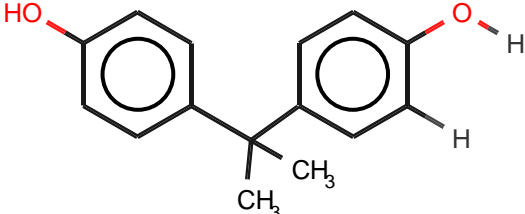
Les principales sources de rejet de composés phénoliques sont donc reliées aux industries chimiques et pharmaceutiques et aux fabricants des plastiques, de même qu'à l'industrie pétrolière et aux fabriques de pâtes et papiers. Dans ce dernier cas, les usines qui utilisent le chlore comme agent de blanchiment pour les pâtes sont susceptibles de rejeter dans leurs effluents des chlorophénols.

Les alkylphénols provenant de l'industrie pétrolière et des systèmes recevant l'écoulement des chaussées d'asphalte sont également trouvés dans l'environnement. A titre d'exemple, on sait que la combustion et la pyrolyse des matériaux de construction contenant de la résine phénolique produisent les méthylphénols, les diméthylphénols et les triméthylphénols.

Le bisphénol-A (BPA) est une substance d'origine exclusivement anthropique, dont la toxicité sur le corps humain est en débat. Il est utilisé à l'heure actuelle comme un composant de base (monomère) de certains plastiques comme les polycarbonates et résines époxy. De même, il est utilisé en particulier dans la fabrication des biberons, ce qui a été interdit très récemment en France pour des raisons sanitaires.

Les structures chimiques des composés phénoliques étudiés dans ce travail, sont présentées dans le Tableau IX.

Tableau IX: Structures chimiques des composés phénoliques étudiés

		
Phénol	2-Chlorophénol	4-Chlorophénol
		
2,4-Dichlorophénol	2,4,6-Trichlorophénol	2,3,4,6-Tétrachlorophénol
		
2,3,5,6-tétrachlorophénol	Pentachlorophénol	<i>o</i> -Crésol
		
<i>p</i> -Crésol	3,4-Diméthylphénol	2,4-Diméthylphénol
 <p style="text-align: center;">Bisphénol A</p>		

Le choix de la sélection des micropolluants phénoliques ci-dessus, a été effectué en prenant en considération les critères suivants classiquement retrouvés dans la littérature (Rowe et al., 2004, Park et al., 2011):

- mobilité des polluants dans les sols ;
- solubilité dans l'eau ;
- polarité ;
- présence dans les lixiviats ;
- toxicité.

En outre, ils présentent des propriétés physico-chimiques contrastées comme on le verra dans le paragraphe suivant, notamment en termes de polarité (Tableau X) ce qui devrait permettre *in fine* de relier la capacité à diffuser de ces micropolluants à leurs propriétés intrinsèques.

Tableau X: Propriétés physico-chimiques des treize composés phénolique.

Composés	Formules	MM (g.mol <sup>-1</sup> )	Solubilité (g.L <sup>-1</sup> à 20°C)	pKa	Log K <sub>ow</sub>	D (nm)
Phénol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	94,04	90	9,95	1,46	0,557
2-CP	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClO	128,56	28	8,52	2,29	0,566
4-CP	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClO	128,56	27	9,37	2,53	0,597
2,4-DCP	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O	163,00	4,5	7,90	3,20	0,597
2,4,6-TCP	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O	197,45	0,434	6,00	3,67	0,597
2,3,4,6-TeCP	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> O	231,89	0,183	5,22	4,24	0,606
2,3,5,6-TeCP	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> O	231,89	0,100	5,02	5,02	0,606
PCP	C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> OH	266,34	0,014	4,74	5,85	0,606
<i>o</i> -Crésol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108,14	26	10,26	1,95	0,568
<i>p</i> -Crésol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108,14	24	10,26	1,95	0,599
3,4-DMP	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	122,17	-	10,3	2,23	0,599
2,4-DMP	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	122,17	5	10,6	2,30	0,599
BPA	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	228,29	0,3	9,59-11,30	3,40	1,596

Tous les composés phénoliques étudiés dans ce travail sont solides à la température ambiante (points de fusion allant de 31 à 190°C), sauf le 2-chlorophénol, un liquide dont le point de fusion se trouve à 9,3°C. Les composés phénoliques sont un groupe de composés très hétérogènes, comme le montre le Tableau X donnant quelques constantes physico-chimiques des phénols. Bien qu'ils soient classés comme acides, principalement ceux ayant un degré de chloration élevé (pKa = 4,74), certains d'entre eux ont un pKa élevé. Par exemple le phénol, les méthylphénols et le bisphénol A ont un pKa, de l'ordre de 10.

La plupart des phénols et tous leurs sels de sodium sont solubles dans l'eau. Leurs solubilité est faible pour les chlorophénols, y compris le pentachlorophénol (14 mg.L<sup>-1</sup> à 20°C), et le BPA (300 mg.L<sup>-1</sup> à 25°C). La solubilité dans l'eau, fait partie des facteurs les plus significatifs affectant le transport des produits chimiques dans l'environnement, qui varie considérablement selon le composé phénolique.

Un autre facteur principal est le coefficient de partage octanol-eau (K<sub>ow</sub>). Concernant les chlorophénols, ce coefficient augmente avec le nombre d'atomes de chlore, passant de 2,29 pour le 2-chlorophénol à 5,85 pour le pentachlorophénol. A noter également que ce paramètre est identifié comme un bon indicateur du transfert des produits chimiques vers les sites d'action dans les cellules vivantes (Samiullah, 1990). Les phénomènes d'adsorption et de

désorption des chlorophénols dans les sols sont dépendants du nombre de substituants de chlore et également de leur position sur le cycle benzénique.

Un autre paramètre important à prendre en compte est le diamètre moléculaire,  $D$ . Ce dernier permet d'apprécier la tendance des phénols à diffuser dans les matières particulaires, et par conséquent à se trouver dans les différents réservoirs environnementaux (eau, air, sol...).

En nous fondant sur les concentrations de la littérature (Tableau XI), nous avons choisi de travailler avec les concentrations suivantes :  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour les chlorophénols et les deux diméthylphénols,  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour le phénol et les deux crésols et  $1000 \mu\text{g/L}$  pour le bisphénol-A.

Tableau XI: Les concentrations choisies pour les essais de diffusion

Composés	valeur min. ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	valeur max. ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	valeur moyenne ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Valeur moyenne corrigée ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Limite de détection instrumentale	Limite de quantification ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	C choisie ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
Phénol	0,030	1200,000	127,198	46,99	$345,67.10^{-3}$	345,67	100
2-CP	0,003	0,510	0,107	0,057	$16,47.10^{-3}$	16,47	10
4-CP	0,070	1,300	0,611	0,611	-	-	10
2,4-DCP	0,010	12,820	1,026	0,30	$1,04.10^{-3}$	1,04	10
2,4,6-TCP	0,002	1,870	0,162	0,065	$1,11.10^{-3}$	1,10	10
2,3,4,6- T-CP	0,032	20,400	2,709	0,182	$1,54.10^{-3}$	1,54	10
2,3,5,6- T-CP	0,012	0,012	0,012	0,012	$1,15.10^{-3}$	1,15	10
PCP	0,015	21,610	3,798	0,829	$1,07.10^{-3}$	1,07	10
<i>o</i> -Crésol	0,070	185,000	71,607	71,6	$43,76.10^{-3}$	43,76	100
<i>p</i> -Crésol	6,000	12000,000	4493,200	588	$14,51.10^{-3}$	14,51	100
3,4-DMP	0,030	10,400	3,423	3,423	1,889	3,423	10
2,4-DMP	0,120	13,000	4,504	4,504	1,889	4,504	10
BPA	0,350	25000,000	3565,9	784,5	137	784,5	1000

A titre de comparaison, les valeurs retenues sont inférieures à celles des études récentes de Richards et Bouazza (2002) dans laquelle la concentration de phénol utilisée lors des expériences d'adsorption sur la bentonite était de  $0,2$  à  $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , ou de Banat et al. (2000) ( $25$  à  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ ). De même la concentration des chlorophénols était comprise entre  $5$  et  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  dans l'étude de Pu et Cutright (2006). Cependant, les concentrations moyennes trouvées au cours de cette étude sont cohérentes avec les valeurs trouvées dans le cadre du projet APRS3E (Méry et al., 2008).

### III- Méthodologies des expositions en laboratoire

#### III- 1- Expositions des films de PE

##### III- 1- 1- Vieillissements en étuve des films de PE

Les objectifs des vieillissements en étuve étaient :

- De préoxyder les films de PE à  $105^\circ\text{C}$  à un niveau d'oxydation compris entre  $0,1$  et  $0,4 \text{ mol.kg}^{-1}$  avant immersion dans différents milieux ;
- D'oxyder des disques de PE purs pour les essais de diffusion ;
- D'exposer les films de PE à différentes agressions chimiques et biologiques. Pour cela les films de PE ont été immergés dans des flacons contenant des milieux biotiques



(milieu synthétique contenant une quantité donnée d'inoculum (10 fois la concentration normale du lixiviat), lixiviat) et abiotiques (milieu synthétique, lixiviat additionné d'un biocide) dans des conditions aérobies et anaérobies (Figure 12).

Après différentes échéances deux échantillons ont été prélevés et analysés.

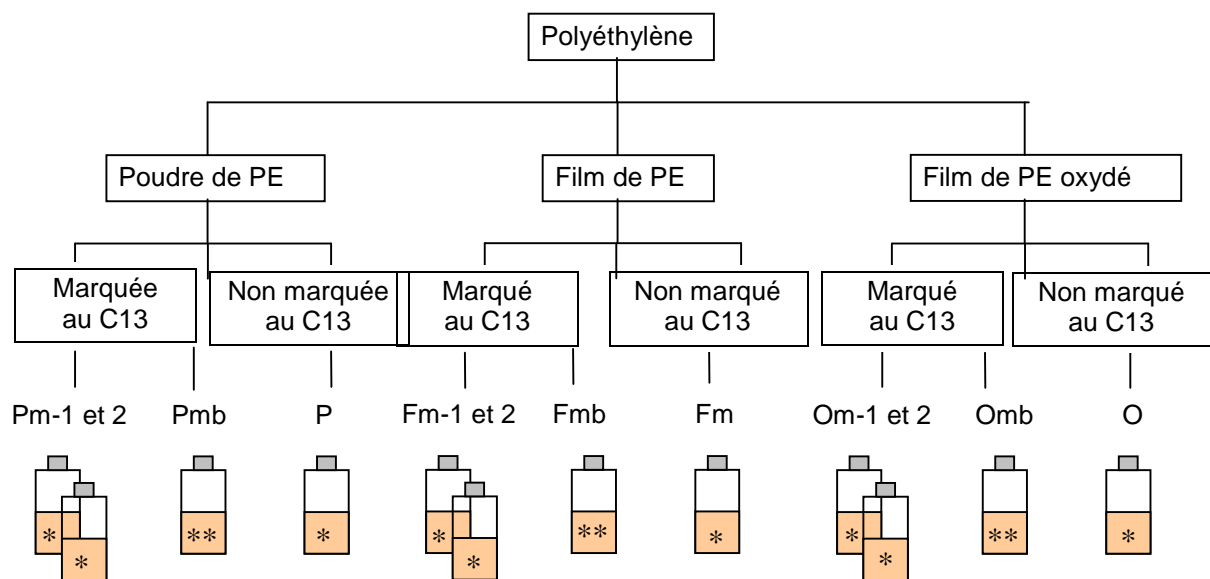


Figure 12: Film de PE (40 mm x 100 mm x 150 µm) incubé dans un flacon contenant un lixiviat.

### III- 1- 2- Biodégradation des PE

L'évaluation de la biodégradabilité a été réalisée avec un PE marqué au carbone 13 (<sup>13</sup>C) et un PE de composition isotopique naturelle selon le plan d'expérience décrit sur la Figure 13.

Trois conditions différentes ont été testées sur le PE. Il s'agissait d'une série avec du PE en poudre (5 mg), une autre avec un film de 6 mm de PE et une dernière avec un film de 6 mm de PE oxydé. Pour chacune des séries, il y avait un duplicat d'incubation contenant du PE marqué, une incubation contenant du PE marqué et un biocide (thiomersal, 0,02% (m/m)) et une incubation avec du PE non marqué (Figure 13).



\* Milieu d'immersion contenant une concentration en inoculum 10 fois supérieure à celle du lixiviat

\*\* Milieu d'immersion contenant une concentration en inoculum 10 fois supérieure à celle du lixiviat additionnée de 0,02 % (m/m) de thiomersal (biocide)

Figure 13 : Plan d'expérience d'évaluation de la biodégradabilité des PE

Un témoin de l'activité microbienne a été réalisé avec du glucose ( $4 \cdot 10^{-3}$  mole) dans 30 mL de milieu synthétique et en présence de l'inoculum. Un second témoin a été réalisé afin de déterminer le potentiel méthanogène de l'inoculum. Pour cela, l'inoculum seul a été incubé dans le milieu synthétique.

Les expériences ont été réalisées en parallèle en milieux aérobie et en anaérobie à 35°C. Les incubations aérobies ont été placées sur un agitateur rotatif (Reax 2, HEIDOLPH) pour une meilleure oxygénation de la phase liquide. La composition isotopique du dioxyde de carbone et du méthane produits dans les incubations a été mesurée par chromatographie en phase gazeuse couplé à un four à combustion et un spectromètre de masse (GC-C-IRMS). Les gaz ont été séparés dans une colonne Paraplot Q. En sortie de colonne, les gaz entrent dans le four à combustion (940°C) où ils sont transformés en CO<sub>2</sub>. Le dioxyde de carbone ainsi produit est ionisé positivement dans le spectromètre de masse et les ions CO<sub>2</sub><sup>+</sup> sont séparés en fonction de leur rapport masse sur charge. On obtient alors le pourcentage de carbone 13 contenu dans le méthane et dioxyde de carbone.

### III- 1- 3- Identification des microorganismes

Afin d'identifier les micro-organismes impliqués dans la dégradation du polyéthylène il était initialement prévu de mettre en œuvre l'approche Stable isotope probing (SIP) sur des échantillons prélevés lors d'incubation de polyéthylène marqué en carbone 13. Les microorganismes dégradant le polyéthylène assimilent les atomes de carbone 13 dans l'ensemble de leurs constituants cellulaires dont l'ADN. L'approche SIP repose sur la séparation de l'ADN présentant un enrichissement isotopique en carbone 13 non naturel (%<sup>13</sup>C > 1,1) de l'ADN de composition isotopique naturelle. L'ADN marqué isotopiquement ainsi isolé peut être séquencé spécifiquement afin d'identifier les micro-organismes impliqués.

Cette méthodologie n'a pu être mise en place dans le cadre de ces expériences car les processus de biodégradation sont restés d'ampleur trop limitée conduisant ainsi à une synthèse d'ADN enrichis en carbone 13 trop faible. Il a ainsi été décidé de mettre en œuvre une approche alternative fondée sur l'analyse de l'évolution de la composition de la communauté microbienne au cours des incubations.

L'idée était de suivre la dynamique des populations microbiennes au cours des incubations afin d'identifier l'évolution des populations présentes. La mise en regard de ces données de dynamique des populations avec les cinétiques de dégradation devait permettre d'identifier des micro-organismes potentiellement impliqués dans la dégradation du polluant étudié.

Afin d'évaluer si une dynamique de la communauté bactérienne était observable lors des incubations de films de polyéthylène oxydés des analyses Arisa (Automated rRNA Intergenic Spacer Analysis) permettant d'évaluer la diversité microbienne au sein des échantillons ont été mises en œuvre.

Pour cela, les culots des milieux de vieillissement prélevés et centrifugés dans les incubations ont été utilisés pour une extraction de l'ADN réalisée par la méthode phenol/chloroforme.

L'ADN extrait a été amplifié par PCR (Polymerase Chain Reaction) en utilisant les amorces suivantes (Tableau XII) :

Tableau XII : Amorces d'amplification

Nom	Groupe ciblé	Séquence ciblée	Position E.coli	Séquence (5'-3')
ITSF	Bacteria	16S	1423-1443	GTCGTAACAAGGTAGCCGTA
ITSREub		23S	38-23	GCFC AAGCATCCACC

La PCR a été réalisée selon le kit de Thermo Scientific. Pour cela, 1 µL d'ADN est mélangé à du Tampon PCR 1X, 0,625 Unités.µL<sup>-1</sup> de Taq polymérase, 0,2 mM de dNTP chacun, 1,5 mM de MgCl<sub>2</sub> (kit Thermo-Start Taq DNA Polymerase, Thermo Scientific) et 0,5

$\mu\text{M}$  de chaque amorce pour un volume final de 25  $\mu\text{L}$ . Le profil de températures utilisé sur un thermocycleur (ABI 9700) est le suivant :

Bactérie :

- Avant les cycles, 94°C pendant 15 min pour activer l'enzyme Taq polymérase,
- 94°C pendant 30 sec (phase de dénaturation),
- 49°C pendant 30 sec (phase d'hybridation des amorces),
- 72°C pendant 1 min (phase d'élongation),
- 72°C pendant 10 min (phase d'élongation finale).

35 cycles  
sont  
effectués

La méthode ARISA cible la région ITS (Intergenic transcribed spacer) située entre le gène codant pour l'ARNr 16S et 23S. Cette région présente une hétérogénéité très élevée de taille et de composition en bases nucléotidiques. Ces types de variations permettent de distinguer les micro-organismes phylogénétiquement proches. Un profil de la communauté microbienne est obtenu par une séparation électrophorétique des produits de PCR marqués par un fluorophore et ensuite par une détection sensible par laser sur un séquenceur automatisé.

Les produits de PCR sont séparés par électrophorèse en fonction de leur taille en suivant le protocole Agilent DNA 7500 Kit (Agilent Technologies Inc., CA), puis analysés par le logiciel Agilent 2100 Bioanalyzer (Agilent Technologies Inc.). Le fichier de sortie du programme est un gel de migration et un électrophoregramme. La taille des bandes est déterminée par comparaison avec les électrophoregrammes obtenus pour des fragments étalons de tailles connues (ladder). L'aire des pics est également calculée par le logiciel.

Les ADN des échantillons à séquencer ont été envoyés à la société Research and Testing Laboratory (Texas, USA). La méthode utilisée était le pyroséquençage sur le gène codant pour les régions variables V1 et V3 de l'ARNr 16S avec les amorces suivantes :

- 28F : 5'-GAGTTTGATCNTGGCTCAG-3'
- 519R : 5'-TCTCAGGTNTTACNGCGGCKGCTG-3'

Où C peut correspondre à une des quatre bases (A, T, C ou G) et K (G ou T).

Les séquences ainsi obtenues sont ensuite traitées à partir du logiciel Qiime (Quantitative Insights Into Microbial Ecology).

### III- 1- 4- Essais de diffusion

Les essais de diffusion ont été effectués selon la procédure dite à "volume spécifié", préalablement présentée par Rowe et al. (2000). La Figure 14 ci-dessous représente une cellule de diffusion utilisée pour les films de PE qui est une version plus petite de la cellule de diffusion de géomembranes. Elle est composée de deux réservoirs indépendants de capacité 0,44 L chacun. Le film de PE de diamètre 0,11 m, placé entre les deux parties de la cellule assure l'étanchéité. La cellule possède deux sorties de part et d'autre du film. Au niveau de ces sorties un empilement particulier de septa assure l'étanchéité.

Dans le réservoir source le mélange de composés phénoliques a été injecté et dans le réservoir récepteur, de l'eau ultra pure a été mise en place. Des prélèvements sont réalisés immédiatement après l'injection ( $t = 0$ ) afin de déterminer les concentrations initiales dans les cellules. Par la suite des prélèvements sont réalisés périodiquement afin de quantifier l'évolution temporelle des concentrations, nécessaire à la quantification du coefficient de diffusion. Une cellule "blanc" (sans éprouvette de film de PE) a servi de témoin afin de vérifier l'adsorption de polluants sur le verre.



Figure 14: Cellule d'essai utilisée pour quantifier la diffusion des phénols dans les Films de PE.

### III- 1- 5- Quantification du coefficient de partition

Des essais d'immersion des films de PE ont été réalisés dans l'objectif de quantifier les coefficients de partition des composés phénoliques. L'essai consiste à introduire des échantillons de film de PE découpés en rectangles d'approximativement 20 mm x 30 mm dans la solution de diffusion dans un flacon de 100 ml. Le ratio solide/Liquide adopté pour nos expériences est 1/20, (3 g de film de PE et 60 ml de la solution contenant les polluants), le même ratio que celui adopté pour les essais d'immersion pour les géomembranes. Le protocole de mesure des essais d'immersion est similaire à celui de mesure des essais d'adsorption (décrite dans le paragraphe II-4-2 de ce chapitre). La durée d'expérience est comprise entre 40 et 55 jours.

### III- 1- 6- Evaluation de la sorption sur les cellules de diffusion

Afin d'évaluer la sorption des polluants sur la cellule en verre, un essai "blanc" a été réalisé en l'absence d'éprouvette de film de PE, selon la procédure décrite dans le paragraphe II- 4- 3 de ce chapitre. On a observé dans la cellule de blanc une diminution négligeable de la concentration au cours du temps des différents composés phénoliques pour lesquels la modélisation de la diffusion a pu être effectuée. Il a été considéré qu'il n'y avait pas d'adsorption de polluants sur le verre.

## III- 2- Ecotoxicité des transferts

Dans l'objectif d'évaluer les impacts de ces échantillons sur la santé des écosystèmes aquatiques, des bioessais ont été mis en œuvre à partir d'organismes cibles représentatifs des milieux récepteurs. Les compartiments des producteurs primaires et des décomposeurs ont été explorés dans ce contexte : les algues unicellulaires pour les producteurs et les levures pour les décomposeurs. Les bioessais réalisés reposent sur l'étude du métabolisme de ces organismes après différents temps d'exposition aux échantillons de transfert. Ils sont basés sur le suivi de la croissance algale et sur la mesure de l'activité d'enzymes localisées sur la membrane externe des algues et des levures et jouant un rôle clef dans leur métabolisme

### III- 2- 1- Organismes d'essais

Algues : deux espèces appartenant au domaine des chlorophycées ont été étudiées (*Chlorella vulgaris* et *Chlamydomonas reinhardtii*). Ces organismes proviennent du Muséum d'Histoire Naturelle de Paris et sont entretenus par repiquage hebdomadaire en condition stérile dans un milieu liquide contenant les nutriments et oligoéléments nécessaires à leur croissance. Les suspensions algales obtenues sont conservées en enceinte climatique à 20°C avec un rythme nyctéméral de 16 heures de jour et 8 heures d'obscurité.

Levures : l'espèce choisie est *Saccharomyces cerevisiae*. Tous les essais ont été réalisés sur des cellules âgées de 48 heures. Les repiquages se font en conditions stériles en milieu liquide complet. Les cultures sont maintenues à l'obscurité dans une étuve thermostatée à 30°C.

### **III- 2- 2- Préparation des échantillons testés**

2 types d'échantillons ont été testés: le lixiviat brut ayant servi aux essais de diffusion et les produits de diffusion proprement dits. L'activité enzymatique des échantillons est testée au préalable; seuls les lixiviats bruts possèdent une activité intrinsèque, les produits de diffusion ne présentent pas d'activité. Les lixiviats sont donc autoclavés (20 minutes à 130°C, 1,3 bars) de manière à ce que les activités enzymatiques des algues et levures ne soient pas masquées par celles des bactéries présentes dans le lixiviat.

Les échantillons sont conservés à 4°C

### **III- 2- 3- Dosage des éléments métalliques**

L'analyse des éléments métalliques est réalisée sur des échantillons acidifiés par spectrométrie d'absorption atomique avant et après minéralisation. Ceci permet d'évaluer les teneurs en éléments métalliques sous forme dissoute et particulaire. Le pH est ramené à 7 avant les essais de toxicité sur organismes.

### **III- 2- 4- Mesures des activités enzymatiques**

Les activités enzymatiques étudiées concernent celles des phosphatases alcalines et des estérases. Les mesures sont réalisées après exposition aux échantillons purs, dilués 2 fois et 10 fois. Ces bioessais sont réalisés en microplaques. Les algues sont dans un premier temps exposées aux échantillons à tester avec 3 durées différentes : 2H00, 24H00 et 48H00. En fin de période d'exposition les algues sont extraites par centrifugation pour mesure des activités au moyen de substrats spécifiques (Methylumbelliferyl Phosphate pour les phosphatases alcalines et Fluoresceine diacétate pour les estérases) par détermination de l'intensité de fluorescence émise pendant 20 minutes avec un pas de temps de 5 minutes. Les cinétiques correspondant à ces activités sont donc établies, les paramètres  $V_m$  et  $K_m$  les caractérisant sont calculés. Les résultats sont exprimés en pourcentage rapporté à l'activité d'un témoin traité dans les conditions de l'essai. Il est alors possible de déterminer l'effet produit (activation ou inhibition). Tous les essais sont réalisés en triplicatas.

### **III- 2- 5- Croissance d'algues unicellulaires (norme ISO 8692)**

Les algues sontensemencées en microplaques dans les échantillons à tester (avec des dilutions comprises entre 10 et 90%). Le milieu de culture 10 fois concentré est introduit dans l'essai au 1/10 (Vol/Vol). La croissance des algues est évaluée par dénombrement microscopique après 72H00 d'exposition sous éclairage constant, 10000 lux, (lumière horticole, néons Sylvania). Le taux de croissance obtenu dans chaque cas est comparé à la croissance d'un échantillon témoin réalisé dans les conditions de l'essai. On exprime alors un taux de croissance en pourcentage rapporté à celui du témoin. Un taux supérieur à 100 % traduit une activation de croissance alors qu'un taux inférieur à 100% traduit une inhibition. Les CE 50 à savoir les concentrations modifiant la croissance avec un taux de 50 % seront déterminées. Tous les essais sont réalisés en triplicatas

### **III- 3- Sollicitations chimio-mécaniques des GMB**

L'objectif des essais de sollicitation chimio mécanique est de soumettre en laboratoire des échantillons de GMB en PEHD soudés ou non à des contraintes mécanique et/ou chimique, en les immergeant dans un bain de lixiviat et/ou en les soumettant à un effort de traction et à un poinçonnement par granulats, le tout dans des conditions d'agression représentatives de celles du site.

Dans ce type d'essai l'échantillon de GMB est placé dans un cadre métallique qui maintient la déformation et est régulièrement placé dans une machine de traction qui mesure l'effort à fournir pour assurer la même déformation (Figure 15).



Figure 15 : cadre de relaxation placé dans la machine de traction

On rappelle que l'on a choisi ici d'imposer l'effort de traction à déformation constante (essai de relaxation) afin de pouvoir suivre au cours du temps le relâchement des contraintes correspondant à une modification des liaisons entre molécules.

Les échantillons sont tous placés dans un cadre qui permet d'imposer la déformation :  $\Delta L/L = 7\%$  observable sur site. Compte tenu de la faible durée des essais (3 ans), cet important taux de déformation représente un moyen de mettre en évidence d'éventuelles variations des caractéristiques mécaniques tout en s'assurant de rester dans le domaine élastique. La taille de l'échantillon une fois déformé dans son cadre est : **370 mm x 270 mm** (longueur dans le sens de l'effort). La Figure 16 illustre le dispositif pour un échantillon non soudé, et la Figure 17 pour un échantillon soudé.



Figure 16: Géomembrane non soudée tendue dans son cadre de relaxation



Figure 17: Géomembrane soudée tendue dans son cadre de relaxation

Les échantillons testés selon le principe décrit précédemment sont :

- Un échantillon témoin tendu non immergé:  $E_{ref}$  ;
- Un échantillon témoin soudé tendu non immergé:  $E_{refs}$  ;
- Deux échantillons non soudés tendus, immergés dans un bain de lixiviat:  $E_1$  et  $E_2$  (Figure 18) ;
- Deux échantillons soudés tendus, immergés dans un bain de lixiviat:  $E_{1s}$  et  $E_{2s}$  ;
- Un échantillon non soudé, tendu, immergé dans un bain de lixiviat et soumis à poinçonnement par granulats concassés (de granulométrie 8-12) sous une pression de 200 kPa répartie sur toute la surface de la cellule :  $E_p$ . Il n'y a pas de protection de la géomembrane par géotextile car on se place ici dans le cas le plus défavorable : présence de granulats concassés et géotextile de protection endommagé. L'échantillon testé est ici de taille 200 mm x 260 mm (longueur dans le sens de l'effort, après déformation dans le cadre) (Figure 19 et Figure 20). Il est en contact direct avec une couche support de sable.

N.B: tous les échantillons sont placés dans une ambiance maintenue à 30°C



Figure 18 : Remplissage en lixiviat de la cellule d'immersion de l'échantillon E1 dans son cadre de relaxation.

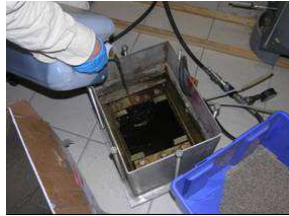


Figure 19: Remplissage en lixiviat de la cellule d'immersion de l'échantillon Ep dans son cadre de relaxation.



Figure 20 : mise en place des granulats sur l'échantillon Ep dans son cadre de relaxation

### III- 4- Les expositions de GSB

#### III- 4- 1- Vieillissement des GSB

L'objectif principal du vieillissement des géosynthétiques bentonitiques est de générer de l'échange cationique afin de convertir la bentonite initialement sodique (naturelle) ou calcique (activée) en une bentonite calcique. Ce phénomène aura pour conséquence une modification de la microstructure de la bentonite, résultant en une augmentation de la conductivité hydraulique du matériau. La question qui se pose est de déterminer si cette augmentation de la conductivité hydraulique aura un impact sur les coefficients de diffusion à travers les géosynthétiques bentonitiques.

L'échange cationique est généré en mettant le GSB en contact avec un liquide contenant des ions susceptibles de se substituer au sodium initialement présent dans les espaces interfoliaires. À l'issue de cet échange cationique, la conductivité hydraulique des GSB augmente. Cet échange cationique est réalisé dans des œdoperméamètres décrits dans la norme française NF P 84-705 (AFNOR, 2008) dont l'objectif est de quantifier les flux dans les géosynthétiques bentonitiques, dans différentes conditions de contrainte mécanique et de charge hydraulique.

Le principe des essais de perméabilité est largement décrit par Guyonnet et al. (2005, 2009) et Norotte et al. (2004). Il consiste à mesurer la quantité d'une solution qui traverse une éprouvette de géotextile bentonitique placée dans un œdoperméamètre (Figure 21), soumise à une contrainte de confinement imposée et sous l'effet d'un gradient hydraulique. Le diamètre intérieur de l'œdoperméamètre est de 0,25 m.



Figure 21 : Photo d'un œdoperméamétrie

L'essai se déroule en deux phases :

- Une phase de saturation sous faible gradient hydraulique et sous une contrainte mécanique de 10 kPa pendant laquelle l'éprouvette absorbe du liquide et gonfle ; dans cette phase le liquide utilisé est une solution de NaCl  $10^{-3}$  molaire ;
- Une phase de flux, réalisée à l'issue de la stabilisation du gonflement ; au cours de cette phase, on applique une contrainte mécanique de 20 kPa, et la charge hydraulique est augmentée progressivement jusqu'à 1,2 m, ceci afin d'accélérer les transferts ; dans cette phase, on a tout d'abord utilisé du NaCl  $10^{-3}$  molaire afin de disposer d'une valeur initiale de la conductivité hydraulique du GSB, puis le NaCl  $10^{-3}$  molaire a été remplacé par un lixiviat synthétique préalablement utilisé par Guyonnet et al. (2009) dont on sait qu'il génère un échange cationique dans les GSB, sans les endommager.

Pendant tout l'essai, l'évolution de l'épaisseur de l'éprouvette, les volumes des solutions amont et aval sont suivis en fonction du temps. Parallèlement, les compositions chimiques des percolats ainsi que leur pH et leur conductivité électrique sont mesurés. Ces données permettront de disposer d'une indication de l'échange cationique qui se sera produit dans le GSB. La durée prévisionnelle de chaque essai de vieillissement des GSB est de 4 à 6 mois. On a cherché à atteindre une augmentation de la conductivité hydraulique d'un facteur 10, typique de ce qui est obtenu lors de la conversion d'une bentonite initialement sodique en bentonite calcique.

### III- 4- 2- Quantification de l'adsorption sur les géotextiles

Les essais d'adsorption des phénols sur les géotextiles constitutifs des GSB, GTX-1, GTX-2, GTX-3 et GTX-4 ont été réalisés dans l'objectif de quantifier les coefficients d'adsorption  $K_d$  des composés phénoliques.

L'essai consiste à immerger totalement 2 g de chaque type de géotextile coupés en morceaux dans des solutions à cinq concentrations différentes, dans des flacons en verre de 100 ml (Figure 22).



Figure 22: les essais utilisés pour la quantification de l'adsorption des composés phénoliques sur les géotextiles constitutifs des GSB



Le ratio solide/Liquide adopté pour nos expériences est 1/40, soit 2 g de géotextile pour 80 ml de la solution contenant les polluants.

Les expérimentations se sont déroulées en deux temps : nous avons tout d'abord déterminé le temps d'atteinte de l'équilibre sur deux géotextiles et deux concentrations.

Dans un premier temps, nous avons effectué une étude cinétique pour déterminer le temps pour atteindre l'équilibre. Pour cette expérience 14 flacons au total ont été utilisés, 8 flacons pour deux géotextiles et les 4 qui restent utilisés pour des blancs (sans géotextiles) réalisés afin de vérifier la sorption des composés phénoliques sur le verre. Nous avons effectué des prélèvements à  $t = 0$  pour déterminer la concentration initiale des phénols dans la solution, puis par la suite des prélèvements pour les temps suivants : 4, 7, 23, 30, 49, 73, et 97 H soit au total 112 échantillons à analyser par GC-MS, ce qui correspond à 112 heures de mesure sur GC-MS.

Une fois déterminé le temps d'équilibre, nous avons réalisé les essais d'adsorption des différents géotextiles (GTX-1, GTX-2, GTX-3 et GTX-4) dans différentes solutions à quatre concentrations différentes pour la détermination des isothermes (sorption à l'équilibre). Toutes les expériences ont été réalisées au laboratoire d'essais géosynthétiques dont la température est proche de 23°C.

### III- 4- 3- Adsorption sur les bentonites

Les essais d'adsorption des composés phénoliques sur les différentes bentonites présentées dans le tableau 1 ont été réalisés dans l'objectif de quantifier les coefficients d'adsorption  $K_d$ .

L'essai consiste à introduire 2 g de chaque bentonite tamisée à 160 microns et séchée à l'étuve à 60°C degrés pendant 48 heures dans différentes solutions (40 mL) à cinq concentrations différentes, dans des tubes à centrifuger de 50 mL (Figure 23).

De la même manière que pour les géotextiles, nous avons procédé en deux étapes : une première étape destinée à déterminer le temps d'atteinte de l'équilibre de sorption et une seconde étape, de détermination des concentrations à l'équilibre.



Figure 23: les essais utilisés pour la quantification de l'adsorption des composés phénoliques sur les bentonites constitutifs des GSB

#### III- 4- 3- 1- Evaluation de la sorption sur les cellules de diffusion

Des blancs ont été réalisés afin d'évaluer la sorption des polluants (COV ou composés phénoliques) sur la cellule en verre et sur les plaques en inox fritté. Ceux-ci consistent à introduire les polluants dans une cellule ne contenant pas d'éprouvette de GSB et à évaluer l'évolution de la concentration au cours du temps, sur la durée de l'essai de diffusion, soit environ 80 jours.

Nous n'avons pas noté d'adsorption significative du DCM, TCE ou DCA. Par contre, 46 % du benzène et 35% du toluène ont été absorbés sur les plaques en inox fritté. Compte tenu des faibles concentrations en benzène et toluène et de cette forte absorption, les concentrations

mesurées dans le récepteur de la cellule n'étaient pas assez importantes pour pouvoir effectuer la détermination des coefficients de diffusion.

La sorption du 4-CP a été d'environ 4%. Dans le cas du 2,4-DCP, 2,4,6-TCP et 2,3,5,6-TeCP, la concentration a été réduite de 15%, 11% et 14% respectivement. La réduction de concentration a été de 20% pour le PCP. La sorption des méthylphenols a été plus importante que pour les chlorophenols: 27% pour le p-cresol et 67% pour le 2,4-diméthylphenol.

## IV- Indicateurs de vieillissement

### IV- 1- Indicateurs de vieillissement des GMB

Le vieillissement des GMB se déroule en deux grandes étapes : la perte chimique et physique des AO (consommation chimique vis-à-vis de l'oxydation et diffusion depuis le cœur de la géomembrane vers sa surface et extraction vers le milieu) suivie d'un phénomène d'oxydation à l'origine de la fragilisation par rupture des chaînes du polymère.

Dans ce paragraphe, nous décrivons les indicateurs de vieillissement (physico-chimiques, biologiques et mécaniques) que nous avons sélectionnés ainsi que les méthodologies que nous avons adoptées pour les déterminer

Les études menées sur le vieillissement thermo-chimique ont été réalisées dans le cadre de la thèse de Carlota Pons (Pons 2012). L'étude du vieillissement chimio-mécanique a été réalisée au LTHE avec la participation de Maria Gardoni, Professeur à l'université Fédérale du Minas Gerais (UFMG), en séjour d'un an en France. Les études sur les GSB ont été réalisées à l'Irstea d'Antony.

#### IV- 1- 1- Indicateurs de vieillissement par extraction des AO

Le vieillissement des PE et des GMB par perte des AO s'effectue en deux étapes : la diffusion du cœur de la GMB vers la surface puis l'extraction vers le milieu environnant. Afin d'isoler le phénomène d'extraction nous avons immergé des films de PE suffisamment fins (environ 200  $\mu\text{m}$ ) pour pouvoir négliger les phénomènes de diffusion dans le matériau. Ensuite, l'étude a été élargie à la perte des AO de la GMB commerciale pour laquelle la diffusion a été prise en compte.

L'extraction a été caractérisée par la quantité d'AO présente dans le film de PE. Plusieurs indicateurs d'extraction ont été sélectionnés en fonction de la méthode de détermination : La spectrométrie IRTF<sup>8</sup> ( $\text{IAO}_{\text{IRTF}}$ ), la spectrométrie UV ( $\text{IAO}_{\text{UV}}$ ) et l'analyse enthalpique différentielle (AED) pour la mesure du temps d'induction à l'oxydation (TIO) ( $\text{IAO}_{\text{TIO}}$ ).

##### *IV- 1- 1- 1- Indicateurs IRTF de vieillissement par extraction des AO ( $\text{IAO}_{\text{IRTF}}$ )*

Les indicateurs infrarouges retenus sont les concentrations en AO dans les films de PE incubés. Elles sont déterminées par application de la loi de Beer-Lambert (Eq. 4) à partir des mesures des intensités d'absorption infrarouge à

- 1209  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison C-O du groupement phénol ( $\text{IAO}_{\text{IR1209 cm}^{-1}}$ ) ;
- 1743  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison C=O du groupement ester de l'Irganox 1010 ( $\text{IAO}_{\text{IR1735 cm}^{-1}}$ ) ;
- 850  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison P(III)-O-C caractéristique du groupement phosphite  $\text{IAO}_{\text{IR848 cm}^{-1}}$ .

<sup>8</sup> Les spectres sont enregistrés entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  et une accumulation de 32 scans.

$$[\text{AO}] = \frac{\text{DO}_\lambda}{\varepsilon_\lambda \cdot e} \quad (\text{Eq. 4})$$

Avec :

- $\text{DO}_\lambda$ , la densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée mesurée à un temps  $t$ .
- $e$  l'épaisseur du film en cm.
- $\varepsilon_\lambda$  le coefficient d'absorption molaire en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  à la longueur d'onde  $\lambda$ .

En se fondant sur les valeurs déterminées par Djouani *et al.* (2011 et 2012), nous avons utilisé un coefficient d'absorption molaire  $\varepsilon = 322 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  pour la liaison carbonyle à  $1743 \text{ cm}^{-1}$  de l'irganox 1010 et un  $\varepsilon = 333 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  pour la bande d'absorption molaire à  $850 \text{ cm}^{-1}$  de l'AO de type phosphite. Ne connaissant pas la valeur du coefficient de l'absorption à  $1209 \text{ cm}^{-1}$  nous avons utilisé un indicateur de vieillissement exprimé sous forme d'un indice d'AO calculé à partir des valeurs des absorbances rapportées à l'épaisseur du film.

Les indicateurs de vieillissement des films de PE ont été déterminés en utilisant la spectrométrie IRTF en mode transmission. Pour les GMB, compte tenu de leur opacité, ces indicateurs de vieillissement IRTF ont été déterminés en utilisant le mode réflexion totale atténuée (ATR) de l'IRTF. Ce mode d'analyse donne des indications sur les composés chimiques présents à la surface des échantillons.

Les indicateurs infrarouges de vieillissement par perte des AO sont alors :

$$\text{IAO}_{\text{IR}850\text{cm}^{-1}} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)} = \frac{\text{DO}}{333.e} \text{ }^{850\text{cm}^{-1}} = f(\text{temps de vieillissement})$$

$$\text{IAO}_{\text{IR}1743\text{cm}^{-1}} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)} = \frac{\text{DO}}{322.e} \text{ }^{1743\text{cm}^{-1}} = f(\text{temps de vieillissement})$$

$$\text{IAO}_{\text{IR}1209\text{cm}^{-1}} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)} = \frac{\text{DO}}{e} \text{ }^{1209\text{cm}^{-1}} = f(\text{temps de vieillissement})$$

#### *IV- 1- 1- 2- Indicateur UV (IAO<sub>UV</sub>) de vieillissement par extraction des AO*

L'indicateur de vieillissement UV retenu pour suivre la quantité d'AO de type phénolique et phosphite dans le film de PE (IAO<sub>UV</sub>) est l'intensité de la bande d'absorption UV à 276 nm.

La spectrométrie UV est basée sur le phénomène d'absorption d'un rayonnement de longueur d'onde compris entre 180 nm et 450 nm. Afin de s'affranchir des variations d'épaisseur des films, les absorbances mesurées à une longueur d'onde donnée ont été rapportées à l'épaisseur du film analysé.

L'indicateur UV de vieillissement par perte des AO est alors :

$$\text{IAO}_{\text{UV}} = \frac{\text{Abs}_{276\text{nm}}}{e} = f(\text{temps de vieillissement})$$

#### *IV- 1- 1- 3- Indicateur AED (IAO<sub>TIO</sub>) de vieillissement par extraction des AO*

L'indicateur de vieillissement déterminé par analyse enthalpique différentielle (IAO<sub>TIO</sub>) est le 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, il correspond au temps nécessaire à la disparition de l'ensemble des fonctions stabilisantes (Figure 24).

Suivant le mode opératoire présenté dans la norme NF-EN 728 (1997) et les travaux de Tireau (Tireau, 2011). Le TIO est déterminé à une température de 190°C, température à laquelle un échantillon de PE pur (sans AO) présente une valeur de TIO quasi-nulle (Tireau, 2011).

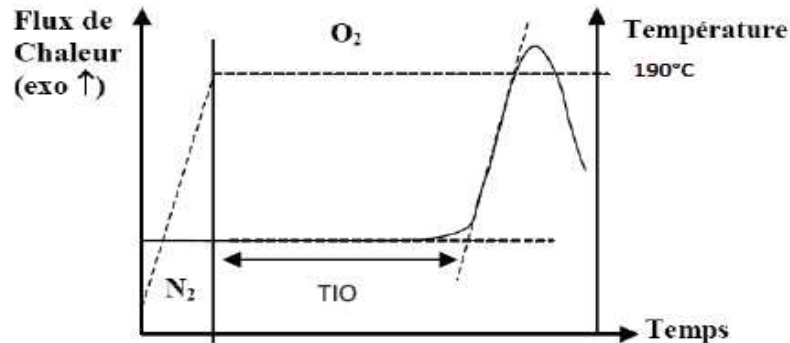


Figure 24: Méthode de détermination du Temps d'Induction à l'Oxydation à 190°C par AED

L'indicateur AED de vieillissement par extraction des AO et par oxydation est alors :

$$IAO_{TIO} = TIO_{190^{\circ}C} = f(\text{temps de vieillissement})$$

Cet indicateur de vieillissement a également été utilisé pour suivre le vieillissement par oxydation.

#### IV- 1- 2- Indicateurs de vieillissement par oxydation

Après la disparition des AO, le polymère vieilli par des mécanismes d'oxydation. Dans ce paragraphe nous définissons les indicateurs de vieillissement que nous avons retenu.

##### IV- 1- 2- 1- Indicateur de préoxydation des films de PE

En se fondant sur les conditions préconisées par la norme NF EN ISO 13438 des géosynthétiques, l'oxydation des films de PE a été accélérée en laboratoire à une température de 105°C dans une étuve sous air à la pression atmosphérique. La durée de l'essai nécessaire pour atteindre le niveau d'oxydation voulu a été déterminée en se référant aux cinétiques d'oxydation des films à 105°C. Les cinétiques d'oxydation ont été suivies par la mesure de l'augmentation de la concentration en fonctions carbonyles évaluée par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en mode transmission. Les concentrations ont été déterminées par application de loi de Beer-Lambert (Eq. 4) au maximum de l'intensité de la bande d'absorption située à 1715 cm<sup>-1</sup>.

L'indicateur de préoxydation est alors :

$$I_{\text{préox}} = \text{Log} [\text{CO}]_{105^{\circ}C} = f(\text{temps de vieillissement})$$

##### IV- 1- 2- 2- Indicateurs d'oxydation

Les indicateurs de vieillissements par thermo oxydation sont les concentrations en fonctions carbonylées (aldéhydes, cétones, acides, esters, lactones...) déterminées par IRTF à 1715 cm<sup>-1</sup>. Parmi ces fonctions, les fonctions acides carboxyliques sont celles qui sont majoritairement formées. Les acides carboxyliques de faible taille sont extraits dans les milieux environnants et susceptibles d'être consommés par les micro-organismes du lixiviat.

Nous avons donc choisi de caractériser le vieillissement oxydatif par les indicateurs infrarouge de formation des composés carbonyle, la formation et l'extraction des acides carboxyliques.

Les indicateurs de vieillissement IRTF des films ont été déterminés par IRTF en mode transmission. Compte tenu des hétérogénéités d'oxydation et d'épaisseur de films nous avons considéré la perte relative en acides carboxyliques en fonction des temps d'incubation. Pour les GMB nous avons utilisé le mode ATR. De ce fait, seul l'état d'oxydation de surface des GMB est accessible.

### Indicateurs de formation des fonctions carbonyles

L'indicateur de vieillissement IRTF par formation de fonctions carbonyle retenu est:

$$\text{ICOIR}_{1715\text{cm}^{-1}} = \text{Log} \frac{[\text{CO}]_t}{[\text{CO}]_0} = \text{Log} \left( \frac{(\text{DO}_{1715\text{cm}^{-1}})_t}{(\text{DO}_{1715\text{cm}^{-1}})_0} \right) = f(\text{temps de vieillissement})$$

Avec

$[\text{CO}]_t$  : la concentration initiale en carbonyles au temps t (mol.L<sup>-1</sup>)

$[\text{CO}]_0$  : la concentration en carbonyles initiale (mol.L<sup>-1</sup>)

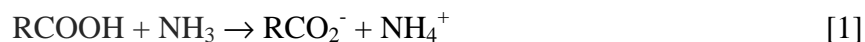
$[\text{DO}_{1715\text{cm}^{-1}}]_t$  = La densité optique au temps t mesurée à 1715cm<sup>-1</sup>

$[\text{DO}_{1715\text{cm}^{-1}}]_0$  = La densité optique initiale mesurée à 1715cm<sup>-1</sup>

### Indicateurs de formation et de perte des fonctions acides carboxyliques

Les acides carboxyliques de faible taille moléculaire, formés lors de l'oxydation des PE, sont extraits du film de polymère. Dans un milieu biotique, comme les lixiviat d'ISDND, ils représentent une source de nourriture pour les micro-organismes et influent sur la formation des biofilms à la surface des échantillons. Nous avons donc défini un indicateur de perte de ces produits d'oxydation en utilisant une méthode de dérivatisation à l'ammoniac décrite ci-dessous.

Le massif d'absorption infrarouge situé entre 1600 et 1800 cm<sup>-1</sup> se compose de la superposition de l'absorbance de différents types de composés carbonylés (aldéhydes, cétones, esters, ...) 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 (NH<sub>3</sub>) permettant de réduire les acides carboxyliques en carboxylates a été réalisé :



Sur les spectres IR des films de PE oxydés, la formation des ions carboxylates RCOO<sup>-</sup> se traduit par l'apparition d'une bande d'absorption à 1560 cm<sup>-1</sup>, caractéristique de la liaison COO<sup>-</sup>, parallèlement à la diminution de la bande caractéristique des acides carboxyliques RCOOH située dans la région 1800-1650 cm<sup>-1</sup> (Figure 25).

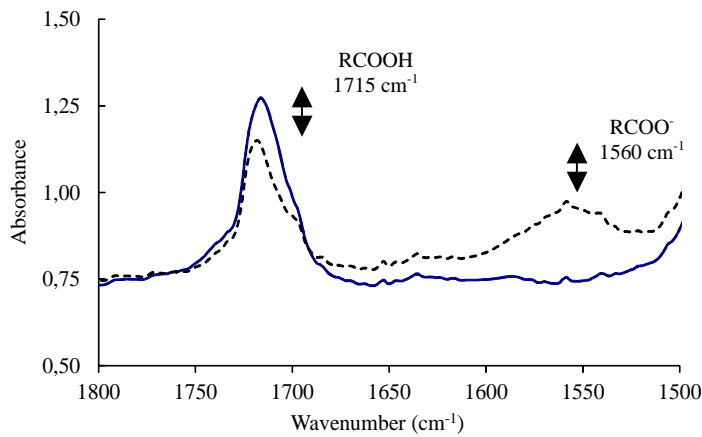


Figure 25: Modifications des spectres infrarouges du PE oxydé après traitement au NH<sub>3</sub>

Le dosage des acides carboxyliques a été réalisé par la soustraction des spectres avant et après dérivatisation.

**L'indicateur de vieillissement IRTF par formation de fonctions acide carboxylique retenu est :**

$$[\text{COOH}]_t = \frac{(\text{DO}_{1715\text{cm}^{-1}})_{\text{avant dérivatisation}} - (\text{DO}_{1715\text{cm}^{-1}})_{\text{après dérivatisation}}}{\epsilon_{1715\text{cm}^{-1}} e}$$

Avec :

[COOH]<sub>t</sub> : la concentration en carboxyles au temps t

DO : densité optique à 1715 cm<sup>-1</sup>,  $\epsilon_{1715\text{cm}^{-1}} = 680 \text{ L.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (Rugg 1954) et e : épaisseur du film

**L'indicateur de perte d'acides carboxyliques est :**

$$\text{ICOOH}_{\text{IR}1715\text{cm}^{-1}} = \left( \frac{[\text{COOH}]_t}{[\text{COOH}]_0} \right) = f(\text{temps de vieillissement})$$

Avec

[COOH]<sub>t</sub> : la concentration en carboxyles au temps t

[COOH]<sub>0</sub> : la concentration initiale en carboxyles initiale

#### *IV- 1- 2- 3- Indicateurs de rupture de chaînes par GPC haute température*

La thermo oxydation des PE est à l'origine de changements importants dans l'ensemble de la distribution des masses molaires, en particulier une diminution de la masse molaire moyenne en poids (M<sub>w</sub>) (Koutny, 2006b, Albertsson, 1995). D'un point de vue physique, cette diminution de la masse molaire se traduit par une augmentation de la fragilité du matériau. Cette caractéristique est également intéressante pour déterminer la susceptibilité du polymère à être biodégradé. En effet, Jakubowicz (2003) a montré que la bio-assimilation débute lorsque le PE est dégradé en molécules oxydées de faibles poids moléculaires (M<sub>w</sub> < 5 000 g.mol<sup>-1</sup>) alors que d'autres auteurs déterminent une masse de bio-assimilation inférieure à 20-25 kg.mol<sup>-1</sup> [Yamada, 2001, Albertson 1998, Koutny 2006b].

Les films de PE et les GMB en PEHD ne sont pas solubles à température ambiante. La distribution en masse et en poids moléculaire a donc été déterminée par CES haute température (CES-HT).

Les valeurs des masses moléculaires moyennes en nombre ( $M_n$ ), en poids ( $M_w$ ) et l'indice de polydispersité ( $I_p$ ), dont les formules sont reportées dans le Tableau XIII sont mesurés à partir de courbes d'étalonnages tracées à partir des résultats d'analyse de polymères étalons de masses molaires et de polydispersité connues.

Tableau XIII : 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.

**Les indicateurs de vieillissement par coupure de chaîne retenus sont l'évolution des masses molaires, en masse et en poids, et de l'IP :**

$$I_{MW} (\text{mol.kg}^{-1}) = M_w = f(\text{temps de vieillissement})$$

$$I_{Mn} (\text{mol.kg}^{-1}) = M_n = f(\text{temps de vieillissement})$$

$$I_{IP} = IP = f(\text{temps de vieillissement})$$

#### IV- 1- 2- 4 Indicateurs de microstructure (structure cristalline)

Le vieillissement des polymères se traduit par des modifications des proportions de phases cristallines et amorphes dues à des modifications de l'organisation structurale des chaînes macromoléculaires. Ces caractéristiques sont évaluées par des analyses enthalpiques différentielles (AED).

L'enthalpie de fusion ( $\Delta H_f$ ), évaluée à partir de l'aire sous les pics de fusion, est représentative de la quantité de phase cristalline présente dans l'échantillon (Figure 26).

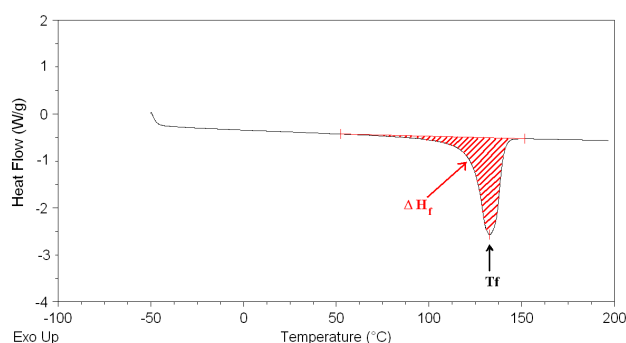


Figure 26: Enthalpie ( $\Delta H_f$ ) et température de fusion ( $T_f$ ) du PE sur un thermographe d'AED

**L'indicateur de vieillissement par modification de structure est l'évolution du taux de cristallinité ou fraction cristalline :**

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}}$$

Avec :

$\Delta H_{f0}$  l'enthalpie de fusion d'un échantillon 100% cristallin (287 J.g<sup>-1</sup> pour le PEHD) (Baur et al., 1970 ; Hoekstra et al., 1995) ;

$\Delta H_f$  l'enthalpie du PE après exposition.

### **IV- 1- 3- Indicateurs de biodégradabilité**

L'utilisation de polyéthylène marqué en carbone 13 permet de suivre spécifiquement le devenir du polymère car il présente un pourcentage de carbone 13 différent de celui des autres molécules pour lesquelles il est de 1,1% (% naturel). Ainsi, si le polyéthylène marqué en carbone 13 est biodégradé, les métabolites seront elles mêmes marquées en carbone 13, il sera alors possible de les identifier. Si la biodégradation est totale, en conditions aérobies le dioxyde de carbone présentera un pourcentage de carbone 13 non naturel et en conditions anaérobies cela sera le cas pour le dioxyde de carbone et le méthane.

**Les indicateurs de biodégradabilité sont : le pourcentage d'enrichissement du CO<sub>2</sub> en conditions aérobies et du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> en conditions anaérobies.**

### **IV- 1- 4- Indicateurs de vieillissements mécaniques et chimio-mécaniques.**

Les vieillissements chimio-mécaniques consistent à faire vieillir en laboratoire sous contrainte mécanique et/ou chimique des échantillons de PEHD soudés ou non, en les immergeant dans un bain de lixiviat et/ou en les soumettant à un effort de traction et à un poinçonnement par granulats, le tout dans des conditions d'agression représentatives de celles du site.

Pour l'étude menée dans le cadre du projet DURAGEOS, nous avons choisi d'imposer l'effort de traction à déformation constante (essai de relaxation).

Le module de Young est une caractéristique mécanique des matériaux isotropes reliant la contrainte de traction (éventuellement de compression) à la déformation élastique correspondante. Elle se mesure au cours d'un essai de traction (éventuellement de compression) où on mesure en continu l'évolution de la contrainte,  $\sigma$ , et de la déformation,  $\Delta l_0$ , pendant la phase initiale élastique. Pendant cette phase,  $\sigma$  et  $\Delta l_0$  sont liés par la relation :

$$\sigma = E.(\Delta l_0)/l_0 \quad (\text{Eq. 5})$$

où E représente le module de Young et  $l_0$  la longueur initiale de l'échantillon.

Pour un matériau synthétique donné, le module E est mesuré en traction et peut évoluer en fonction de l'état des liaisons entre chaînes moléculaires.

**L'indicateur de vieillissement chimio-mécanique retenu est l'évolution du module de Young en fonction du temps :**

$$I_E(\text{MPa}) = E = \frac{\sigma \times l_0}{\Delta l_0} = f(\text{temps de vieillissement})$$

### **IV- 1- 5- Indicateurs de diffusion dans les géosynthétiques**

Les transferts diffusifs sont liés à l'existence d'une concentration en un polluant différente de part et d'autres des éléments constitutifs d'une barrière de fond d'installation de stockage de déchets par exemple.

La détermination du coefficient de diffusion à travers les géomembranes et les géosynthétiques bentonitiques a été réalisée à partir de l'analyse d'expérimentations décrites dans les paragraphes suivants dans lesquelles une géomembrane ou un GSB sépare un



réservoir source d'un réservoir récepteur avec les polluants d'intérêts à des concentrations initialement différentes, dont on suit l'évolution au cours du temps.

Dans le cas des films en PE préparés en laboratoire, on a évalué la possibilité de déduire d'essais d'immersion le coefficient de diffusion et le coefficient de partition de façon simultanée.

L'interprétation des résultats de ces expérimentations a été faite grâce à l'intégration des paramètres tels que les isothermes d'adsorption  $K_d$  et le ratio  $C/C_0$  dans le logiciel de modélisation Pollute, en se basant sur les travaux développés par Rowe et Booker (1984), appliqué par la suite par Rowe et al. (2000, 2005) en utilisant l'équation différentielle suivante (Eq. 6) :

$$(\varepsilon + \rho K_d) \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (\text{Eq. 6})$$

avec :

$\varepsilon$  : porosité ;

$\rho$  : densité sèche ;

$D$  : coefficient de diffusion ;

$K_d$  : coefficient d'adsorption ;

$C$  : concentration des contaminants dans la géomembrane à une profondeur  $z$  et au temps  $t$ .

Mathématiquement, la concentration des contaminants  $C_t(t)$  dans le réservoir source au temps  $t$ , est donnée par l'équation :

$$C_t(t) = C_0 - \frac{1}{H_s} \int_0^t f_t(\tau) d\tau \quad (\text{Eq. 7})$$

Ou  $C_0$  : concentration initiale de la solution dans le réservoir source ;

$H_s$  : hauteur de liquide dans le réservoir source (volume de la solution source par unité de surface) ;

$f_t(t)$  : flux de masse des contaminants dans le réservoir source au temps  $t$ .

De façon similaire, la concentration des contaminants  $C_b(t)$  dans le réservoir récepteur au temps  $t$ , est exprimée par l'équation :

$$C_b(t) = C_{b0} - \frac{1}{H_b} \int_0^t f_b(\tau) d\tau \quad (\text{Eq. 8})$$

Ou

$C_{b0}$  : concentration initiale de la solution dans le réservoir récepteur ;

$H_b$  : hauteur de liquide dans le réservoir récepteur (volume de la solution dans le récepteur par unité de surface) ;

$f_b(t)$  : flux de masse des contaminants dans le réservoir récepteur au temps  $t$ .

#### *IV- 1- 5- 1- Indicateur de diffusion dans les géomembranes*

Les géomembranes sont modélisées comme des couches uniques. En revanche, on doit tenir compte du coefficient de partition. Le coefficient de partition exprime le fait que la concentration d'un polluant est différente à la surface de la géomembrane de celle qu'elle est en solution.

Les coefficients de partition  $S_{gf}$  des différents composés phénoliques dans la géomembrane seront calculés pour chaque concentration et chaque composé phénolique. La même méthodologie est appliquée au cas de la diffusion dans les films en PE.

**L'indicateur de diffusion pour chaque composé phénolique dans les géomembranes retenu est le coefficient de partition** dont la formule a été adaptée par Islam et Rowe (2009)

$$S_{gf} = \frac{(c_{f0} V_{f0} - c_{ff} V_{ff}) \rho_g}{M_g c_{ff}}$$

avec :

$C_{f0}$  et  $C_{ff}$  : les concentrations initiale et finale en solution ( $g.L^{-1}$ ) ;

$V_{f0}$  et  $V_{ff}$  : les volumes, initial et final, en solution (L) ;

$M_g$  : la masse initiale de la géomembrane (g) ;

$\rho_g$  : la densité de la géomembrane ( $g.L^{-1}$ ).

#### IV- 1- 5- 2- Indicateur de diffusion dans les géosynthétiques bentonitiques

Dans le cas des géosynthétiques bentonitiques la quantification du transfert diffusif a été faite selon le modèle multicouche représenté par la Figure 27 ci-dessous dissociant les deux géotextiles de la couche de bentonite. En effet ces matériaux ont, comme nous le verrons dans la suite, des paramètres d'adsorption des composés phénoliques qui sont différents et nécessitent donc cette différenciation. Le logiciel Pollute résout les équations différentielles dans chacune des sous couches des GSB. Il prédit le rapport entre la concentration initiale  $C_0$  dans la source sur la concentration en sortie de la dernière sous couche correspondante au géotextile du haut. Les paramètres à définir dans le logiciel sont : la hauteur des sous-couches, la densité sèche, la porosité et le coefficient d'adsorption de chaque polluant dans les différentes sous couches.

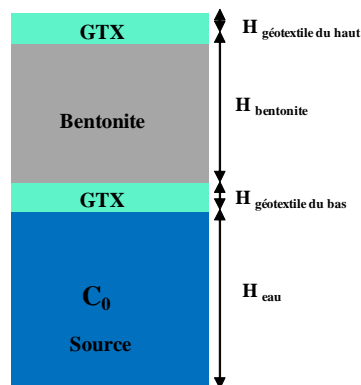


Figure 27 : Modèle multicouche à une dimension

Ensuite, un coefficient équivalent de sorption,  $K_{deq}$ , pour l'ensemble du GSB peut être calculé en fonction des différentes interactions dans les géotextiles et la bentonite. Chaque composé phénolique possède un coefficient d'adsorption qu'il faudra mesurer expérimentalement.

**L'indicateur de diffusion dans les GSB retenu est le coefficient d'adsorption équivalent** dont le calcul a été proposé par Rowe et al. (2005) :

$$K_{deq} = \frac{m_{bentonite} \cdot K_{bentonite} + m_{geo(haut)} \cdot K_{geo(haut)} + m_{geo(bas)} \cdot K_{geo(bas)}}{m_{bentonite} + m_{geo(haut)} + m_{geo(bas)}}$$

Où

- $m_{bentonite}$  représente la masse de la bentonite
- $m_{geo}$  représente la masse du géotextile
- $K_{bentonite}$  représente le coefficient d'adsorption de la bentonite
- $K_{geo}$  représente le coefficient d'adsorption des géotextiles.

#### IV- 2- Méthodologie et indicateurs de vieillissement des GSB

Le vieillissement des GSB par œdoperméamétrie a pour objectif principal de générer des échanges cationiques afin de convertir la bentonite initialement sodique (naturelle) ou calcique activée en une bentonite calcique. La modification de microstructure de la bentonite ainsi générée se traduit par une modification de la conductivité hydraulique du matériau. Les essais de diffusion sont réalisés lorsque la conductivité hydraulique du GSB est augmentée d'un facteur 10.

Les indicateurs de vieillissement des GSB par échange cationique sélectionnés sont :

- la conductivité hydraulique,  $k$ , déterminée selon la norme NF P 84-705 :

$$I_k \text{ (m/s)} = \frac{V}{\Delta t A i}$$

Avec

$V$  : le volume entrant ou sortant exprimé ( $m^3$ )

$\Delta t$  : la durée de mesure (s)

$A$  : la surface de l'éprouvette ( $m^2$ )

$i$  : le gradient hydraulique ( $i = \frac{\Delta H}{H}$ ) ( $H$  : épaisseur de l'éprouvette obtenue dans la phase de perméabilité)

$\Delta H$  : déformation totale de l'éprouvette après la phase de gonflement et d'essai de perméabilité)

- L'indice de gonflement (IG) de la bentonite mesuré selon la norme XP P 84-703

$$IG \text{ (cm}^3/2g) = \text{Volume occupé après 24 h par 2g bentonite gonflée}$$

- La capacité d'échange cationique (CEC) pour 100g de bentonite mesurée selon la norme NF X31-130 :

$$CEC \text{ (meq/100g)} = n \times 100 \times 3 \times 1000$$

$n$  : la quantité d'ions cobaltihexammine piégés sur les sites cationiques de l'échantillon (mol) :

$$n(\text{mol}) = n_i - n_f$$

avec

$$n_i = q_m \times V_i$$

où

$n_i$  est la quantité d'ions cobaltihexammine piégés sur les sites cationiques de l'échantillon (mol);

$n_f$  est la quantité d'ions cobaltihexammine dans le volume initial  $V_i$  de la solution mère (mol);

et

$$n_f = q_f \times v_f$$

où

$n_f$  est la quantité d'ions cobaltihexammine dans le volume  $V_f$  de filtrat (mol);

$q_s$  est la concentration en ions cobaltihexammine dans le filtrat ( $\text{mol.L}^{-1}$ );

#### IV- 3- Conclusion

Les indicateurs de vieillissements sélectionnés pour l'étude du vieillissement des GMB et des GSB situés dans les installations de stockage de déchets non dangereux sont rassemblés dans le Tableau XIV.

Tableau XIV : Indicateurs de vieillissements utilisés pour la caractérisation du vieillissement de films de PE et de GMB utilisés dans les ISDND.

	Indicateurs	Techniques
<b>Viellissement des GMB</b>		
Préoxydation	$I_{\text{préox}} = \text{Log} [\text{CO}]_{105^\circ\text{C}} = f(t)$	IRTF mode transmission
Thermo vieillissement	$\text{ICO}_{\text{IR}1725\text{cm}^{-1}} = \text{Log} \frac{[\text{CO}]_t}{[\text{CO}]_0} = f(t)$ $\text{ICOOH}_{\text{IR}1715\text{cm}^{-1}} = \left( \frac{[\text{COOH}]_t}{[\text{COOH}]_0} \right) = f(t)$	IRTF - mode transmission pour les films - mode ATR pour les GMB
	$I_{\text{MW}} (\text{mol.kg}^{-1}) = M_w = f(t)$ $I_{\text{Mn}} (\text{mol.kg}^{-1}) = M_n = f(t)$ $I_{\text{IP}} = \text{IP} = f(t)$	CES HT
	$I_E (\text{MPa}) = E = \frac{\sigma_0}{l_0} = f(t)$	Traction
Extraction des AO	$\text{IAO}_{\text{IR}850\text{cm}^{-1}} = \frac{\text{DO}_{850\text{cm}^{-1}}}{333.e} = f(t)$ $\text{IAO}_{\text{IR}1743\text{cm}^{-1}} = \frac{\text{DO}_{1743\text{cm}^{-1}}}{322.e} = f(t)$ $\text{IAO}_{\text{IR}1209\text{cm}^{-1}} = \frac{\text{DO}_{1209\text{cm}^{-1}}}{e} = f(t)$	IRTF
	$\text{IAO}_{\text{UV}} = \frac{\text{Abs}_{276\text{nm}}}{e} = f(t)$	UV
	$\text{IAO}_{\text{TIO}} = \text{TIO}_{190^\circ\text{C}} = f(t)$	TIO
Oxydation	$I_{\text{préox}} = \text{Log} [\text{CO}]_{105^\circ\text{C}} = f(t)$	IRTF - mode transmission pour les films - mode ATR pour les GMB
Thermo vieillissement et biodégradation	Taux de cristallinité ou fraction cristalline $\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}}$	AED
Biodégradabilité	- Pourcentage d'enrichissement en C13 du CO <sub>2</sub> en conditions aérobies - Pourcentage d'enrichissement en C13 du CO <sub>2</sub> et du CH <sub>4</sub> en conditions anaérobies.	Couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse isotopique
Diffusion	coefficients de partition $S_{\text{gf}} = \frac{(c_{f0}V_{f0} - c_{fF}V_{fF})\rho_g}{M_g c_{fF}}$	
<b>Viellissement des GSB</b>		
	$I_k (\text{m/s}) = \frac{V}{\Delta t A i}$	Edoperméamètre selon la norme NF P 84-705
	IG (cm <sup>3</sup> /2g) = Volume occupé après 24 h par 2g bentonite après gonflée	Volumétrie selon la norme XP P 84-703
	CEC (meq/100g) = n x 100 x 3 x 1000	NF X31-130
Diffusion	Coefficient d'adsorption équivalent : $K_{\text{de}} = f(K_{\text{bentonite}} \text{ et } K_{\text{geO}})$	

## Chapitre III - Vieillessement des GMB

Dans ce chapitre, nous cherchons à déterminer les constantes cinétiques de vieillissement des GMB en PEHD en étudiant les différents paramètres (micro-organismes, nature chimique du lixiviat, température) et la biodégradabilité des PE. Pour cela, afin de mieux identifier et comprendre les phénomènes, nous traitons tout d'abord les vieillissements des films fins de PE puis de ceux de la GMB commerciale. Ensuite, en se fondant sur les résultats de ces études et en considérant un critère de fin de vie, nous faisons un diagnostic de l'état de dégradation d'une GMB vieillie dans un bassin de stockage d'eau (aucun prélèvement dans un ISDND n'a pu être fait). Enfin un modèle non empirique de prédiction de la durée de vie est appliqué aux GMB vieillies dans les ISDND. Ce modèle est comparé aux prédictions du modèle d'Arrhenius proposé dans la littérature.

### I- Expositions de films de PE

Le vieillissement des GMB se traduit tout d'abord par la perte des AO. Une fois « déprotégées » les GMB vieillissent par altération du PE constitutif. Afin de déterminer et de comprendre les mécanismes de vieillissement des GMB dans les ISDND, tout d'abord nous avons cherché à déterminer les paramètres cinétiques de perte des AO contenus dans les films de PE puis de dégradation du polymère. Ensuite, en nous fondant sur les valeurs des indices d'oxydation, nous avons évalué l'influence de l'état de vieillissement par oxydation sur la biodégradabilité, les propriétés de diffusion et les propriétés mécaniques des films de PE.

#### I- 1- Cinétique de perte des AO

Après avoir exposé la démarche utilisée pour déterminer les paramètres cinétiques de perte des AO des films de PE, nous présentons ici les études

- De l'impact biologique sur le comportement des AO en immergeant les films de PE stabilisés à 35 °C dans le lixiviat réel et dix fois concentré en inoculum ;
- De l'impact de la présence de tensio-actifs en immergeant un film de PE dans le lixiviat synthétique auquel nous avons ajouté un tensio-actif.

Enfin les valeurs des constantes cinétiques des films de PE stabilisés, déterminées en immergeant les films à différentes températures (70°C, 85°C et 105°C) dans les quatre milieux, sont données.

#### I- 1- 1- Démarche de détermination des paramètres cinétiques

On rappelle que dans le cas des géomembranes présentes en fonds d'ISDND, parallèlement à la consommation chimique des stabilisants par la dégradation oxydante, un processus physique entraîne 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 matériau vers le lixiviat (Hsuan et Koerner, 1998).

La modélisation de l'évolution de la concentration en stabilisants présents dans la GMB nécessite de connaître les valeurs des constantes cinétiques associées à l'action chimique ( $k_{AO}$ ), aux coefficients d'extraction ( $\beta_{AO}$  (temps<sup>-1</sup>)) et de diffusion ( $D_{AO}$  (longueur<sup>-1</sup>.temps<sup>-1</sup>)) des AO.

Pour isoler le phénomène d'extraction de celui de la diffusion, l'étude a été réalisée sur des films de PE correspondant à la matrice de base de la GMB, d'une épaisseur suffisamment faible pour que la diffusion de l'antioxydant à l'intérieur du film soit négligée par rapport au phénomène d'extraction (Djouani et al., 2012).

Les valeurs des constantes cinétiques associées à l'action chimique de l'Irganox 1330 et de l'Irgafos 168, et leur coefficient de diffusion ayant été préalablement déterminées dans la

littérature, nous avons uniquement cherché à évaluer les valeurs du coefficient d'extraction ( $\beta_{AO}$ ). Afin d'évaluer l'influence des paramètres chimiques et biologiques, les échantillons ont été immergés dans différents milieux :

- Le lixiviat synthétique auquel nous avons ajouté un tensio-actif ;
- Le lixiviat synthétique auquel nous avons ajouté des quantités variables de micro-organismes par ajout d'inoculum ;
- Le lixiviat prélevé dans l'ISDND de Veolia Propreté ;
- Le lixiviat de l'ISDND concentré dix fois en micro-organismes ;
- De l'eau distillée utilisée comme milieu témoin.

### I- 1- 2- Influence des micro-organismes du lixiviat d'ISDSN

L'évolution des valeurs de TIO en fonction de la durée d'incubation à 35°C des films de PE<sub>GMB</sub> dans le lixiviat de l'ISDND, réel et concentré dix fois, (Figure 28) montre que quelle que soit la concentration en micro-organismes, 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.

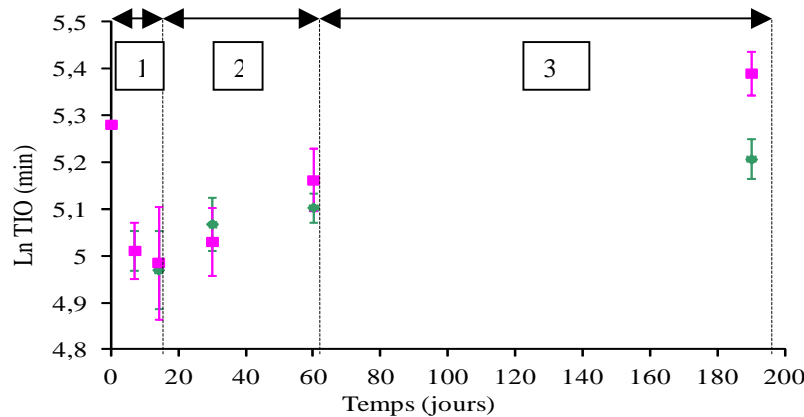


Figure 28 : Evolutions du logarithme du TIO<sub>190</sub> des films de PE<sub>GMB</sub> vieillissant à 35°C dans du lixiviat de deux concentrations en inoculum : ◆: lixiviat réel, □: lixiviat dix fois concentré en micro-organismes

Ces résultats montrent que les micro-organismes du lixiviat ne jouent pas de rôle dans la cinétique d'extraction des AO du PE<sub>GMB</sub>. Par la suite, seuls les paramètres chimiques du lixiviat sont considérés.

### I- 1- 3- Influence des tensio-actifs dans la perte de l'Irganox 1010 des films de PE<sub>0,3</sub>

Les tensio-actifs présents dans les lixiviats d'ISDND 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 leur impact sur le départ des AO des PE, des vieillissements de films de PE ont été réalisés dans quatre milieux d'incubation : le lixiviat d'ISDND, le lixiviat synthétique avec et sans tensio-actif (5 ml.L<sup>-1</sup> d'Igepal CA-720®) (Rowe et al., 2008) et de l'eau distillée utilisée comme milieu de référence. Une température de 85°C a été choisie pour accélérer les phénomènes.

Cette étude a été réalisée sur les films de PE<sub>0,3</sub> stabilisés avec 0,3% en masse d'Irganox 1010. L'Irganox 1330 et l'Irgafos 168 ont été étudiés dans le cadre du vieillissement de la GMB (§ V- 2- 1 de ce chapitre III).

Les évolutions des indicateurs de vieillissement  $IAO_{IR1715\text{ cm}^{-1}}$  et  $IAO_{UV}$  en fonction du temps d'incubation dans les différents milieux sont représentées sur les Figure 29 (a) et Figure 29 (b)).

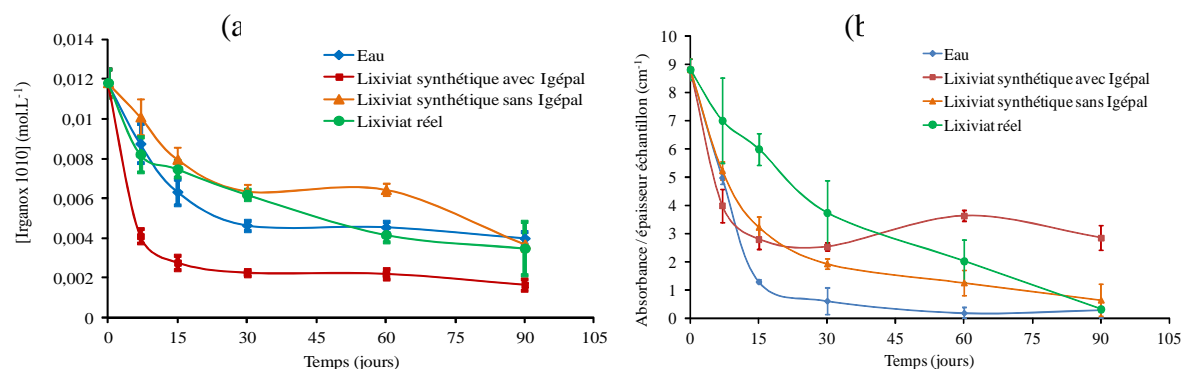


Figure 29 : Evolutions de la concentration résiduelle en Irganox 1010 dans le PE<sub>0,3</sub> mesurée par IRTF à 1743cm<sup>-1</sup> (a) et de l'absorbance à 283 nm rapportée à l'épaisseur mesurée par spectroscopie UV (b), en fonction du temps d'incubation dans l'eau, le lixiviat synthétique avec et sans tensioactif (Igépal CA-720®) et dans le lixiviat réel à 85°C.

L'évolution de la concentration en Irganox 1010 (Figure 29(a)) montre que l'ajout d'Igépal augmente significativement la vitesse d'extraction de l'Irganox 1010 au cours des 15 premiers jours : la quantité en AO diminue d'environ 75% alors que dans ce même lixiviat synthétique sans Igépal la perte en Irganox 1010 n'est que de 33%. De plus, le palier de stabilisation est atteint dès 15 jours d'incubation en présence d'Igépal, après 60 jours dans le lixiviat réel et 30 jours dans le lixiviat synthétique sans tensioactif comme dans l'eau. L'accélération de la perte de l'AO en présence d'Igépal s'explique par une diminution de la tension de surface donc d'une augmentation de la mouillabilité de la surface du PE (Myers, 1988). On a alors une meilleure miscibilité des antioxydants dans le lixiviat polaire.

L'évolution de l'indicateur de vieillissement UV ( $IAO_{UV}$ ) (Figure 29(b)) montre une perte de l'AO plus importante dans l'eau que dans les autres milieux. Cette perte s'explique par la pénétration dans le film de PE de l'Igépal, ou d'un tensio-actif qui absorbe à la même longueur d'onde. En effet, lorsque l'on immerge un film de PE<sub>0,3</sub> non stabilisé durant 7, 15, 30 et 60 jours dans le lixiviat synthétique contenant de l'Igépal, le suivi des absorptions UV à 275 et 283 nm met en évidence une augmentation de l'absorbance au cours du temps de vieillissement (Figure 30). Ces absorbances correspondent à la fonction phényle de l'Igépal.

Ce phénomène n'a pas été observé lorsque le PE<sub>0,3</sub> non stabilisé a été immergé dans un lixiviat synthétique sans Igépal. Les différences mesurées entre le lixiviat synthétique avec Igépal et le lixiviat réel proviennent très certainement de la plus faible concentration de tensio-actif dans le lixiviat naturel que dans le lixiviat auquel 5 mg.L<sup>-1</sup> d'Igépal ont été ajoutés.

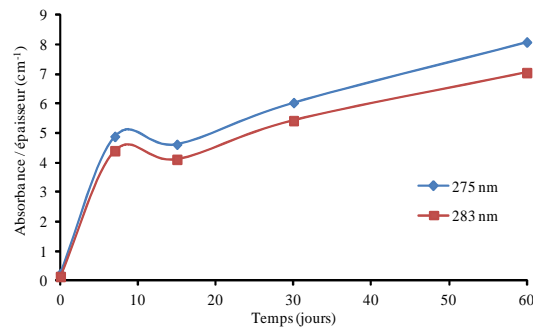


Figure 30 : Evolutions de l'absorbance à 275 et 283 nm (correspondant à la fonction phényle de l'Igépal) rapportée à l'épaisseur du film de PE<sub>0,3</sub> sans stabilisant en fonction du temps d'incubation dans le lixiviat synthétique avec tensioactif (Igépal CA-720®) à 85°C .

Nous avons montré ici que :

- La présence des tensio-actifs dans les lixiviats d'ISDND accélère l'extraction de l'Irganox 1010 ;
- Les tensio-actifs présents dans le milieu peuvent pénétrer dans le film de PE.

#### I- 1- 4- Détermination des constantes cinétiques de perte des AO de films de PE

Dans ce paragraphe, nous décrivons notre méthodologie de détermination des différentes constantes cinétiques d'extraction des AO dans le lixiviant et dans l'eau des films PE<sub>0,3</sub> et PE<sub>GMB</sub>.

Afin de rester homogène avec les analyses de la GMB, nous présentons ici uniquement les constantes cinétiques d'extraction des AO déterminées en considérant l'évolution de l'indicateur de vieillissement AED ( $I_{TIO190}$ ) en fonction du temps d'immersion des échantillons à :

- 70°C et 85°C pour le PE<sub>0,3</sub> ;
- 70°C, 85°C et 105°C pour le PE<sub>GMB</sub>.

La détermination des constantes cinétiques d'extraction des AO des films de PE par IRTF et l'étude du comportement des AO en fonction de la température d'immersion sont détaillées dans la thèse de Carlota Pons (Pons 2012).

Les constantes d'extraction correspondent aux pentes des courbes d'évolution du logarithme de la concentration en AO mesurée par AED en fonction du temps d'immersion ( $\ln(I_{TIO190}) = f(t)$ ) (Rowe et al., 2008). Nous avons limité la détermination de ces constantes aux temps courts d'exposition (15 jours) pendant lesquels les évolutions peuvent être considérées comme linéaires.

Pour les courbes qui comportent des ruptures de pente nous avons attribué la première phase à un équilibre du système échantillon/milieu. Les constantes cinétiques sont alors déterminées après cette phase d'équilibre.

Excepté pour le PE<sub>GMB</sub> immergé dans le lixiviant comme dans l'eau à 70°C où aucune variation de TIO n'a été mise en évidence après 350 jours, les courbes de variation des  $I_{TIO190}$  en fonction du temps des PE<sub>0,3</sub> et PE<sub>GMB</sub> dans le lixiviant d'ISDND à 70°C et 85°C (Figure 31 et Figure 32) et dans l'eau à 85°C et 105°C (Figure 33) montrent une évolution linéaire. Les équations cinétiques de perte des AO selon l'indice de vieillissement AED peuvent donc s'écrire selon la formule suivante :

$$(I_{TIO190})_t = (I_{TIO190})_0 \exp(-\beta_{\text{lixiviant}} t) \quad (\text{Eq. 9})$$

Où



$\beta_{\text{lixiviat}}$  est le coefficient d'extraction des AO ;  
 $(I_{\text{TIO}_{190}})$  traduit la teneur en AO au temps  $t$  ;  
 $(I_{\text{TIO}_{190}})$  traduit la teneur initiale en AO.

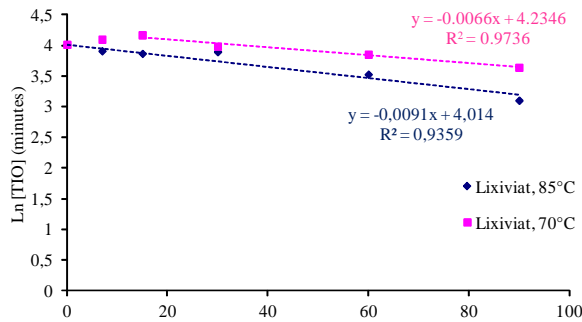


Figure 31 : Evolutions du logarithme du  $\text{TIO}_{190}$  mesuré par AED du  $\text{PE}_{0,3}$  vieilli dans le lixiviat d'ISDND à 70°C et 85°C

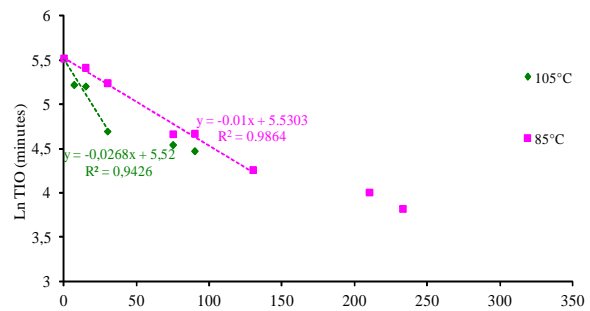


Figure 32 : Evolutions du logarithme du  $\text{TIO}_{190}$  mesuré par AED du  $\text{PE}_{\text{GMB}}$  en fonction du temps de immergé dans le lixiviat d'ISDND à 85°C et 105°C.

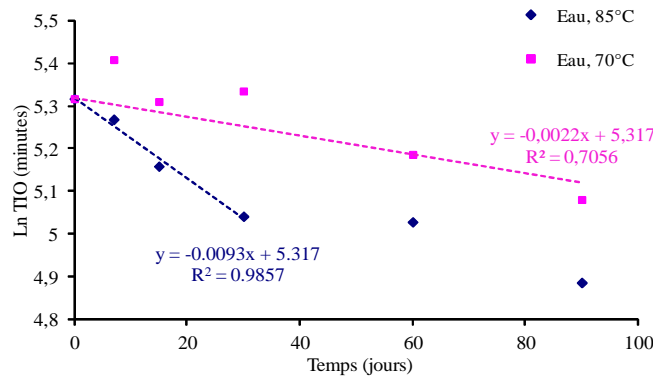


Figure 33 : Evolutions du logarithme du  $\text{TIO}_{190}$  mesuré par mesurée par IRTF du  $\text{PE}_{\text{GMB}}$  immergé dans l'eau distillée à 70°C et 85°C.

Les coefficients d'extraction calculés à partir de la pente des droites représentées sur les Figures 31 à 33 (Tableau XV) montrent une augmentation de la vitesse d'extraction avec la température. Les constantes d'extraction des AO du  $\text{PE}_{\text{GMB}}$  incubé à 85°C dans le lixiviat réel et dans l'eau sont du même ordre de grandeur. Contrairement à Sangam et Rowe (2002), qui ont étudiés une GMB de 2 mm d'épaisseur pendant 34 mois, les durées d'exposition que nous avons considérées ne permettent pas de mettre en évidence une influence du milieu sur les vitesses d'extraction des AO.

Tableau XV : Coefficients de perte ( $\beta$ ) des stabilisants des films et GMB en PE calculés dans notre étude

Milieu d'immersion	Echantillon	Antioxydant	Températures (°C)	$\beta$ ( $\text{s}^{-1}$ )
Lixiviat d'ISDND	$\text{PE}_{\text{GMB}}$	Irganox 1330 et Irgafos 168	105	$1,38 \cdot 10^{-7}$
			85	$0,95 \cdot 10^{-7}$
			70	Pas d'extraction
Lixiviat d'ISDND	$\text{PE}_{0,3}$	Irganox 1010	85	$1,05 \cdot 10^{-7}$
			70	$0,76 \cdot 10^{-7}$
Eau	$\text{PE}_{\text{GMB}}$	Irganox 1330 et Irgafos 168	85	$1,08 \cdot 10^{-7}$
			70	$0,25 \cdot 10^{-7}$

### **I- 1- 5- Conclusion**

L'immersion de films de PE<sub>GMB</sub> et PE<sub>0,3</sub> dans des milieux de compositions différentes avec et sans oxygène a montré que pour les temps d'essais considérés la perte des AO :

- N'est pas influencée par les micro-organismes des lixiviats d'ISDND ;
- Est accélérée par la présence d'une quantité importante de tensio-actifs ;
- Est accélérée par une augmentation de la température ;
- N'est pas significativement influencée par la composition du milieu aqueux.

Les incubations à différentes températures nous ont permis de déterminer des constantes d'extraction qui seront utilisées pour la modélisation de la cinétique d'extraction des AO dans les GMB.

### **I- 2- Cinétiques de vieillissement de films de PE purs**

Dans ce paragraphe, nous nous plaçons pendant la deuxième phase du vieillissement des GMB, après la disparition de tous les AO. L'objectif est d'établir les cinétiques de vieillissements chimique et biologique. Pour cela, nous avons immergé à différentes températures les films de PE<sub>GMB</sub> purs neufs et pré-oxydés dans un lixiviat aéré et désaéré.

Les résultats nous ont permis d'une part de relier l'état d'oxydation du polymère à sa biodégradabilité, aux paramètres de diffusion et à ses propriétés mécaniques et d'autre part de déterminer les constantes cinétiques de vieillissement nécessaires à la modélisation de la durée de vie des GMB des ISDND.

Les évolutions en fonction du temps de vieillissement ont été suivies aux échelles moléculaire, par spectroscopie IRTF ( $ICO_{1725cm^{-1}}$ ), macromoléculaire, par CES « ultra-haute température » ( $I_{MW}$ ,  $I_{Mn}$  et  $I_{IP}$ ) et microstructurale, par AED ( $I_{TiO190}$ ). Les propriétés mécaniques des films ont été déterminées par des essais de tractions uniaxiales.

Enfin, la nature et la quantité des produits d'oxydation du PEHD, éventuels substrats pour le développement des micro-organismes, ont été comparées à la croissance du biofilm formé à la surface du polymère.

#### **I- 2- 1- Immersion du PE non oxydé dans le lixiviat d'ISDND**

Les immersions des PE<sub>GMB</sub> et PE<sub>0,3</sub> ont été réalisées dans le lixiviat de l'ISDND à 35°C, température moyenne relevée en fonds d'ISDND, et à 85°C afin d'accélérer les phénomènes.

##### *Evolutions à l'échelle moléculaire*

L'étude du vieillissement à l'échelle moléculaire, où nous suivons la teneur en fonctions oxydées (carbonyles), a été menée uniquement dans le lixiviat prélevé dans l'ISDND en présence d'oxygène.

A l'échelle de temps de notre étude, les analyses infrarouges ne nous ont pas permis de mettre en évidence d'oxydation du PE<sub>GMB</sub> après 485 jours d'immersion dans le lixiviat d'ISDND à 35°C.

A 85°C, l'évolution de la concentration en carbonyles des PE<sub>0,3</sub> et du PE<sub>GMB</sub> au cours du vieillissement dans le lixiviat d'ISDND (Figure 34) montre que :

- Pour le PE<sub>0,3</sub>, aucune oxydation n'est détectée après 90 jours de vieillissement ;
- Pour le PE<sub>GMB</sub> un temps d'induction à l'oxydation par formation de fonctions carbonyles de 30 jours est déterminé.

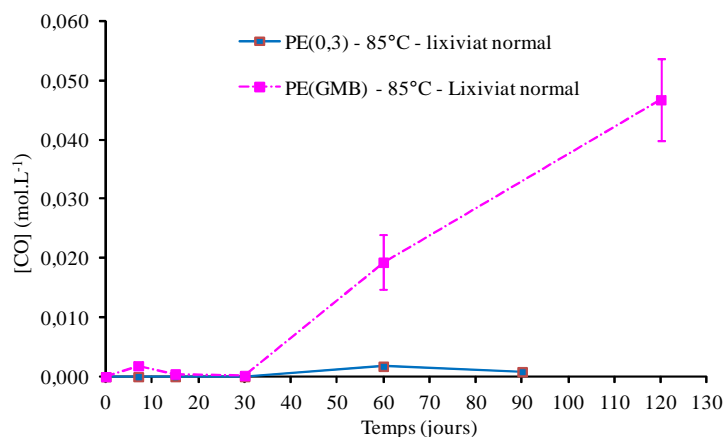


Figure 34 : Evolutions de la concentration en carbonyles du PE<sub>GMB</sub> et du PE<sub>0,3</sub> mesurées par spectroscopie IRTF, au cours du vieillissement à 85°C dans le lixiviat d'ISDND

On met ici en évidence l'influence de la structure du PE dans son potentiel à s'oxyder : le PE<sub>0,3</sub>, qui est un PEHD, semble plus résistant à l'oxydation que le PE<sub>GMB</sub> qui est un polyéthylène basse densité (PEBD).

En nous référant à une compilation de temps d'induction à l'oxydation déterminés par des mesures d'adsorption d'oxygène sur différents PE (Colin et al., 2003) (Figure 35) pour des températures d'oxydation comprises entre 90°C et 200°C, nous avons pu vérifier que le temps d'induction à l'oxydation de 30 jours que nous avons déterminé par IRTF pour le PE<sub>GMB</sub> immergé à 85°C dans le lixiviat de l'ISDND était cohérent avec les données de la littérature.

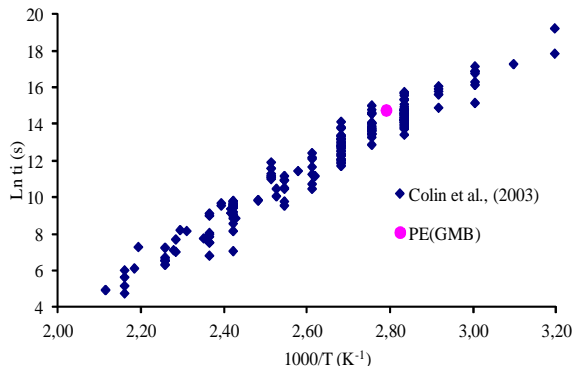


Figure 35 : Comparaison des temps d'induction à l'oxydation de PEHD (Colin et al., 2003) et du PE<sub>GMB</sub>

#### Evolution à l'échelle macromoléculaire : évolution des masses moléculaires

Les analyses par CES haute température des masses moléculaires du PE<sub>GMB</sub> pur à différentes échéances pendant 500 jours dans le lixiviat à 35 °C, montre une faible tendance de diminution de la masse moléculaire en poids et du nombre du polymère (Figure 36).

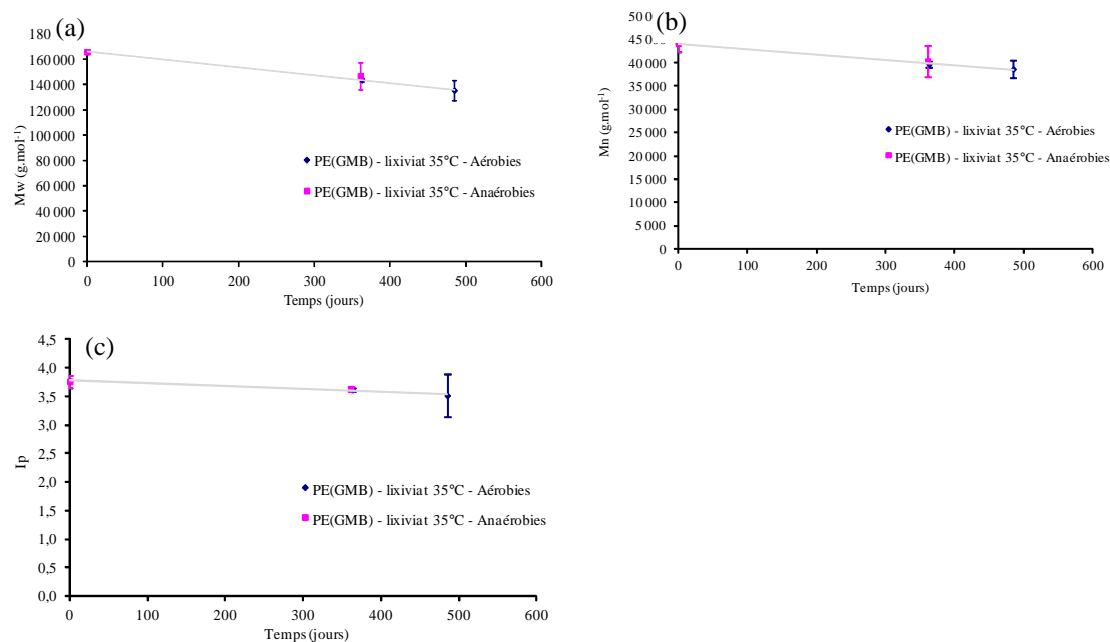


Figure 36 : Evolutions des masses moléculaires en poids (a) et en nombre (b) et de l'indice de polymolécularité (c) du PE<sub>GMB</sub> en fonction du temps de vieillissement à 35°C dans le lixiviat en conditions aérobies et anaérobies

#### Evolution à l'échelle microstructurale : évolutions du taux de cristallinité

L'évolution de la fraction cristalline du PE<sub>GMB</sub> pur vieilli dans le lixiviat d'ISDND à 35°C, suivie par l'Analyse Enthalpique Différentielle (Figure 37 et Figure 38), montre que le taux de cristallinité initial de 0,46 augmente pendant 125 jours où un plateau d'une valeur de 0,55 est atteint.

Trois phénomènes peuvent être à l'origine de cette augmentation : le recuit, la chimicristallisation (cristallisation induite par un processus de coupure de chaîne statistique lors de l'oxydation dans la phase amorphe du polymère) et/ou la dégradation de la phase amorphe par les micro-organismes.

Le phénomène de recuit est dû à la mobilité des macromolécules dans la phase amorphe qui permet le développement de nouvelles lamelles cristallines (Khabbaz et al., 1999). Rowe et al. (2009), montrent qu'au cours des vingt premiers mois d'incubation à 85°C dans un lixiviat synthétique, le taux de cristallinité de la géomembrane augmente de 44% à 59-63%. Ils attribuent ces résultats à une évolution physique au cours de laquelle, les chaînes du polymère de la géomembrane tendent vers un état d'équilibre alors que leur mobilité avait été préalablement figée au cours de la fabrication de la GMB (Hsuan & Koerner, 1995).

La biodégradation correspond à une dégradation du polymère par les enzymes des micro-organismes des parties amorphes du PE qui entraîne une augmentation de la proportion de phase cristalline (Agarwal et al., 1998; Eldsäter et al., 2000). 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 ( $M_n < 5000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) peuvent être assimilés par les micro-organismes. D'autres études déterminent une masse de bio-assimilation inférieure à 20-25  $\text{kg.mol}^{-1}$  [Yamada, 2001, Albertson 1998, Koutny 2006b]

Dans notre étude, les valeurs de masses molaires en poids ( $M_w$ ) et en nombre ( $M_n$ ) du PE<sub>GMB</sub> pur n'évoluent pas de façon significative pendant les vieillissements, et la valeur de  $M_n$  du polymère à l'état initial est d'environ 45 000  $\text{g.mol}^{-1}$ . L'augmentation de la fraction cristalline ne peut donc pas être attribuée à un processus de chimicristallisation ni de biodégradation. En effet, dans des conditions aérobie et anaérobie, avec et sans biocide, les évolutions des taux de cristallinité de ce PE (Figure 37 et Figure 38) sont identiques.

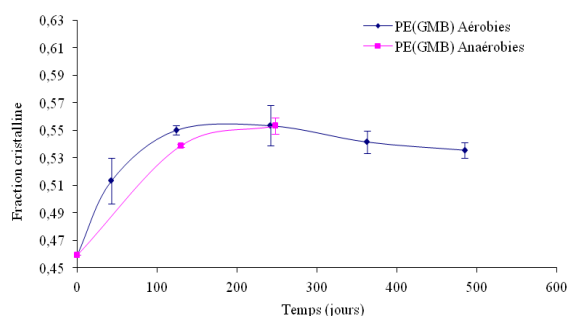


Figure 37 : Evolutions de la fraction cristalline du PE<sub>GMB</sub> en fonction du temps de vieillissement à 35°C dans le lixiviat d'ISDND en conditions biotiques aérobies et anaérobies

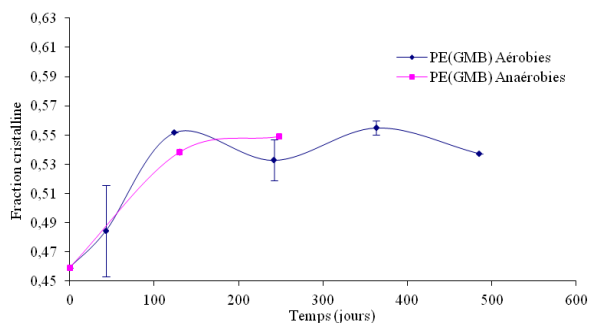


Figure 38 : Evolutions de la fraction cristalline du PE<sub>GMB</sub> en fonction du temps de vieillissement à 35°C dans le lixiviat d'ISDND abiotique en conditions abiotiques aérobies et anaérobies.

Les résultats d'AED montrent que la modification microstructurale observée pendant les 125 premiers jours d'incubation du PE<sub>GMB</sub> dans le lixiviat à 35°C résulte uniquement d'un phénomène de recuit.

### ***I-2-1-1- Conclusion***

L'étude du vieillissement du PE<sub>GMB</sub> non oxydé n'a pas mis en évidence de modification moléculaire ni macromoléculaire significatives. Les évolutions microstructurales ont été attribuées à un phénomène de recuit. Nous avons montré ici que la nature et la structure chimique d'un PE utilisé dans une GMB commerciale qui n'a pas subi de pré-oxydation n'évoluent pas pendant les durées d'exposition courtes de notre étude (500 jours maximum).

### **I-2-2- Cinétiques de vieillissement de films de PE oxydés**

Bien que les quantités d'oxygène dans le fond des ISDND soient très faibles, l'évolution des fonctions carbonyles du PE<sub>GMB</sub> pur vieilli à 85°C (Figure 34), montrent qu'aux températures d'exploitation une oxydation du PE pur est envisageable à long terme. De plus les éventuels dysfonctionnements de l'installation qui peuvent conduire à une oxydation précoce du système d'étanchéité ne doivent pas être négligés. La connaissance des mécanismes de vieillissement oxydatif et l'étude des conséquences de l'état d'oxydation du PE sur son vieillissement dans un lixiviat d'ISDND, présentée dans ce chapitre, apparaît donc particulièrement importante pour prédire la durée de vie à long terme des GMB.

Afin de mieux identifier les mécanismes impliqués dans la dégradation des PE<sub>GMB</sub> et PE<sub>0,3</sub>, nous avons pré-oxydé les films de PE de sorte à obtenir le maximum de fonctions carbonyles détectables par IRTF, soit une concentration de 0,4 mol.L<sup>-1</sup>.

Comme nous l'avons expliqué dans la partie bibliographique, à l'échelle moléculaire, l'oxydation des PE se traduit par la rupture des chaînes du polymère, et la formation de produits carbonylés susceptibles d'être extraits dans le milieu environnant. Les produits extraits représentent alors une source potentielle de nourriture pour les micro-organismes et conditionnent la formation d'un biofilm à la surface du film de PE. C'est pourquoi dans ce paragraphe, nous évaluons le vieillissement oxydatif à l'échelle moléculaire par la quantification de la perte des produits carboxylés extraits et principalement des acides carboxyliques qui sont les produits de dégradation majoritairement formés au cours de l'oxydation des PE (Alberson et al., 1995).

### ***Evolutions à l'échelle moléculaire***

Le vieillissement des films de PE pré-oxydés incubés dans un lixiviat d'ISDND biotique et un lixiviat abiotique dans des conditions aérobies se traduit par une diminution de I<sub>CO1715cm<sup>-1</sup></sub> (Figure 39). En considérant que les micro-organismes du lixiviat n'interviennent pas, nous avons attribué cette diminution en carbonyles à une extraction physique.

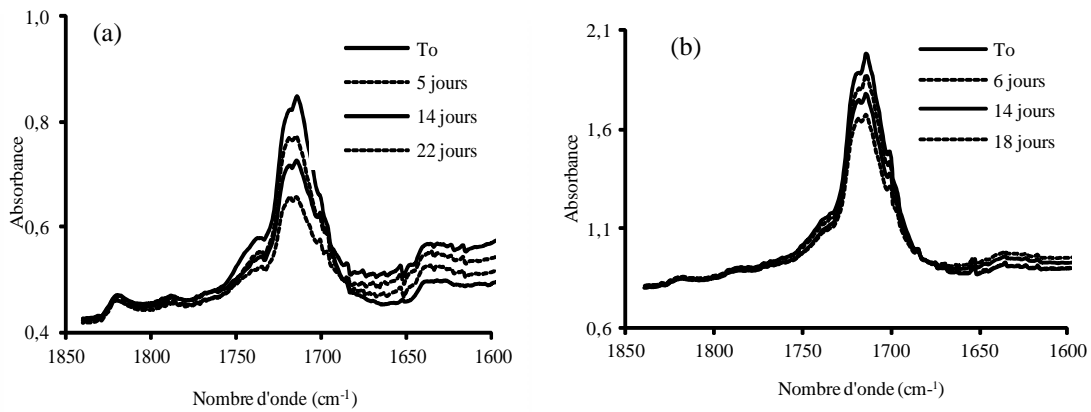


Figure 39 : Evolutions des spectres IRTF de films de PE<sub>0,3</sub> pré-oxydés puis incubés dans du: a) lixiviat d'ISDND biotique en conditions aérobies, b) lixiviat d'ISDND abiotique en conditions aérobies, zoom dans la région des carbonyles

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

$$\frac{\partial[CO]}{\partial t} = -H[CO] \quad (\text{Eq. 10})$$

où :

- [CO] est la concentration en carbonyles résiduels (mol.L<sup>-1</sup>) ;
- t est le temps (jours) ;
- H est le coefficient d'extraction (jours<sup>-1</sup>).

En considérant la linéarité des courbes d'évolution du logarithme de la concentration en carbonyles en fonction du temps de vieillissement du PE<sub>0,3</sub> dans les lixiviats biotique et abiotique et du PE<sub>GMB</sub> dans le lixiviat biotique (Figure 40), on montre que pour les deux PE étudiés en présence ou non de micro-organismes, la perte des carbonyles suit une cinétique du premier ordre. Les coefficients d'extraction calculés à partir de ces droites sont :

- H<sub>PE(0,3)</sub> ~ 1,9.10<sup>-2</sup> jours<sup>-1</sup> dans le lixiviat en présence d'oxygène ;
- H<sub>PE(0,3)</sub> ~ 1,3.10<sup>-2</sup> jours<sup>-1</sup> dans le lixiviat sans oxygène ;
- H<sub>PE(GMB)</sub> ~ 1,1.10<sup>-2</sup> jours<sup>-1</sup>, dans le lixiviat en présence d'oxygène.

Les valeurs des coefficients d'extraction ainsi déterminées montrent que la perte de composés carbonylés est comparable pour les trois conditions d'exposition considérées.

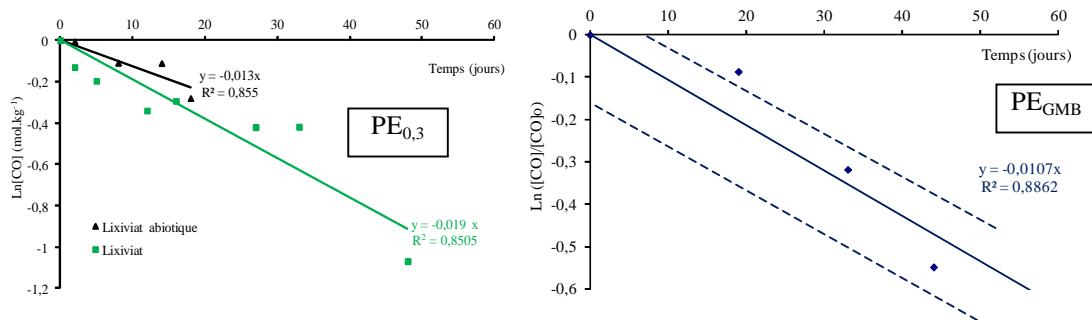


Figure 40 : Cinétiques d'extraction des CO du PE<sub>0,3</sub> pré-oxydé et incubé dans du lixiviat biotique et abiotique et du PE<sub>GMB</sub> pré-oxydé et incubé dans du lixiviat biotique, en conditions aérobies

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Koutny et al., (2006) qui mettent en évidence par spectroscopie RMN une extraction des composés carbonylés d'échantillons de PEHD et PEBD dans un milieu aqueux, sans toutefois quantifier les vitesses d'extraction et les quantités de composés extraits.

Cependant, les faibles valeurs de coefficients de corrélation  $R^2$  des droites reportées sur la figure 40, rendent la linéarité du phénomène discutable. En effet, la présence d'un phénomène de diffusion dans le film qui, bien que de faible ampleur, pourrait s'ajouter au mécanisme d'extraction, n'est pas pris en compte.

Les cinétiques de perte des composés carbonylés des PE<sub>0,3</sub> et PE<sub>GMB</sub> pouvant être considérées comme similaires, seuls les films de PE<sub>GMB</sub> ont été considérés dans cette étude.

En se référant à la droite d'étalonnage tracée à partir de la concentration totale en composés carbonylés en fonction de la concentration des fonctions acides carboxyliques (Figure 41), nous avons considéré une évolution linéaire des valeurs du  $\text{Ln}(I_{\text{CO}1715\text{cm}^{-1}})$  en fonction du temps (Figure 42).

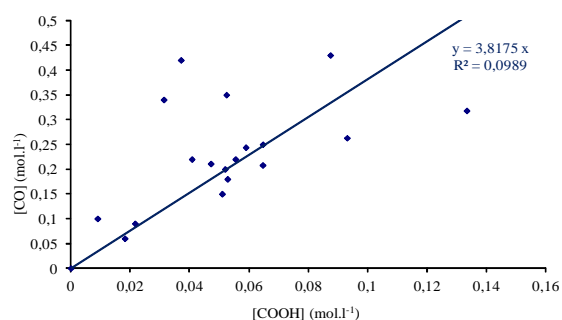


Figure 41: Evolution de la concentration en composés carbonylés en fonction de la concentration en acides carboxyliques de films de PE<sub>GMB</sub> pré-oxydés.

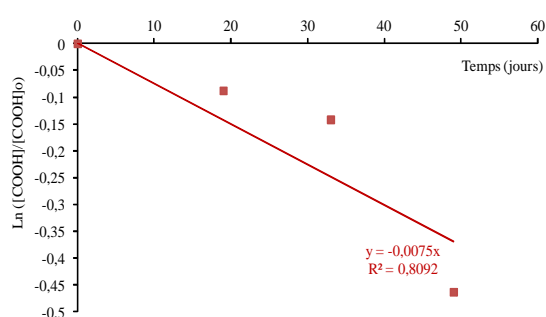


Figure 42: Evolution de la concentration en composés carbonylés en fonction de la concentration en acides carboxyliques de films de PE<sub>GMB</sub> pré-oxydés.

A partir des droites de la Figure 41 et de la Figure 42, nous avons calculé les coefficients de perte des deux espèces chimiques suivants :

- $H_{\text{PE(GMB)CO}} \sim 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ jours}^{-1}$  pour les composés carbonylés totaux ;
- $H_{\text{PE(GMB)COOH}} \sim 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ jours}^{-1}$  pour les acides carboxyliques.

En supposant que le seul phénomène en jeu est l'extraction, le rapport des coefficients  $H_{\text{PE(GMB)CO}}$  et  $H_{\text{PE(GMB)COOH}}$  permet de dire qu'environ deux tiers des composés carbonylés extraits sont des acides carboxyliques.

#### Evolution à l'échelle macromoléculaire : évolution des masses moléculaires

La détermination de la masse moléculaire des polymères est une étape particulièrement importante dans l'étude du vieillissement des polymères. 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 biodégradée. En effet, la bioassimilation débute lorsque le PE est dégradé en molécules oxydées de faibles poids moléculaires ( $M_w < 5\,000 \text{ g.mol}^{-1}$  selon Jakubowicz (2003),  $20\,000 \text{ g.mol}^{-1}$  -  $25\,000 \text{ g.mol}^{-1}$  selon Koutny (2006b)).

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 pré-oxydés incubés dans un lixiviat, dans des conditions aérobies et anaérobies (Figure 43).

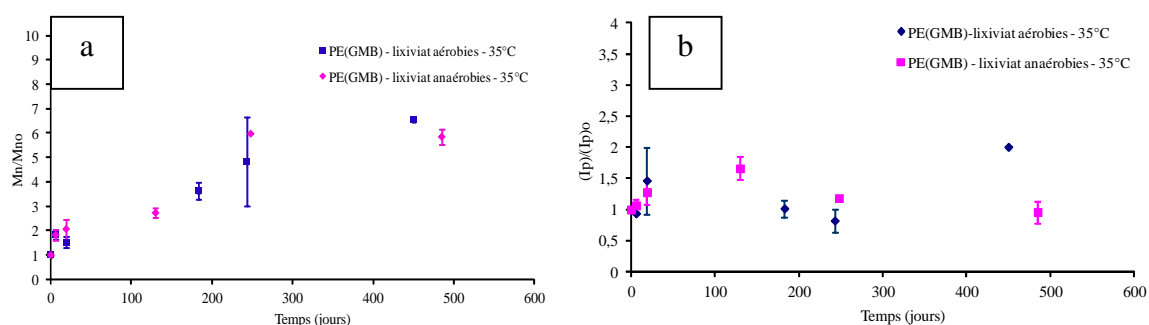


Figure 43 : Evolutions de la masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$  (a) et de l'indice de polydispersité  $I_p$  (b) du  $PE_{GMB}$  pré-oxydé, par rapport à ces mêmes valeurs à l'état initial, au cours du temps d'incubation, en conditions aérobies et anaérobies

Les courbes représentées sur la Figure 43 montrent que :

- Quelles que soient les conditions de vieillissement, aérobies ou anaérobies, les masses moléculaires moyennes en nombre augmentent jusqu'à 250 jours d'exposition dans le lixiviat avant de se stabiliser ;
- L'indice de polydispersité  $I_p$  n'est pas modifié.

Les résultats des analyses par CES-HT confirment ceux obtenus par spectroscopie IRTF qui mettent en évidence une extraction des composés dans le lixiviat. En effet, l'augmentation des valeurs de masses molaires en nombre ( $M_n$ ) sans modification de l' $I_p$  traduit un phénomène d'extraction des courtes chaînes de PE oxydés vers le lixiviat (Figure 44).

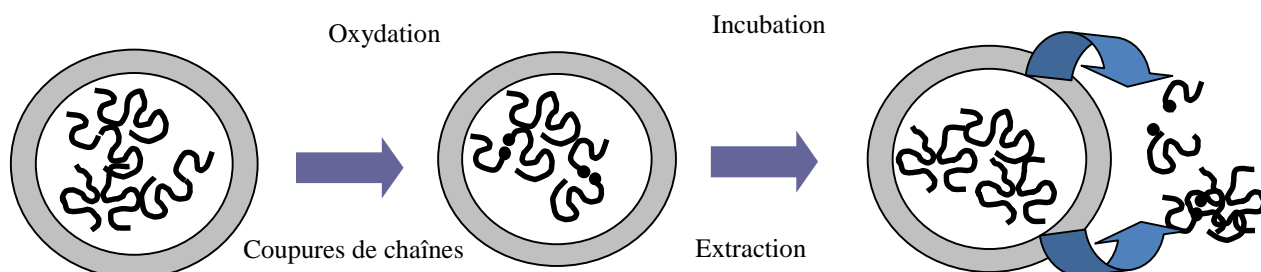


Figure 44 : Schématisation de l'extraction des courtes chaînes de PE oxydées dans le lixiviat d'ISDND.

En rassemblant sur un même graphique les évolutions de la concentration relative en carbonyles et des masses moléculaires en nombre du  $PE_{GMB}$  (Figure 45), on constate que l'augmentation relative de la masse molaire en nombre  $M_n$  ( $- 0,05 \text{ mol.jour}^{-1}$ ) est plus forte que la perte en composés carbonylés du PE dans le lixiviat ( $- 0,017 \text{ mol.jour}^{-1}$ ). Il semblerait donc que les chaînes de PE extraites dans le lixiviat ne soient pas uniquement de courtes chaînes oxydées, mais également des courtes chaînes de PE non oxydées initialement présentes dans le polymère.



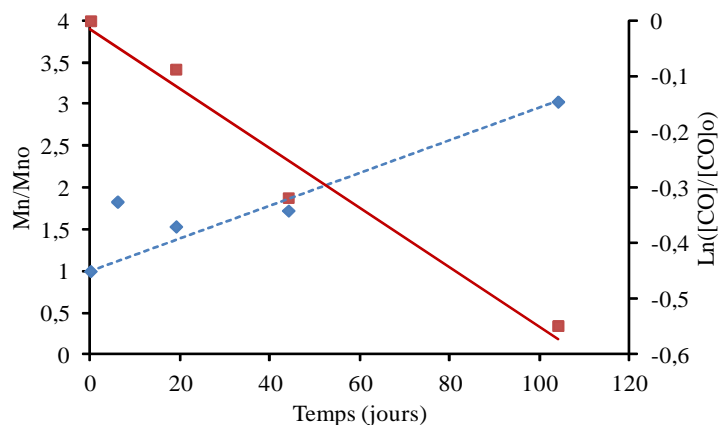


Figure 45 : Evolutions de la masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$  et du logarithme de la concentration en carbonyles du  $PE_{GMB}$

### Echelle microstructurale : évolution du taux de cristallinité

Alors que de nombreux auteurs montrent une modification des parties amorphes par augmentation de la phase cristalline de polymères soumis à des agents chimiques agressifs et des micro-organismes (Agarwal et al. 1998, Eldsäter et al, 2005), après 500 jours d'incubation du  $PE_{GMB}$  oxydé dans le lixiviat à 35°C dans des conditions aérobies et anaérobies (Figure 46), nous n'avons pas mis en évidence d'évolution du taux de cristallinité. Inertie que nous expliquons par des durées d'incubation insuffisantes pour que les phénomènes de chimicristallisation, de recuit et de bioaltération ne se produisent.

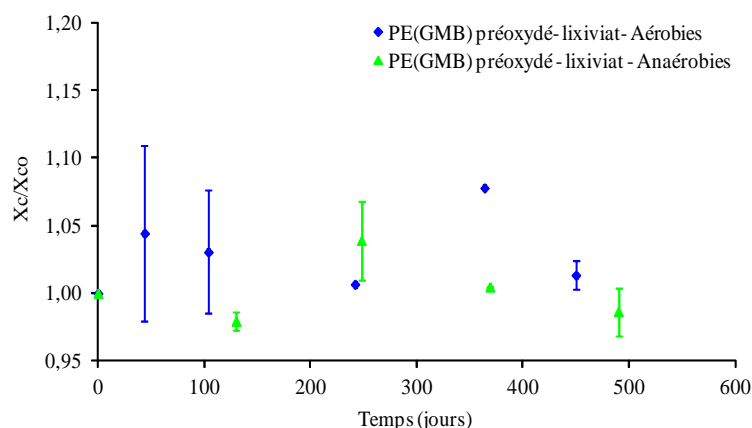


Figure 46 : Evolutions du taux de cristallinité du  $PE_{GMB}$  pré-oxydé et incubé dans le lixiviat d'ISDND en conditions aérobies et anaérobies.

### **I- 2- 3- Conclusion**

Les incubations des  $PE_{0,3}$  et  $PE_{GMB}$  purs non oxydés dans différents milieux ont mis en évidence :

- Une influence de la structure du PE sur son potentiel à être oxydé à 85°C dans un lixiviat d'ISDND (le  $PE_{0,3}$  qui est un PEHD est plus inerte face à l'oxydation que le  $PE_{GMB}$  qui est un PEBD) ;
- Une oxydation à 85°C du  $PE_{GMB}$  qui laisse supposer qu'une oxydation à 35°C après plusieurs années d'utilisation est possible ;
- Que la structure macromoléculaire du  $PE_{GMB}$  n'évolue pas au cours des incubations.

L'incubation de PE oxydés ne génère pas de modification de la structure cristalline du polymère. Toutefois, l'augmentation de la masse molaire en nombre sans modification de

l'indice de polydispersité s'explique par l'extraction de molécules vers le milieu environnant. L'oxydation des PE conduit à la formation de produits carbonylés. Parmi les composés extraits dans le milieu, deux tiers des carbonyles sont des acides carboxyliques susceptibles d'être consommés par les micro-organismes. Dans le paragraphe suivant, nous étudions comment ces acides carboxyliques sont utilisés par les micro-organismes du lixiviat.

## II- Influence des évolutions physico-chimiques sur la biodégradation

### II- 1- Suivi de la biodégradation du polyéthylène

#### II- 1- 1- Expériences sur du polyéthylène modèle marqué en carbone 13

Les objectifs de ces expériences sont d'évaluer la biodégradabilité du polyéthylène neuf et pré-oxydé dans différentes conditions d'oxydo-réduction par traçage isotopique et d'identifier les micro-organismes impliqués dans le processus de biodégradation. Pour cela des incubations de polyéthylène de composition isotopique naturelle et enrichis à 100% en carbone 13 ont été réalisées.

##### II- 1- 1- 1- Incubations de polyéthylène en poudre

Les analyses au cours du temps de la composition isotopique du ciel gazeux dans les incubations contenant du polyéthylène en poudre (marqué ou naturel) montrent que le pourcentage (%) de carbone 13 du CO<sub>2</sub> produit reste naturel (< 1.16 %) en condition aérobie (Figure 47a) ainsi que ceux du CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> en condition anaérobie (Figure 47b).

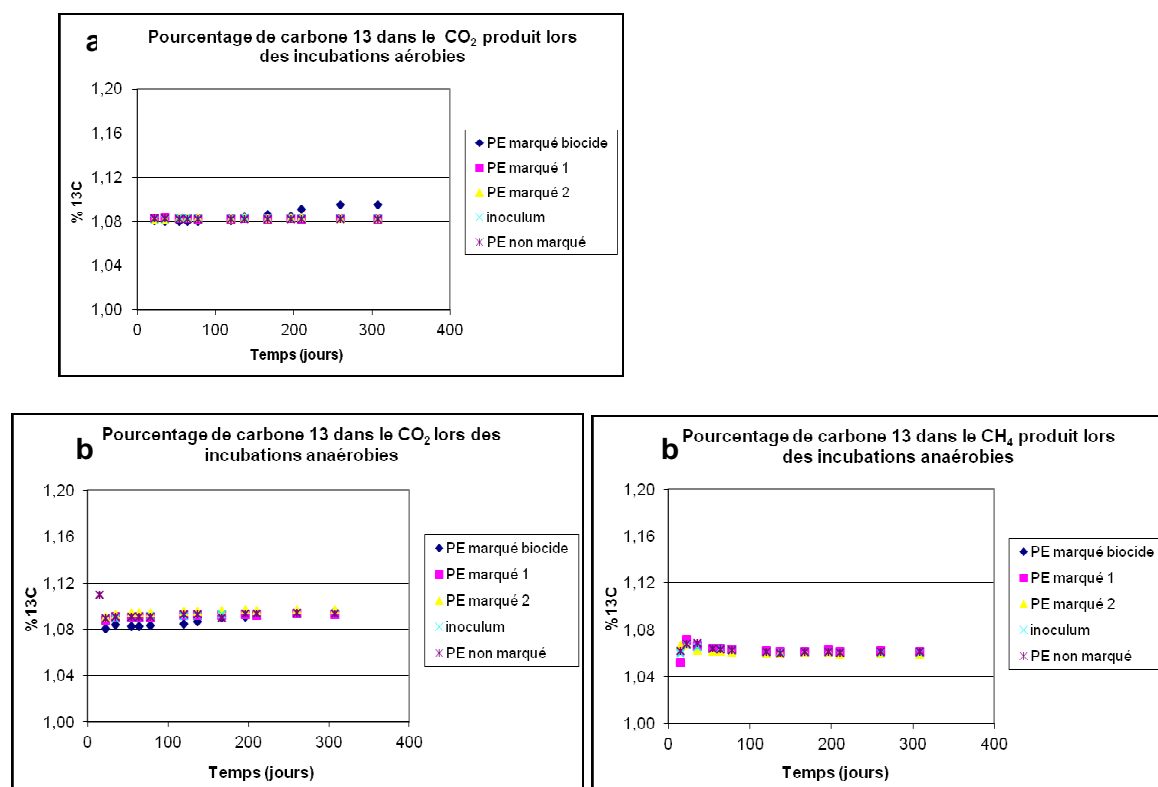


Figure 47: Evolution du % de carbone 13 pour le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub> dans les incubations de poudre de PE en conditions aérobiees (A) et anaérobies (B).

Ainsi, aucune minéralisation du polyéthylène en poudre n'a été observée après plus de 300 jours d'incubation en conditions aérobiees et anaérobies.

### II- 1- 1- 2- Incubations de films de polyéthylène neuf

Les analyses au cours du temps de la composition isotopique du ciel gazeux dans les incubations contenant des films de polyéthylène neuf (marqué ou naturel) montrent que le % de carbone 13 du CO<sub>2</sub> reste naturel (< 0.16%) en condition aérobie ainsi que ceux du CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> en condition anaérobie (Figure 48).

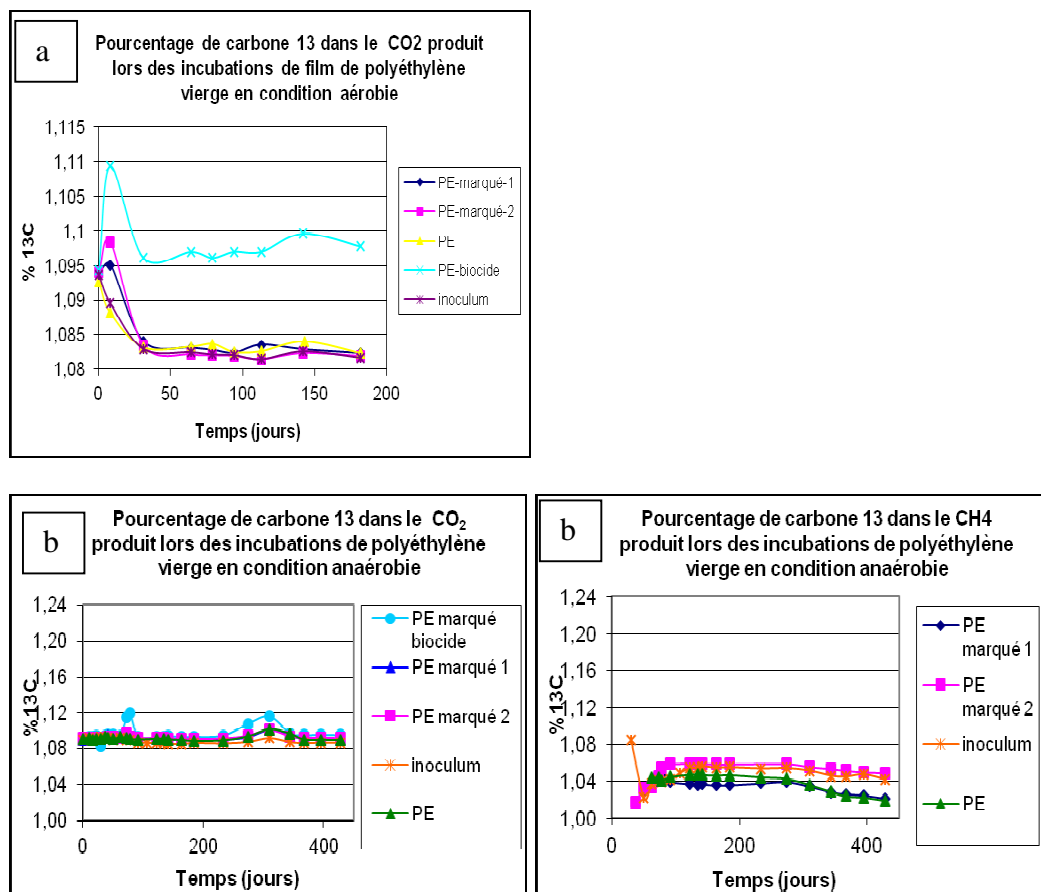


Figure 48 : Evolution du % de carbone 13 pour le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub> dans les incubations de films neufs en conditions aérobie (a) et anaérobies (B).

Ainsi, aucune minéralisation des films de polyéthylène neuf n'est observée pour les différentes incubations au bout de 450 jours à la fois en conditions aérobie et anaérobies.

### II- 1- 1- 3- Incubations de films de polyéthylène oxydé

Les analyses au cours du temps de la composition isotopique du ciel gazeux dans les incubations contenant des films de polyéthylène oxydé (marqué ou naturel) montrent que le % de carbone 13 du CO<sub>2</sub> produit reste naturel (< 0.16%) en condition aérobie (Figure 49). Ainsi dans ces conditions aucune minéralisation n'a été mise en évidence.

Les analyses au cours du temps de la composition isotopique du ciel gazeux dans les incubations contenant des films de polyéthylène oxydé (marqué ou naturel) montrent que le % de carbone 13 du CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> produit dans les incubations biotiques de films oxydés en carbone 13 présente un enrichissement isotopique non naturel en conditions anaérobies. Ainsi un début de minéralisation du polyéthylène oxydé en condition anaérobie a été mis en évidence. Ce processus reste cependant d'ampleur limitée et s'arrête assez rapidement. Il se pourrait ainsi que le polyéthylène lui-même ne soit pas biodégradé mais que ce soit plutôt les produits d'oxydation introduits avec le polyéthylène qui le soient. Une analyse par couplage chromatographie en phase liquide-spectrométrie de masse haute résolution (LC-MS orbitrap)

de la phase liquide contenue dans les incubations va être réalisée afin d'identifier ces éventuels produits d'oxydation.

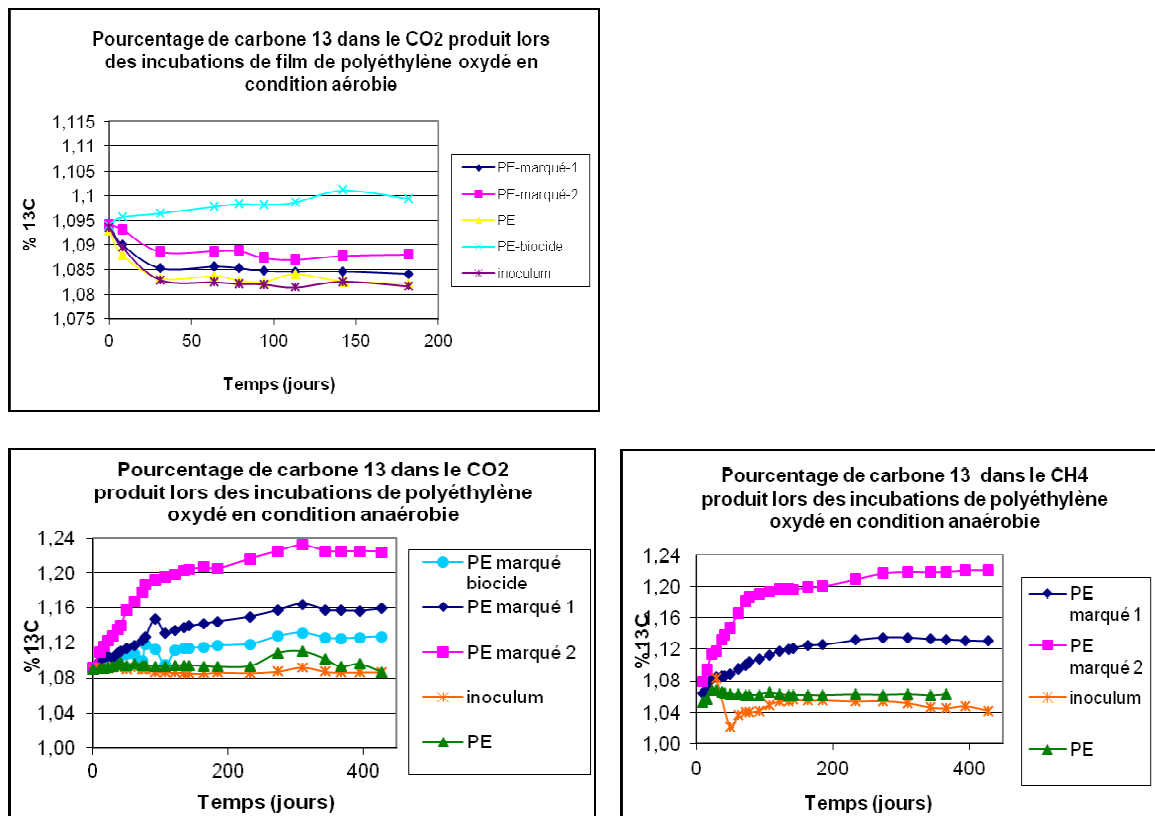


Figure 49: Evolution du % de carbone 13 pour le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{CH}_4$  dans les incubations de films oxydés en conditions aérobie (A) et anaérobie (B).

## II- 1- 2- Expériences sur le PEHD PE<sub>0,3</sub>

D'après Albertsson et al. (1995), les acides carboxyliques correspondent aux produits de dégradation majoritairement formés au cours de l'oxydation du polyéthylène. En fonction de leur taille, ces composés représentent des substrats pour les micro-organismes présents dans le lixiviat. Nous avons donc cherché à déterminer la taille des molécules d'acides carboxyliques extraites lorsque les PE sont immergés dans un lixiviat d'ISDND.

En appliquant la technique de dérivation à l'ammoniac, nous avons déterminé la perte relative en acides carboxyliques en fonction du temps d'incubation dans le lixiviat (Figure 50).

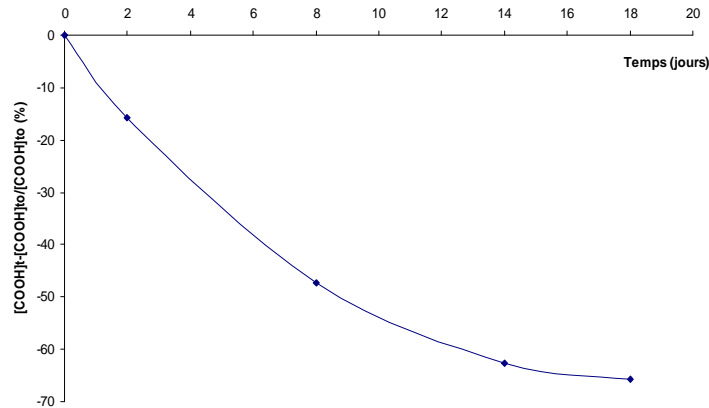


Figure 50 : Evolution de la concentration en acides carboxyliques de films de PEHD pré-oxydés et incubés dans du lixiviat

Par application de la loi de Beer-Lambert à  $1715 \text{ cm}^{-1}$  avec un coefficient d'absorption molaire  $\varepsilon = 680 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (Rugg et al., 1954), on détermine la concentration en acides carboxyliques à l'issue de l'oxydation. En considérant que la formation de deux moles de COOH est associée à une coupure de chaîne (s), l'utilisation des équations de Saito [26] (équations 11 et 12) permet alors de déterminer la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) du PEHD après pré-oxydation.

$$M_n = \left( \frac{s(t)}{2} + \frac{1}{M_{n0}} \right)^{-1} \quad (\text{Eq. 11})$$

$$M_w = \text{PI} \left( \frac{s(t)}{2} + \frac{1}{M_{n0}} \right)^{-1} \quad (\text{Eq. 12})$$

Après avoir été pré-oxydé, le polyéthylène présente une masse molaire moyenne en poids de  $22,7 \text{ kg.mol}^{-1}$ . Certains auteurs [Yamada, 2001, Albertson 1998, Koutny 2006b] ont montré que seules les courtes chaînes de PE dont la masse molaire moyenne en poids est inférieure à  $20\text{-}25 \text{ kg.mol}^{-1}$  sont assimilables par les micro-organismes. Il semblerait donc ici que les espèces carbonylées extraites dans le lixiviat soient susceptibles d'être ingérées par les micro-organismes afin de favoriser leur développement.

### II- 1- 3- Conclusion

Le suivi de la composition isotopique du biogaz lors des incubations de polyéthylène a permis de mettre en évidence que seul le polyéthylène oxydé incubé en condition anaérobie subissait un processus de biodégradation conduisant à une minéralisation.

Cependant ce processus reste très limité et s'interrompt rapidement laissant penser que le polyéthylène lui-même n'est pas biodégradé mais que ce sont ses produits d'oxydation qui le sont. Des analyses par couplage chromatographie en phase liquide et spectrométrie de masse haute résolution vont être réalisées afin de confirmer cette hypothèse.

Le processus de biodégradation étant resté très limité, il était illusoire de vouloir mettre en œuvre la méthodologie stable isotope probing initialement envisagée pour identifier des micro-organismes potentiellement impliqués.

Il a alors été décidé de mettre en regard des données de dynamique des populations avec les cinétiques de dégradation. Les premiers résultats obtenus montrent qu'une réelle dynamique des populations est observable lors de ces expériences. Les résultats du séquençage dans les échantillons prélevés montrent que les communautés microbiennes présentes dans les deux expériences sur du polyéthylène en carbone 13 sont proches. La

comparaison de ces résultats avec ceux du séquençage des bactéries présentes dans l'inoculum, actuellement en cours, devrait permettre d'identifier des micro-organismes potentiellement impliqués dans le processus de biodégradation mis en évidence.

## II- 2- Identification des micro-organismes responsables de la biodégradation

Cette étape d'identification n'est menée que sur les incubations de films oxydés en condition anaérobie puisque dans les autres expériences aucun phénomène de biodégradation n'a été mis en évidence.

Les analyses Arisa qui ont permis d'évaluer la diversité microbienne au sein d'échantillons de PE oxydés sont représentés sur la Figure 51. Il apparaît que certaines populations présentes dans l'inoculum initial ont tendance à disparaître (bande aux alentours de 300 paires de base par exemple) alors que d'autres semblent voir leur population augmenter (bande à 700 paires de bases par exemple). Une réelle dynamique des populations bactériennes se produit ainsi au cours des incubations.

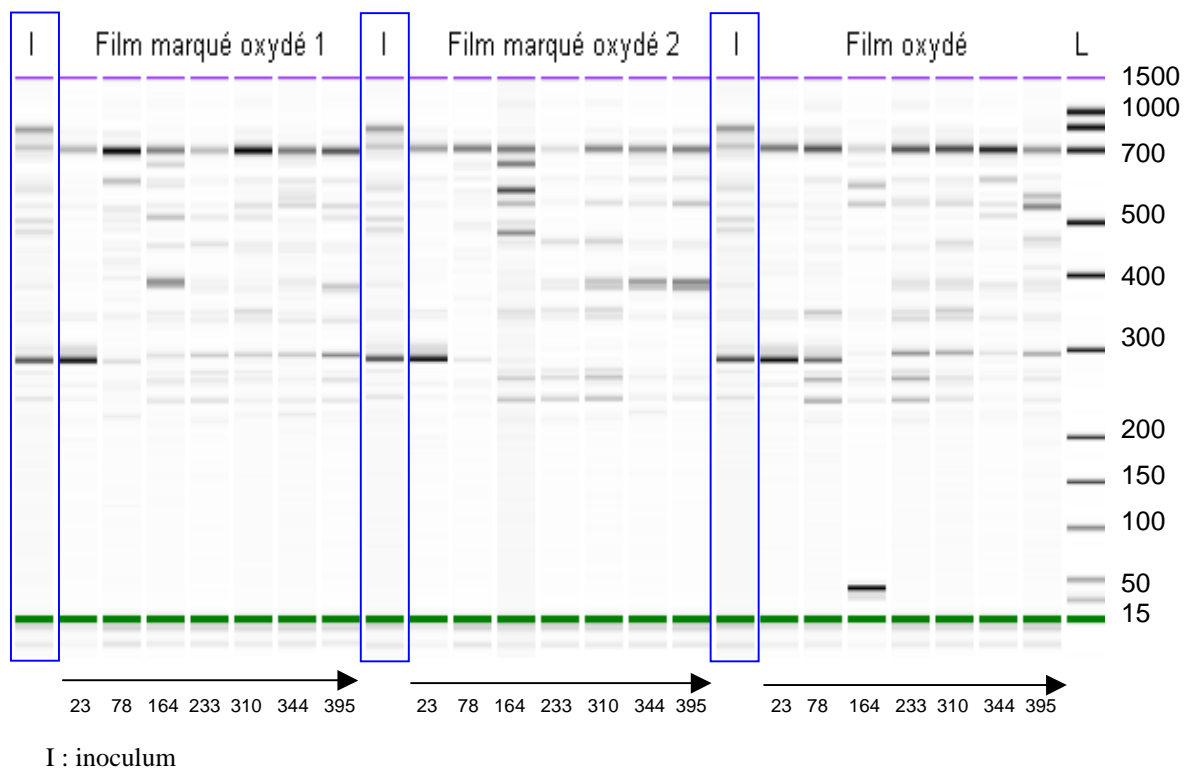


Figure 51: Dynamique des communautés bactériennes au cours des incubations par la technique Arisa.

Afin d'identifier les populations bactériennes responsables du processus de biodégradation mis en évidence lors des analyses isotopiques du biogaz, un pyroséquençage d'une portion du gène codant pour l'ARN ribosomal 16S des bactéries a été réalisé. L'ADN d'échantillons a donc été extrait amplifié puis pyroséqué à partir des prélèvements suivants : inoculum de départ, incubation témoin sans PE et incubations contenant des films oxydés de PE marqués au carbone 13, incubés en conditions biotiques (incubation 1 et 2) au jour 78 (figure 52).

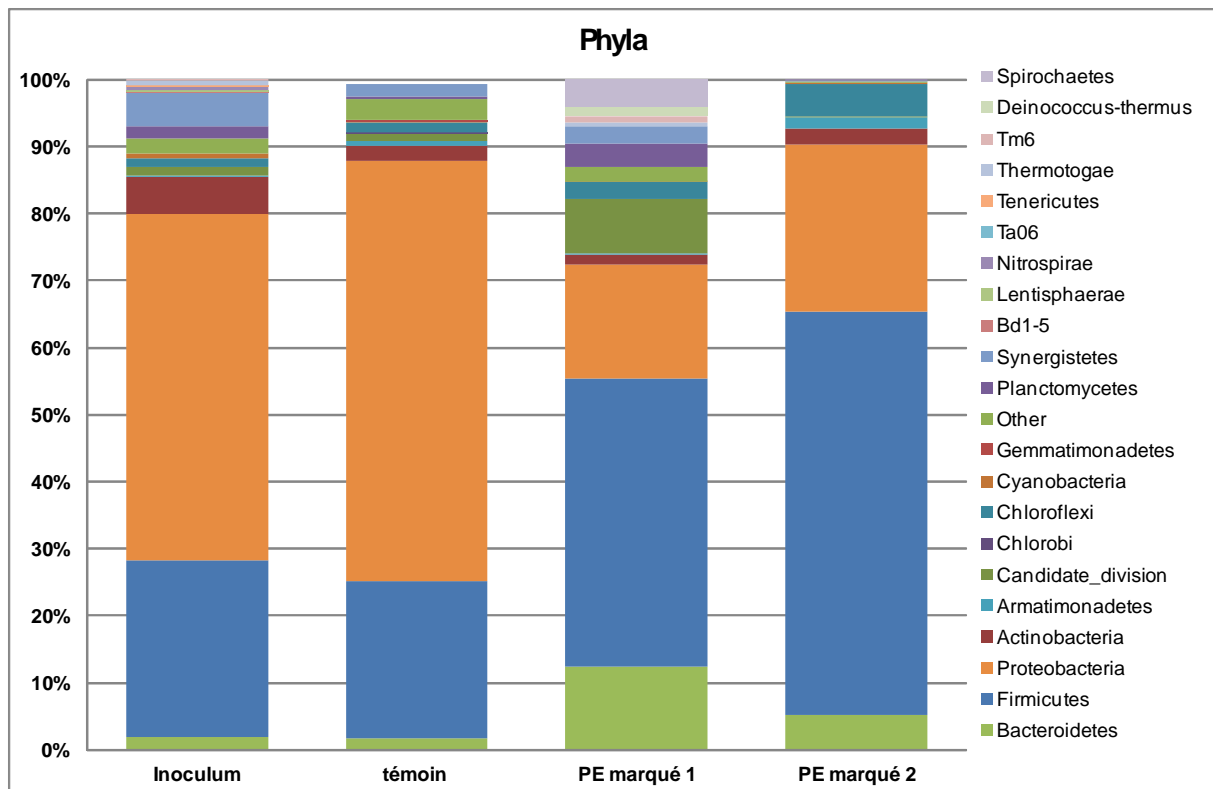


Figure 52 : Répartition des phyla de bactéries dans l'inoculum, l'incubation témoin (sans PE) et les incubations 1 et 2 de polyéthylène marqué en carbone 13 après 78 jours d'incubation.

On remarque tout d'abord que la répartition des phyla après 78 jours d'incubation dans l'expérience témoin est très proche de celle observée dans l'inoculum initial montrant ainsi que la communauté bactérienne semble avoir peu évolué. Dans les incubations de PE cette répartition est nettement modifiée. On note notamment une augmentation importante du phyla *Firmicutes*. Ce phénomène est plus marqué dans l'incubation PE marqué 2 pour laquelle le processus de biodégradation semble avoir été de plus grande ampleur (enrichissement en carbone 13 du CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> plus élevé).

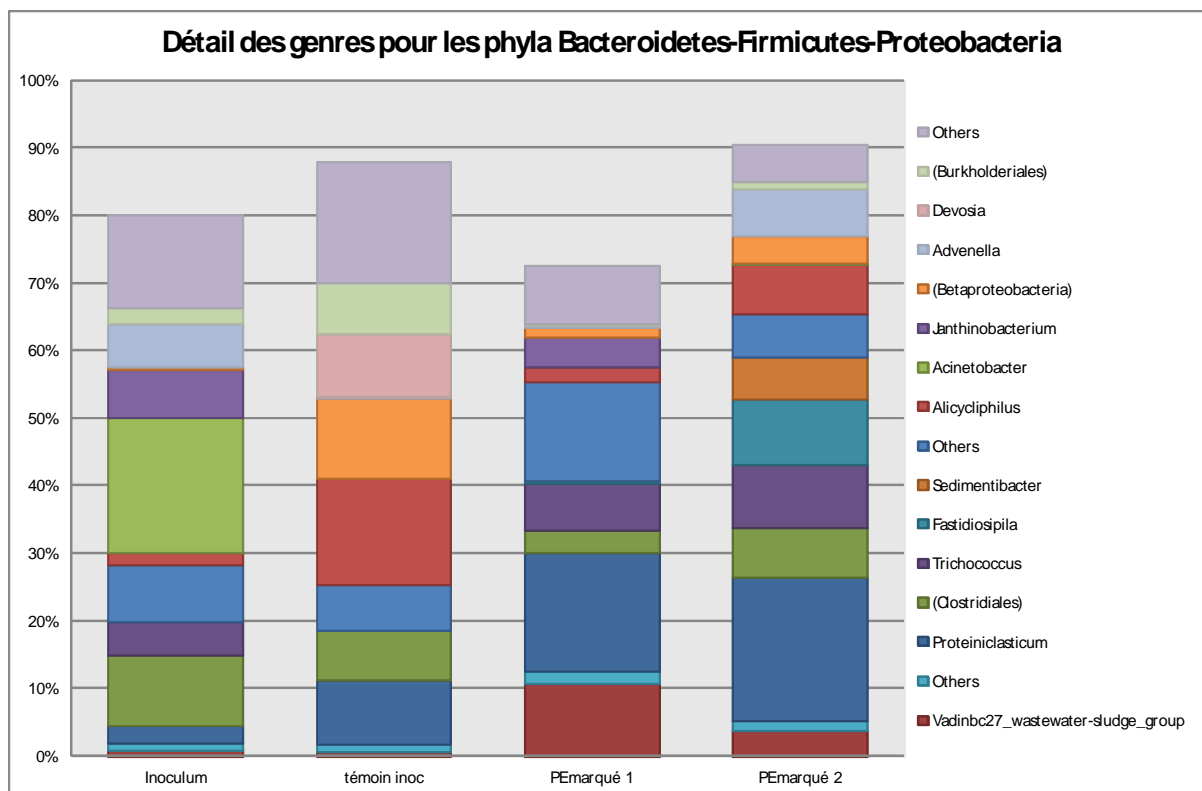


Figure 53 : Répartition des genres pour les phyla *Bacteroidetes*, *firmicutes* et *proteobacteria* dans l'inoculum, l'incubation témoin (sans PE) et les incubations 1 et 2 de polyéthylène marqué en carbone 13 après 78 jours d'incubation.

Lorsque l'on compare la répartition des genres pour les trois phyla les plus importants (*Bacteroidetes*, *Firmicutes* et *Proteobacteria*) on remarque que le genre *Proteiniclasticum* est le plus représenté dans les incubations de PE. Ce genre présent dans l'inoculum semble s'être également développé dans l'incubation témoin en absence de PE. Il s'agit d'un genre protéolytique qui pourrait être simplement impliqué dans le recyclage de la biomasse et non dans la biodegradation du PE. Il est par contre intéressant de remarquer que les genres *Fastidiosipila* et *Sedimentibacter* non détectés initialement dans l'inoculum se sont développés dans l'incubation PE marqué 2 qui est celle dans laquelle le processus de biodegradation a été le plus important. Ces genres pourraient être impliqués dans la biodegradation du PE oxydé.

### Conclusion

Certaines bactéries du genre *Fastidiosipila* et *Sedimentibacter* semblent s'être développées uniquement dans l'incubation de polyéthylène au sein de laquelle le processus de biodegradation a été le plus marqué. Il serait intéressant de poursuivre ce travail notamment en réalisant des analyses par la technique Nanosims afin de confirmer la réelle implication de ces groupes dans la biodegradation des films de PE oxydés.

## **II- 3- Croissance d'un biofilm à la surface du polyéthylène**

L'influence de l'état d'oxydation des PE a été étudiée en observant par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) la surface des films de PE<sub>0,3</sub> oxydés et pré-oxydés, incubés dans le lixiviat de l'ISDND en conditions anaérobies et aérobies.

Les clichés MEB du PE neuf et oxydé incubés en conditions anaérobies ont montré l'absence de développement de biofilm (résultats non présentés).



Les clichés MEB (Figure 54) des films de PEHD pré-oxydé et incubés en conditions aérobie dans le lixiviat durant 7 mois (c), mettent en évidence la présence d'importants agrégats hétérogènes qui correspondent très certainement à des amas de micro-organismes qui colonisent la surface du polymère sous forme de biofilm. D'autres auteurs ont obtenus les mêmes résultats pour des incubations de films de PEHD et PEBD avec des souches pures non spécifiques du lixiviat (Bonhomme, 2003, Koutny 2006b) ou des milieux complexes tels que des composts ou des sols (Ojeda, 2009).

Il est important de spécifier que la formation d'un biofilm n'implique pas nécessairement la biodégradation du matériau (Eubeler, 2009). Néanmoins, dans la majorité des cas, le métabolisme des micro-organismes présents dans un biofilm est plus important que lorsqu'ils sont sous forme planctonique (Kirchman, 1982).

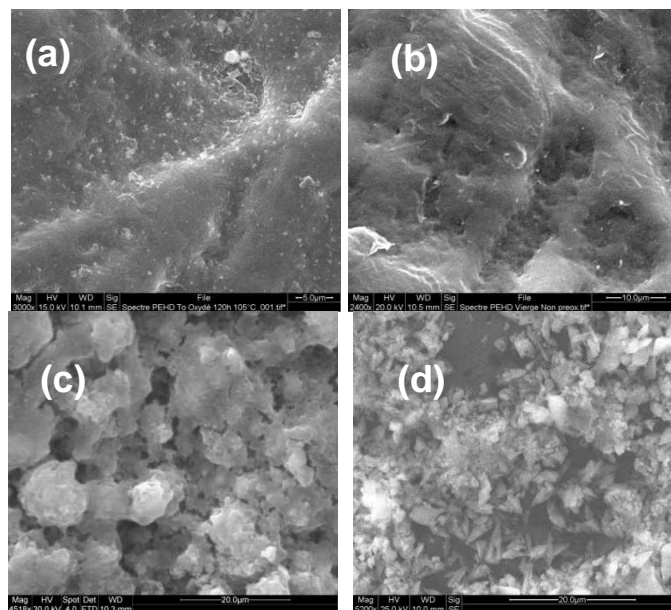


Figure 54: Clichés MEB de la surface de films de PE<sub>0,3</sub> (a) pré-oxydé avant incubation ; (b) neuf non pré-oxydé avant incubation ; (c) pré-oxydé et incubé 7 mois dans du lixiviat aérobie ; (d) non pré-oxydé et incubé 7 mois dans du lixiviat aérobie

Sur le cliché (d) de la Figure 54, nous pouvons observer la présence de nombreux cristaux à la surface du PE<sub>0,3</sub> non oxydé et incubé 7 mois en conditions aérobies dans du lixiviat. Par microanalyse X (

Tableau XVI), nous constatons que ces cristaux sont majoritairement constitués de carbone, d'oxygène et de calcium.

Tableau XVI : Comparaison de microanalyses X à la surface de différents échantillons de PE<sub>GMB</sub>

Echantillons Eléments (% massique)	<b>ECH (a) :</b> surface du PEHD pré-oxydé	<b>ECH (b) :</b> surface du PEHD non pré- oxydé	<b>ECH (c) :</b> biofilm à la surface du PEHD pré-oxydé et incubé dans du lixiviat	<b>ECH (d) :</b> cristaux à la surface du PEHD non pré- oxydé 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

Ces résultats laissent penser qu'à la surface du PE<sub>0,3</sub> non pré-oxydé et incubé dans du lixiviat, se trouvent des précipités de carbonates de calcium (CaCO<sub>3</sub>) provenant du lixiviat. En effet, durant le métabolisme anaérobie des micro-organismes, 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, 2002).

*Les résultats de la microanalyse X du biofilm présent à la surface du PE<sub>0,3</sub> pré-oxydé (*

Tableau XVI) 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, 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.

Par la technique de spectrophotométrie IRTF-ATR nous avons également identifié la présence d'un biofilm à la surface du PEHD pré-oxydé (Figure 55). L'analyse de la surface du film vieilli 48 jours met en évidence la présence de bandes d'absorption entre 3000-3600 cm<sup>-1</sup> et 1653 cm<sup>-1</sup> qui correspondent au matériel protéique ainsi qu'une bande dans la région 1200-900 cm<sup>-1</sup> attribuable aux polysaccharides, constituants cellulaires des micro-organismes. L'évolution des spectres après différents temps de contact des échantillons (Figure 55) met en évidence un épaissement du biofilm par une augmentation des bandes caractéristiques des micro-organismes.

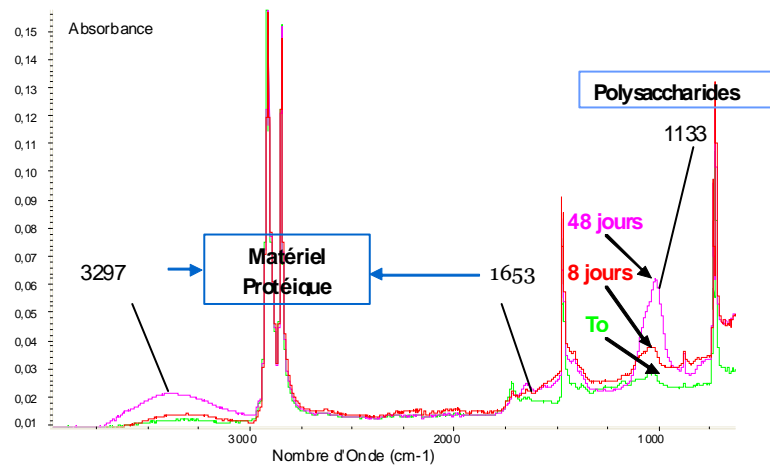


Figure 55 : Evolution des spectres IRTF-ATR de films de PEHD pré-oxydés et incubés dans du lixiviat biotique d'ISDND en conditions aérobies

En revanche, pour les films de PE<sub>0,3</sub> non oxydés, également incubés dans du lixiviat en conditions aérobies, les spectres IRTF-ATR (Figure 56) ne comportent pas les bandes caractéristiques du matériel protéique situées entre 3000 et 3600 cm<sup>-1</sup> et à 1653 cm<sup>-1</sup>. On peut noter la présence d'une très faible absorption entre 1200-900 cm<sup>-1</sup> sur le spectre du PE<sub>0,3</sub> 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 que nous n'avons pas stérilisé avant les essais de vieillissement.

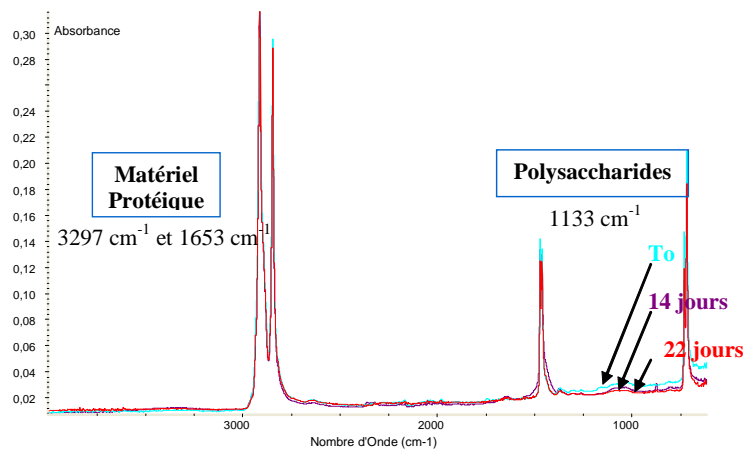


Figure 56: Evolution des spectres IRTF-ATR de films de PEHD non pré-oxydés et incubés dans du lixiviat biotique d'ISDND en conditions aérobies

## II- 4- Conclusion

La croissance du biofilm est fortement influencée par l'état d'oxydation de la surface du PE puisque la formation d'un biofilm été observée uniquement sur le PE pré-oxydé.

Deux hypothèses peuvent expliquer ces résultats :

- La faible adhésion des micro-organismes à la surface du PEHD non oxydé, et par conséquent hydrophobe, est certainement liée au caractère hydrophile de la membrane extérieure des micro-organismes présents dans le lixiviat ;

- La croissance bactérienne à la surface du PEHD pré-oxydé est accélérée par la présence de composés carbonylés bio-assimilables, créés lors du mécanisme d'oxydation.

Ainsi la biodégradation semble affecter uniquement le polyéthylène pré-oxydé. Le processus de biodégradation concernerait les espèces chimiques carbonylées produites par le

processus abiotique d'oxydation du PE et extraites de ce dernier. Les résultats des expériences sur du PE marqué en carbone 13 confirment que seuls les produits d'oxydation résultant de la préoxydation seraient affectés par les processus de biodégradation. Cependant alors que dans les expériences sur le polyéthylène marqué ce processus de biodégradation est observé en condition anaérobie dans la seconde série d'expériences c'est en condition aérobie que la présence d'un biofilm est mise en évidence.

### III- Influence des évolutions physico-chimiques sur les paramètres de diffusion

Dans ce paragraphe nous reportons les résultats que nous avons obtenus lors de l'étude de l'effet du vieillissement sur les transferts diffusifs des composés phénoliques pour les films de PE<sub>GMB</sub> vierge et vieilli.

#### III- 1- Disques de PE vieillis

Les disques de PE ont été oxydés dans une étuve à 105°C de sorte à atteindre une concentration en composés carbonylés comprise entre 0,1 et 0,4 mol.kg<sup>-1</sup> selon la méthode décrite dans le paragraphe IV- 1- 1 - 2 du chapitre II. La formation de composés carbonylés s'accompagne d'une augmentation du taux de cristallinité. En utilisant une droite de calibration proposée par Pons (2012) et reportée dans la Figure 83, les taux de cristallinité pour les films de PE avec la concentration en carbonyle de 0,1 à 0,4 mol.kg<sup>-1</sup> varient de 54 à 66% (contre 51% pour un échantillon vierge).

Les caractéristiques des disques de PE étudiés sont reportées dans le Tableau XVII.

Tableau XVII : Caractéristiques des éprouvettes de films de PE vierges et vieillis utilisés dans les cellules de diffusion de phénols

N° de l'échantillon	Masse (g)	Epaisseur (mm)	Condition de l'échantillon	Taux de cristallinité (%)
7	6,45	0,314	vierge	51
10	5,34	0,316		
20	5,20	0,299	vieilli	54 à 66

#### III- 2- Quantification de la diffusion dans les films de PE vierges et vieillis

##### III- 2- 1- Diffusion dans un film de PE neuf

La solution utilisée pour la quantification du coefficient de partition ainsi que pour les essais de diffusion des films de PE vierge et vieilli contenait les 13 composés phénoliques présentés dans le Tableau X utilisés également dans l'étude de la diffusion dans le GSB et dans la géomembrane. Parmi ces 13 composés, seulement 5 ont pu être analysés dans les essais avec les Films de PE: les chlorophénols 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP, 2,3,5,6-TeCP et le PCP car les courbes n'étaient pas exploitables pour les autres polluants dans le cas des films vierges et vieillis.

Pour les essais de diffusion dans le film de PE vierge, la variation des concentrations normalisées (en relation à la concentration initiale du polluant) des chlorophénols avec le temps dans la cellule de diffusion est présentée à la Figure 57, pour les réservoirs source (Figure 57 a) et récepteur (Figure 57 b).

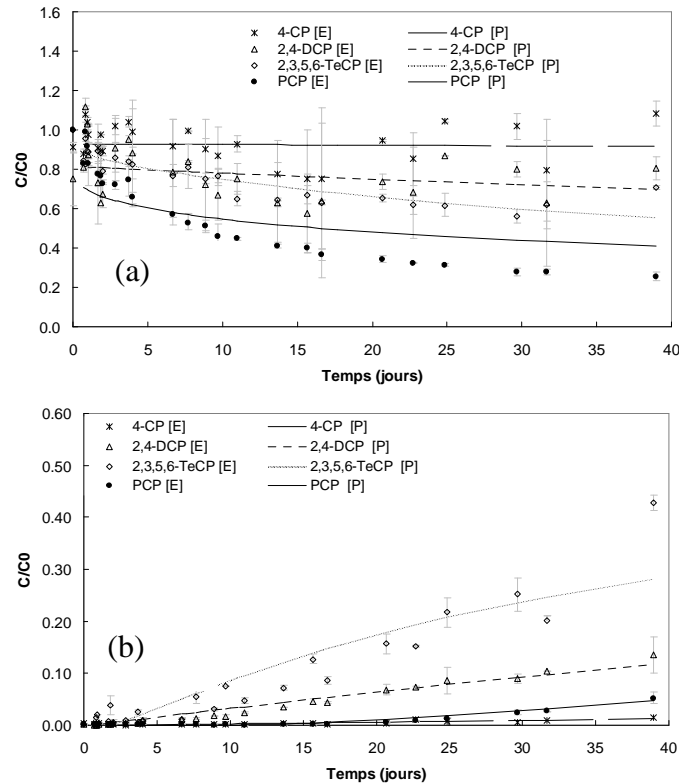


Figure 57– Evolution de la concentration de chlorophénols dans la cellule de diffusion du Film vierge : (a) réservoir source ; (b) réservoir récepteur. Note : "E" pour les points expérimentaux et "P" pour les modélisations avec Pollute.

Chaque point expérimental correspond à la moyenne de deux éprouvettes testées. Les données expérimentales sont représentées par "E" dans les Figures. Le meilleur ajustement théorique, généré par Pollute (Rowe et Booker, 1997) par la résolution de l'équation de diffusion avec les conditions limites appropriées est également montré sur ces figures avec la légende "P".

### III- 2- 2- Diffusion dans les films de PE vieilliss

La variation des concentrations normalisées des chlorophénols avec le temps dans la cellule de diffusion des essais avec un film de PE vieilli est présentée à la Figure 58 pour les réservoirs source et récepteur.

Comme pour l'essai de diffusion dans le film vierge, deux éprouvettes ont été testées dans des cellules indépendantes. Cependant, une fuite s'est produite dans une des cellules et l'essai dans cette cellule a été interrompu. Chaque point expérimental de la Figure 58 correspond, donc, aux résultats obtenus d'une seule éprouvette de film de PE vieilli. Les données expérimentales sont représentées par "E" dans les figures. Le meilleur ajustement théorique déterminé par la méthode des écarts aux moindres carrés correspond à nouveau à la légende "P".

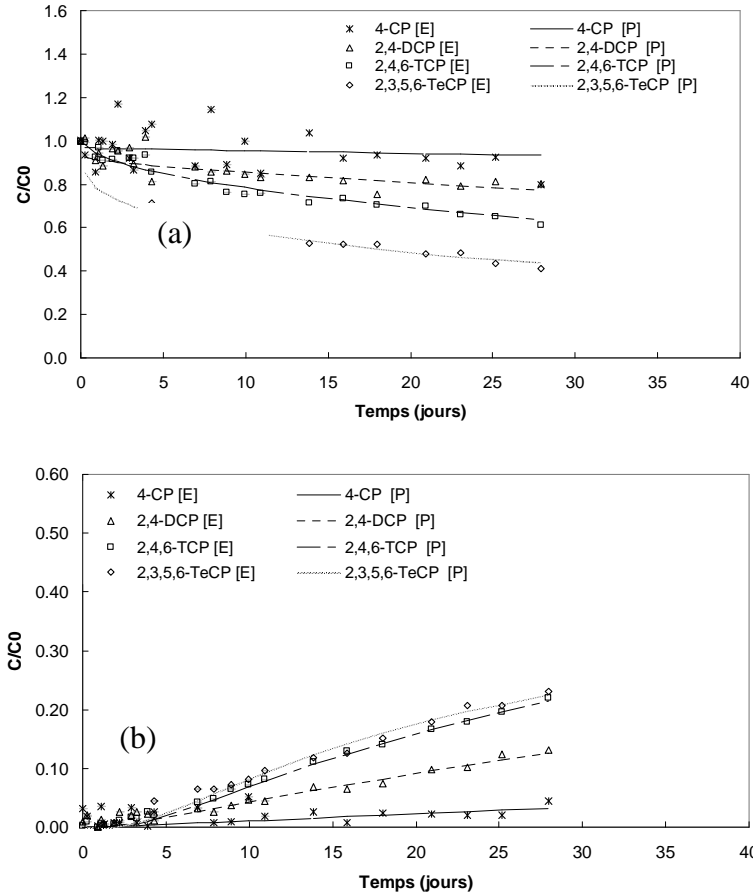


Figure 58– Evolution de la concentration de chlorophénols dans la cellule de diffusion du Film vieilli : (a) réservoir source ; (b) réservoir récepteur. Note : "E" pour les points expérimentaux et "P" pour les modélisations avec Pollute.

### III- 2- 2- 1- Coefficients de Partition, de Diffusion et Perméation des Films de PE

Les résultats obtenus en termes de coefficient de partition ( $S_{gf}$ ), coefficient de diffusion ( $D$ ) et perméation ( $P_g$ ) des chlorophénols dans les films vierge et vieilli sont synthétisés dans le Tableau XVIII.

La comparaison entre les paramètres de diffusion entre les films de PE vierge et vieilli permet de vérifier l'effet du vieillissement sur les transferts diffusifs des composés phénoliques.

Tableau XVIII : Coefficients de partition, de diffusion et de perméation obtenus dans les essais de diffusion des composés phénoliques dans Films de PE vierge et vieilli.

Contaminants	Film PE vierge			Film PE vieilli		
	$S_{gf}$	$D_g$	$P_g$	$S_{gf}$	$D_g$	$P_g$
	(-)	( $\times 10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$ )	( $\times 10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$ )	(-)	( $\times 10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$ )	( $\times 10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$ )
4-CP	0.68	0.10	0.07	1.67	0.15	0.25
2,4-DCP	3.19	0.27	0.86	15.93	0.08	1.26
2,4,6-TCP	-	-	-	78.52	0.04	3.06
2,3,5,6-TeCP	48.2	0.07	3.13	140.9	0.04	5.21
PCP	278	0.01	1.67	-	-	-

Les valeurs des coefficients de perméation sont plus faibles pour les films vierges, ce qui est en contradiction avec les résultats de la littérature. Rowe et al. (2003) ont vérifié une

augmentation de 4 à 5 fois de la perméation d'une géomembrane vierge avec un taux de cristallinité de 47 % par rapport à un échantillon vieilli pendant 14 ans dans un bassin de lixiviat, avec un taux de cristallinité entre 65 et 67 %.

#### IV- Influence des évolutions physico-chimiques sur les propriétés mécaniques

L'objectif de ce paragraphe est de relier l'état d'oxydation du film de PE<sub>GMB</sub> immergé dans le lixiviat avec ses propriétés mécaniques. Pour cela, les déformations à la rupture pour différents niveaux d'oxydation de PE vieilli dans le lixiviat de l'ISDND en conditions aérobie et anaérobie ont été déterminés.

A l'état initial, le film de PE<sub>GMB</sub> a une contrainte à la rupture de  $41,2 \pm 1,94$  MPa et un allongement à la rupture de  $670 \pm 125$  % qui traduisent une déformation plastique importante et un comportement ductile.

La courbe de contrainte en fonction de la déformation figure IV-9 présente quatre domaines :

- **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 59), 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 ( $\lambda_n$ ) 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).

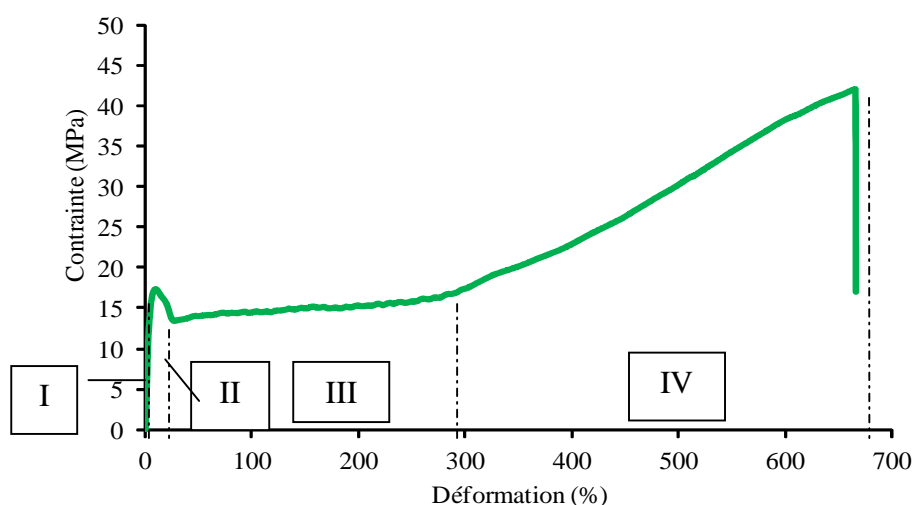


Figure 59 : Courbe contrainte/déformation obtenue par un essai de traction uniaxiale du PE<sub>GMB</sub> à l'état initial

Les courbes de contrainte en fonction de la déformation du PE<sub>GMB</sub> immergé 60 et 90 jours à 85°C et 35 jours à 35°C sont identiques (Figure 60). Elles mettent en évidence :

- Une diminution de l'allongement d'environ 18% et de la contrainte à la rupture de 20% entre le PE<sub>GMB</sub> neuf et après 60 jours d'immersion ;
- Une stabilité de l'allongement et de la contrainte à la rupture entre 60 et 90 jours de vieillissement

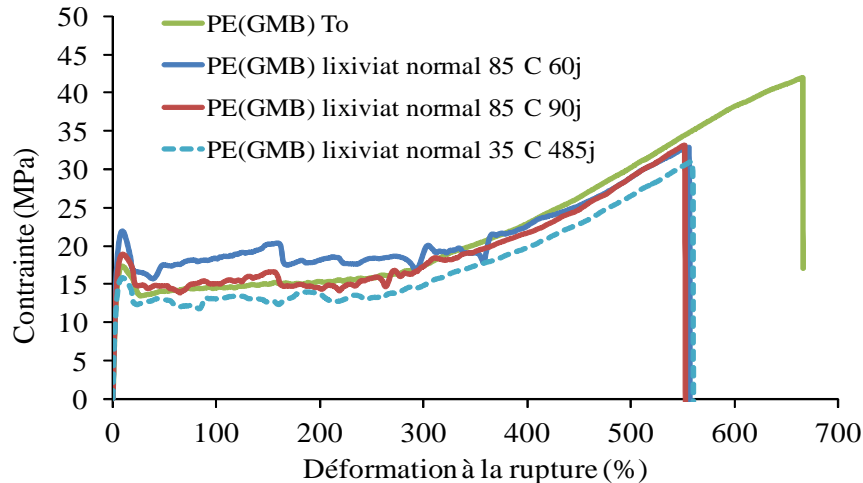


Figure 60 : Courbes contrainte/déformation du PE<sub>GMB</sub> au cours de son vieillissement dans le lixiviat d'ISDND à 85° et 35°C

En considérant l'état d'oxydation des échantillons analysés :

- A 85°C après 60 jours et 90 jours d'immersion, les concentrations en carbonyles sont respectivement de 0,018 mol.L<sup>-1</sup> et 0,046 mol.L<sup>-1</sup> (Figure 34) ;
- A 35°C après 485 jours d'immersion aucune fonction carbonyle n'a été détectée.

Il apparaît que, dans ces conditions, l'état d'oxydation n'est pas suffisant pour influencer sur les propriétés mécaniques des films de PE étudiés. Il est également important de noter que quel que soit la température d'immersion, nous pouvons considérer que le film de PE<sub>GMB</sub> a toujours un comportement ductile.

## V- Expositions d'une GMB en PEHD

Après avoir découpé les différents mécanismes impliqués dans le vieillissement par l'étude de films de PE, nous avons réuni les différents paramètres en étudiant le vieillissement de la GMB commerciale. Les GMB diffèrent des films par la présence de stabilisants qui agissent à basse température, de noir de carbone et par leur épaisseur (2 mm alors que l'épaisseur des films est comprise entre 150 μm et 250 μm)). La présence des AO dans la GMB ne nous a pas permis d'obtenir une oxydation significative en laboratoire. De ce fait seul le vieillissement par perte des AO est reporté dans ce paragraphe.

En plus des différents paramètres étudiés sur les films de PE, le vieillissement chimio-mécanique a représenté un moyen de nous rapprocher des conditions réelles en couplant les vieillissements chimique, biologique et mécanique.

### V- 1- Vieillessement chimio-mécanique de la GMB

#### V- 1- 1- Résultats après deux ans

##### V- 1- 1- 1- Variations du module de Young

La Figure 61 et la Figure 62 montrent, hormis pour l'échantillon poinçonné, une baisse systématique du module de Young comprise entre 10 et 20%. Les variations de cette baisse



relative sont davantage à imputer aux incertitudes des résultats qu'aux conditions différentes des essais (échantillons soudés ou non, immergés ou non dans le lixiviat).

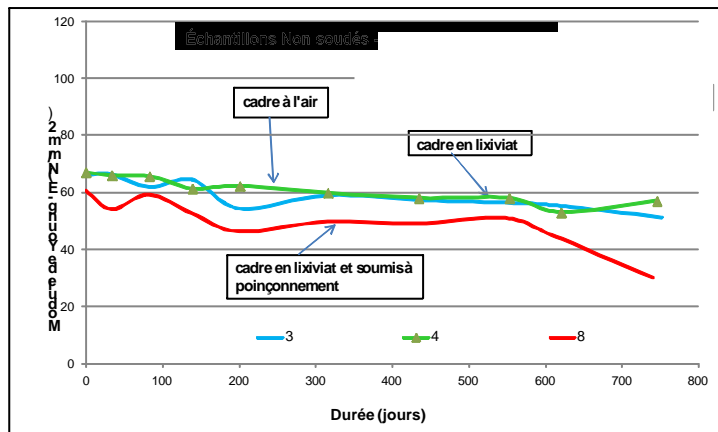


Figure 61 : variation du module de Young au cours des 2 ans d'essai de relaxation sur les échantillons non soudés

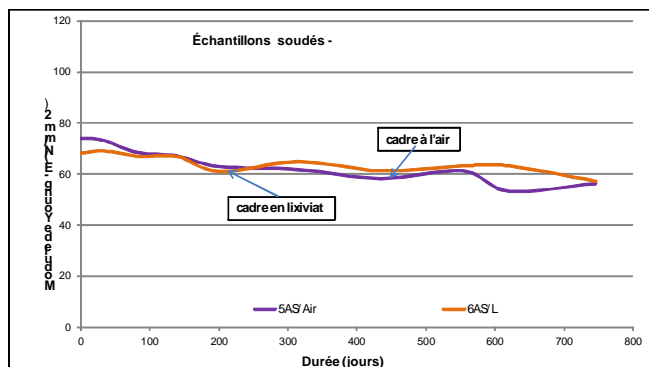


Figure 62 : variation du module de Young au cours des 2 ans d'essai de relaxation sur les échantillons soudés.

En ce qui concerne l'échantillon poinçonné, la diminution du module de Young est plus importante et proche de 50% mais avant de conclure nous avons laissé cet échantillon dans son cadre afin de refaire une mesure dans quelques mois. En effet une baisse sensible a été observée entre les deux dernières mesures de contrainte après une longue période de stabilisation. Il s'agit donc de vérifier si cette baisse se poursuit.

### Conclusion

Dans tous les cas, il apparaît que la chute du module de Young est à imputer à la mise en tension des échantillons. Le vieillissement correspondant au relâchement effectif des contraintes pendant l'essai de relaxation n'est pas amplifié de façon sensible par l'immersion en lixiviat. De même, les échantillons soudés ne présentent pas un vieillissement plus rapide que les échantillons non soudés.

### Essais complémentaires sur 2 échantillons initialement vieillis sur site :

Deux échantillons non soudés, prélevés sur le site de Rochechouard, ont été soumis aux mêmes conditions de relaxation que les échantillons E1 et E2 (tendus et immergés dans un bain de lixiviat). La Figure 63 montre les premiers résultats obtenus après 4 mois d'essai, comparés à ceux de l'échantillon Ep. On observe que le module de Young initial est environ trois fois plus faible que celui d'un échantillon neuf et se rapproche de celui obtenu sur

l'échantillon Ep après 2 ans d'essai de relaxation en immersion dans le lixiviat et avec poinçonnement. Par ailleurs la tendance de la courbe de variation de ce module pendant les 4 mois d'essai est cohérente avec les courbes précédemment obtenues. Une confirmation est à faire dans les prochains mois car une relaxation de 4 mois est insuffisante pour conclure définitivement.

### Conclusion

On peut cependant conclure que le vieillissement en site réel sur le comportement à la traction est voisin de celui observé à l'issue de nos essais de relaxation en laboratoire.

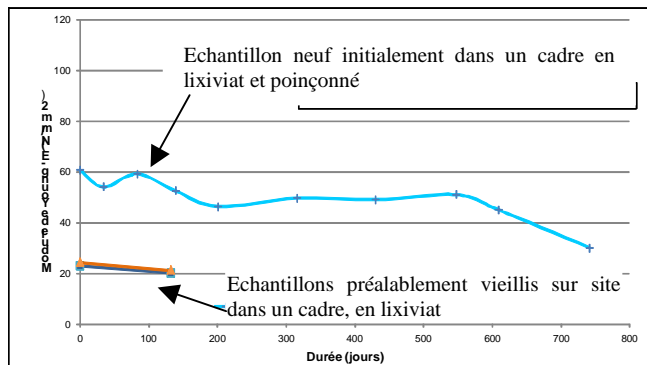


Figure 63 : Variation du module de Young sur échantillons préalablement vieillis sur le site de Rochechouard et comparaison avec les résultats obtenus sur l'échantillon Ep.

### **V- 1- 2- Résultats des essais à la rupture.**

Des éprouvettes ont été découpées suivant des formes haltères (norme NF P84-501 pour éprouvettes non soudées et norme NF P84-502-1 pour éprouvettes soudées)) dans chaque échantillon à tester en traction. La Figure 64 montre par exemple ces éprouvettes issues de l'échantillon E<sub>ref</sub> et après l'essai, dont une est découpée dans le sens perpendiculaire aux autres.



Figure 64 : éprouvettes découpées dans l'échantillon E<sub>ref</sub> après l'essai de traction

La Figure 65 et la Figure 66 montrent les résultats obtenus lors des essais de traction à la rupture obtenus sur des éprouvettes extraites des échantillons non soudés E<sub>ref</sub>, E1, (Figure 11) et des échantillons soudés R<sub>ref</sub>s, E1s (Figure 66).

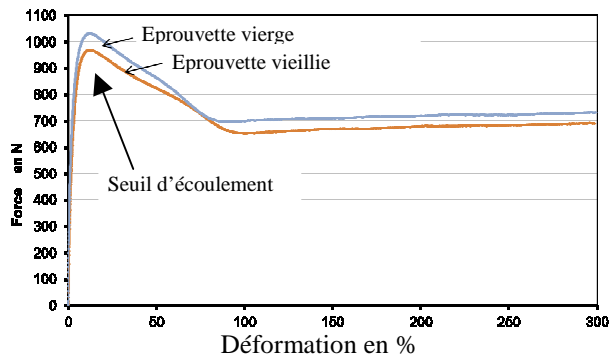


Figure 65 : Essais de traction sur échantillons non soudés  $E_{ref}$  (non relaxé) et  $E1$  (relaxé en lixiviat pendant 2 ans)

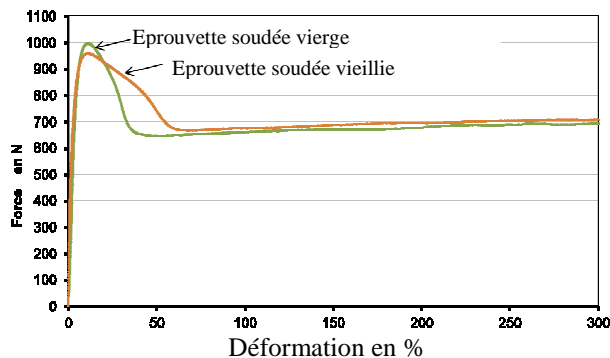


Figure 66 : Essais de traction sur échantillons soudés  $E_{refs}$  (non relaxé) et  $E1s$  (relaxé en lixiviat pendant 2 ans)

Lorsqu'on compare sur chaque figure les résultats d'essai sur éprouvette vierge et vieillie, il apparaît deux différences : la valeur de la contrainte au seuil d'écoulement (diminution pour les éprouvettes vieillies) et la forme de la courbe après ce seuil. Ces différences ont été notées sur tous les essais avec une très bonne reproductibilité pour les éprouvettes de même type (les Figure 65 et Figure 66 ne donnent pas les résultats de toutes les éprouvettes par souci de clarté).

En comparant les résultats des éprouvettes découpées dans le même échantillon, dont le sens de la longueur correspond au sens de fabrication de la géomembrane, à ceux des éprouvettes dont le sens de la longueur correspond au sens travers (Figure 64), on a pu montrer que la différence de forme de la courbe après le seuil ne provient que de ce paramètre (à savoir le sens du découpage de l'éprouvette par rapport au sens de fabrication). Le sens de l'effort de traction a été déterminé par les échantillons soudés (où il doit être perpendiculaire à l'axe de la soudure) et il se trouve que ce sens correspond au sens de fabrication pour les échantillons vierges et au sens travers pour les échantillons vieillies.

Cependant, la comparaison précédente a aussi montré que la valeur du seuil d'écoulement n'a pas été affectée par le choix du sens de l'effort de traction. On en conclut que la seule différence intéressante à analyser est la valeur du seuil d'écoulement.

On observe que le seuil d'écoulement est atteint pour une contrainte significativement plus faible dans le cas des échantillons vieillies que dans le cas des échantillons vierges. La baisse est de 7% pour les échantillons non soudés et de 4% pour les échantillons soudés.

Grâce aux essais décrits dans le paragraphe précédent, on sait que cette différence de comportement mécanique doit être imputée à la relaxation de l'échantillon et non à l'immersion dans le lixiviat.

### Conclusion

On observe bien que l'essai de relaxation qui s'accompagne d'un relâchement progressif des contraintes, modifie les liaisons entre macromolécules et permet d'atteindre plus rapidement la phase plastique. D'où la baisse logique de la contrainte au seuil d'écoulement.

### **V- 1- 3- Résultats d'analyses par spectroscopie IRTF et conclusion**

Un prélèvement de matière a été réalisé sur les deux échantillons E1 (non soudé) et E1s (soudé) immergés dans le lixiviat et soumis à relaxation pendant deux ans. Une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été menée sur ces prélèvements de façon à déterminer si la relaxation favorise le départ des antioxydants et donc accélère le phénomène d'oxydation. Il ressort de ces analyses aucune apparition de nouvelles fonctions chimiques par rapport aux échantillons vierges, donc pas de perte visible d'antioxydants après deux ans d'essai.

### Conclusion

On peut donc conclure de ces essais de relaxation en milieu lixiviat qu'après deux ans, le vieillissement observé se traduit par un relâchement visible des contraintes nécessaires au maintien d'une déformation imposée. Ce relâchement est produit par une modification des liaisons entre macromolécules, qui génère également une baisse de la contrainte au seuil d'écoulement qui représente une des caractéristiques principales des essais de traction menés sur géomembranes en PEHD. Il est à noter que ce vieillissement purement physique n'est à imputer qu'à la mise en tension continue des échantillons testés et non pas à l'immersion dans le lixiviat. Aucune oxydation à l'échelle moléculaire n'a en effet été observée en fin d'essai, confirmant que la durée de deux ans de cette immersion est trop courte pour produire un vieillissement chimique mesurable.

### **V- 2- Extraction des AO d'une GMB**

La présence des micro-organismes n'ayant pas d'influence sur l'extraction des AO, nous n'avons regardé que l'influence des tensio-actifs. Ensuite nous avons déterminé les constantes d'extraction dans le lixiviat de l'ISDND à différentes températures. Seul l'indicateur de vieillissement  $I_{TIO190}$  a été pris en compte.

#### **V- 2- 1- Influence des tensio-actifs**

Nous avons évalué l'influence des tensio-actifs sur la perte des AO en immergeant la GMB dans le lixiviat réel, le lixiviat contenant 5 mL.L<sup>-1</sup> d'Igepal et de l'eau distillée. Les résultats reportés dans la Figure 67 montrent qu'après 90 jours dans les trois milieux sans Igepal, les cinétiques de perte des AO sont linéaires.

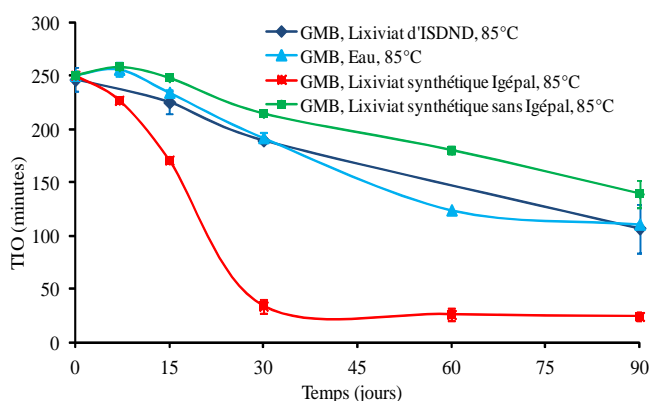


Figure 67 : Evolutions du  $TIO_{190}$  mesuré par AED de la GMB en fonction du temps de vieillissement dans l'eau, le lixiviat réel et le lixiviat synthétique avec et sans Igepal, à 85°C.

Lorsque la GMB est incubée dans le lixiviat contenant de l'Igepal, la perte des AO présente deux phases distinctes :

- Une première où le TIO diminue d'environ 87% par rapport à sa valeur initiale (30 jours) ;
- Une deuxième où les valeurs de TIO se stabilisent, ce qui traduit un équilibre entre les concentrations en AO dans la GMB et dans le lixiviat synthétique.

Sur la base des résultats des 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.

### V- 2- 2- Détermination des cinétiques d'extraction des AO de mise en œuvre de la GMB

Les cinétiques de perte de l'Irganox 1330 et de l'Irgafos 168 de la GMB dans le lixiviat d'ISDND à 85°C et 105°C (à 70°C, aucune variation du TIO n'est observée après 350 jours de vieillissement) et dans l'eau à 85°C et 70°C, mesurées par le logarithme du TIO<sub>190</sub> sont respectivement présentées sur la Figure 68 et la Figure 69.

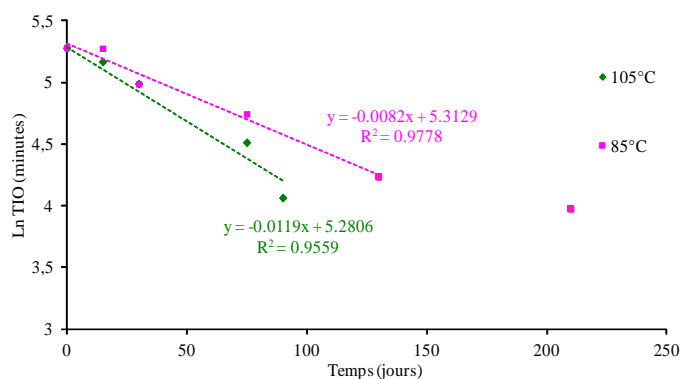


Figure 68 : Evolutions du logarithme du TIO<sub>190</sub> de la GMB mesurée par AED en fonction du temps de vieillissement dans le lixiviat d'ISDND à 85°C et 105°C

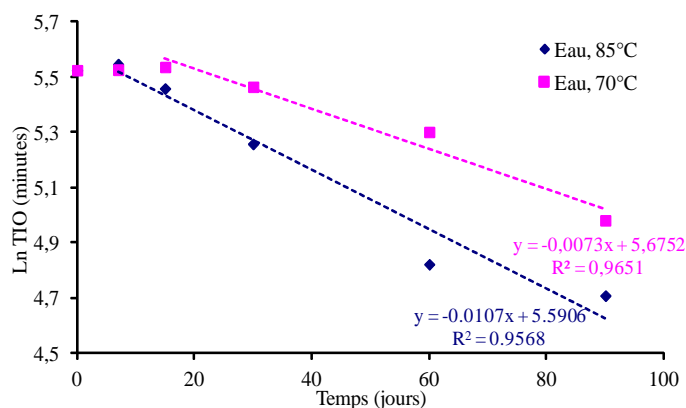


Figure 69: Evolutions du logarithme du TIO<sub>190</sub> mesuré par AED de la GMB vieillie dans l'eau distillée à 70°C et 85°C

A partir de ces droites nous avons calculé les coefficients de perte des AO de la GMB (Tableau XIX). Les détails des calculs sont donnés dans la thèse de C. Pons (Pons, 2012)

Tableau XIX : Coefficients de perte des stabilisants de la GMB

Milieu de vieillissement	Echantillon	Technique d'analyse	Température (°C)	Coefficient de perte en AO (s <sup>-1</sup> )
Lixiviat d'ISDND	GMB (Irganox 1330 et Irgafos 168)	TIO	105	3,11.10 <sup>-7</sup>
			85	1,16.10 <sup>-7</sup>
			70	0,06.10 <sup>-7</sup>
			55	0,02.10 <sup>-7</sup>
Eau	GMB (Irganox 1330 et Irgafos 168)	TIO	85	1,24.10 <sup>-7</sup>
			70	0,84.10 <sup>-7</sup>

Pour les deux milieux considérés, les coefficients de perte à 85°C sont comparables, ce qui laisse supposer qu'à cette température et pour les durées de vieillissement de notre étude nous n'avons pas mis en évidence d'influence des composés du lixiviat sur l'extraction de l'Irganox 1330 et de l'Irgafos 168.

Le positionnement de nos résultats avec ceux d'autres laboratoires (Figure 70) montre que nos résultats sont en accords avec ceux présents dans la littérature.

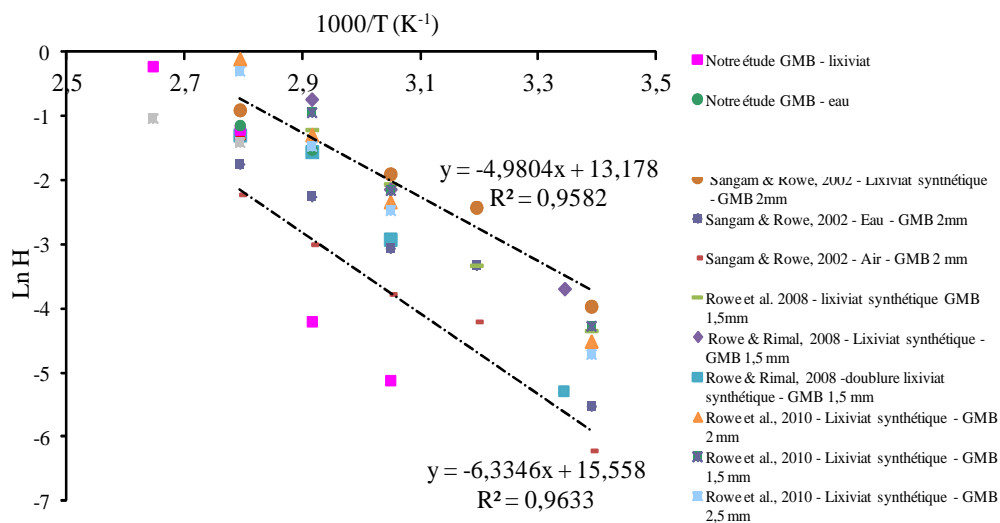


Figure 70 : Droites d'Arrhenius de la vitesse de perte des AO du film et de la GMB en PE de notre étude et des données présentes dans la littérature

En considérant l'expression du coefficient de perte (H) des AO selon l'équation :

$$H = -H_0 \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 13})$$

Nous avons calculé que pour tous les échantillons reportés, 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<sup>-1</sup>.

### V- 2- 3- Détermination des paramètres de diffusion de la GMB

Le Tableau XX synthétise les résultats obtenus en termes de coefficients de partition et de diffusion pour la géomembrane en PEHD testée. De plus amples détails sur l'analyse des résultats peuvent être trouvés dans l'article de Touze-Foltz et al. (2012).

Tableau XX : Coefficients de partition, de diffusion et de perméation obtenus dans les essais de diffusion des composés phénoliques pour une géomembrane en PEHD vierge.

Contaminants	$S_{gt}$ (-)	$D_g$ ( $\times 10^{-12} m^2.s^{-1}$ )	$P_g$ ( $\times 10^{-12} m^2.s^{-1}$ )
Phénol	0,3	-	-
<i>Méthylphénols (MP)</i>			
2-MP	4,59	0,11	0,51
4-MP	3,73	0,12	0,45
3,4-DMP	1,70	-	-
2,4-DMP	1,36	0,28	0,38
<i>Chlorophénols (CP)</i>			
2-CP	6,21	0,23	1,43
4-CP	2,65	0,59	1,56
2,4-DCP	8,56	0,24	2,06
2,4,6-TCP	18,01	0,15	2,70
2,3,4,6-TeCP	11,33	0,39	4,42
2,3,5,6-TeCP	38,49	0,23	8,85
PCP	205,51	0,18	36,99
BPA	4,03	0,43	1,73

### V- 3- Relation entre l'évolution des indicateurs de vieillissement et de la GMB

Après avoir étudié les évolutions des indicateurs de vieillissement des films de PE et des GMB, nous regardons les différences et les similitudes entre ces matériaux qui diffèrent principalement par leur épaisseur.

La comparaison entre les évolutions des TIO du PE<sub>GMB</sub> et de la GMB vieillis dans le lixiviat et dans l'eau (Figure 71 et Figure 72), montrent que, contrairement aux résultats présents dans la littérature (Rowe et al., 2010), l'épaisseur de l'échantillon n'a pas d'influence sur la cinétique d'extraction des AO du PE. Cette différence s'explique par les durées de vieillissement beaucoup plus faibles dans notre étude (250 jours) que dans les études menées dans la littérature (540 jours).

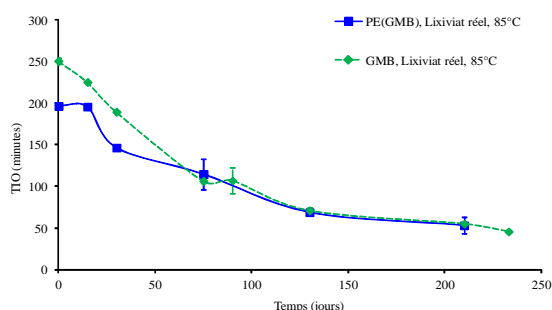


Figure 71 : Evolutions du TIO<sub>190</sub> mesuré par AED du PE<sub>GMB</sub> et de la GMB, vieillis dans l'eau à 85°C

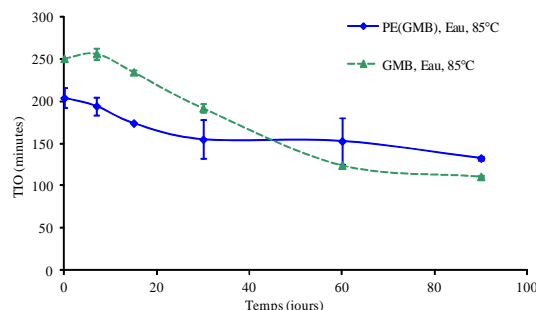


Figure 72 : Evolutions du TIO<sub>190</sub> mesuré par AED du PE<sub>GMB</sub> et de la GMB, vieillis dans le lixiviat d'ISDND à 85°C

La similitude des vitesses de perte physique des AO entre les films et la GMB tend à montrer qu'avant 250 jours d'exposition la perte des AO de la GMB est uniquement gérée par l'extraction. La diffusion au sein de la géomembrane est encore négligeable face à l'extraction des AO déjà à la surface du matériau.

En présence du tensio-actif Igepal, pour les films de PE<sub>GMB</sub> et pour la GMB, on met en évidence une augmentation de la vitesse d'extraction des AO du même ordre de grandeur (Tableau XXI).

Tableau XXI : Teneurs en AO extraites de films de PE<sub>GMB</sub> et de la GMD dans le lixiviat d'ISDND à 85°C.

AO extraits (%)	PE <sub>GMB</sub>		GMB	
	Avec Igepal	Sans Igepal	Avec Igepal	Sans Igepal
	75	33	87	44

L'effet de l'épaisseur sur les transferts diffusifs des chlorophénols a été vérifié à partir de la comparaison entre les résultats obtenus pour les films de PE<sub>GMB</sub> et ceux obtenus pour les Géomembranes de PEHD (Tableau XXII).

Tableau XXII : Coefficients de partition, de diffusion et de perméation obtenus dans les essais de diffusion des composés phénoliques dans Films de PE vierge et vieilli et Géomembrane de PEHD vierge.

Contaminants	Film PE vierge			Film PE vieilli			Géomembrane vierge		
	S <sub>gf</sub>	D <sub>g</sub>	P <sub>g</sub>	S <sub>gf</sub>	D <sub>g</sub>	P <sub>g</sub>	S <sub>gf</sub>	D <sub>g</sub>	P <sub>g</sub>
	(-)	(x10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	(x10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	(-)	(x10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	(x10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	(-)	(x10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	(x10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
4-CP	0.68	0.10	0.07	1.67	0.15	0.25	2,65	0,59	1,56
2,4-DCP	3.19	0.27	0.86	15.93	0.08	1.26	8,56	0,24	2,06
2,4,6-TCP	-	-	-	78.52	0.04	3.06	18,01	0,15	2,70
2,3,5,6-TeCP	48.2	0.07	3.13	140.9	0.04	5.21	38,49	0,23	8,85
PCP	278	0.01	1.67	-	-	-	205,51	0,18	36,99

La perméation des phénols est plus importante dans la géomembrane de 2 mm qui est plus épaisse que les films de PE de 0,30 mm.

La comparaison entre les indicateurs de vieillissement TIO et de diffusion nous a permis de montrer que les temps d'exposition que nous avons considérés n'étaient pas suffisants pour évaluer la diffusion des AO au sein de la GMB et par là que le vieillissement par perte des AO est uniquement dû à un phénomène d'extraction. Parallèlement, les paramètres de diffusion mettent bien en évidence l'importance de l'épaisseur de l'échantillon pour la perméation des phénols.

## VI- Détermination des critères de fin de vie

L'objectif de ce paragraphe 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, CPG, et essais de traction). Ces observations permettront de disposer d'un critère de fin de vie pertinent gouvernant le comportement des GMB.

Les critères de fin de vie ont été déterminés sur les films de PE<sub>GMB</sub> oxydés à 105°C dans une étuve.

### VI- 1- Caractérisation mécanique des films de PE<sub>GMB</sub> et de la GMB

La comparaison des comportements mécaniques du film de PE<sub>GMB</sub> avec celui de la GMB (Tableau XXIII), a mis en évidence une similitude entre le comportement mécanique des deux matériaux.

Tableau XXIII : Propriétés mécaniques initiales de la GMB et des films de PE<sub>GMB</sub> et de GMB

	Contrainte de traction à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
<b>GMB</b>	40,7 ± 2,69	1270 ± 110
<b>Film de PE<sub>GMB</sub></b>	41,2 ± 1,94	670 ± 125

Toutefois, dans le cas de la GMB, mise en forme par extrusion calandrage, on a constaté 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. Toutefois, on peut considérer que la surface de la GMB présente le même comportement que le film. Du point de vue des conséquences de l'oxydation sur les propriétés mécaniques, on considèrera que le film de PE<sub>GMB</sub> est représentatif de la surface de la GMB.

## VI- 2- Suivi du vieillissement thermo-oxydatif du film de PE<sub>GMB</sub>

### VI- 2- 1- Echelle moléculaire : suivi des carbonyles

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<sup>-1</sup>. Par application de la loi de Beer-Lambert au pic maximum situé à 1715 cm<sup>-1</sup>, on détermine la concentration en composés carbonylés au cours du temps d'exposition de trois films de PE<sub>GMB</sub> identiques à 105°C (Figure 73).

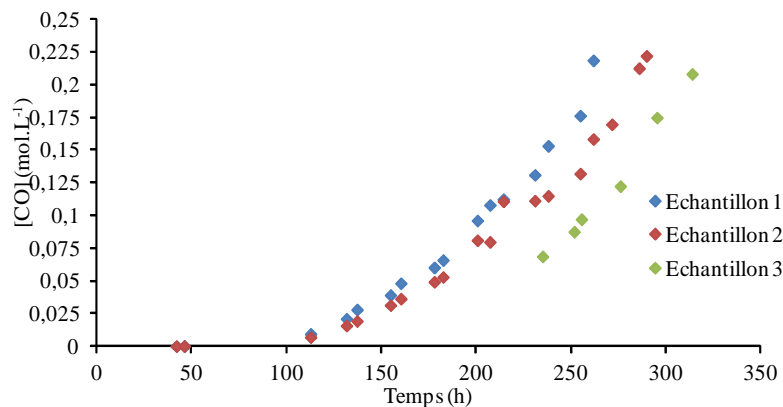


Figure 73 : Variation de la concentration en carbonyles en fonction du temps à 105°C des films de PE<sub>GMB</sub> mesurée par spectroscopie IRTF à 1715 cm<sup>-1</sup>

### VI- 2- 2- Echelle macromoléculaire : suivi des masses molaires en fonction de l'état d'oxydation

Les analyses infrarouges et chromatographiques des films de PE<sub>GMB</sub> à différentes échéances d'oxydation nous ont permis de tracer l'évolution de la masse moléculaire moyenne en poids du PE<sub>GMB</sub> en fonction de son état d'oxydation (Figure 74).

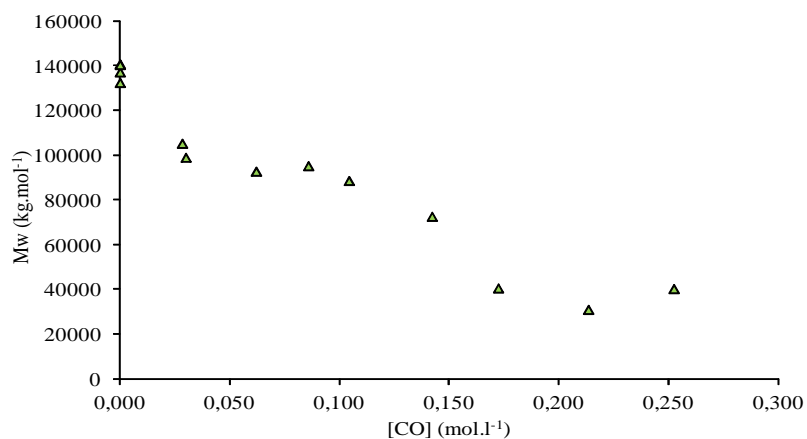


Figure 74 : Evolution de la masse moléculaire moyenne en poids Mw du PE<sub>GMB</sub> mesurée par CPG en fonction de la concentration en composés carbonylés

Comme il est bien connu dans la littérature (Albertsson et al., 1995 ; Koutny et al., 2006a), la thermo-oxydation des PE est à l'origine d'une diminution importante de la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) : c'est ce que nous observons à la Figure 74.

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  $M_w$ , par utilisation de la loi de Saïto, (1972) (Equation IV-2):

$$\frac{s}{2} = \left( \frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w_0}} \right) \quad (\text{Eq. 14})$$

où :

- $s$  est la concentration en coupures de chaînes ( $\text{mol.kg}^{-1}$ )
- $M_w$  est la masse moléculaire moyenne en poids à un temps  $t$  ( $\text{kg.mol}^{-1}$ )
- $M_{w_0}$  est la masse moléculaire moyenne en poids à l'état initial ( $\text{kg.mol}^{-1}$ )

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 ( $[\text{CO}]$ ) du PE (Figure 75).

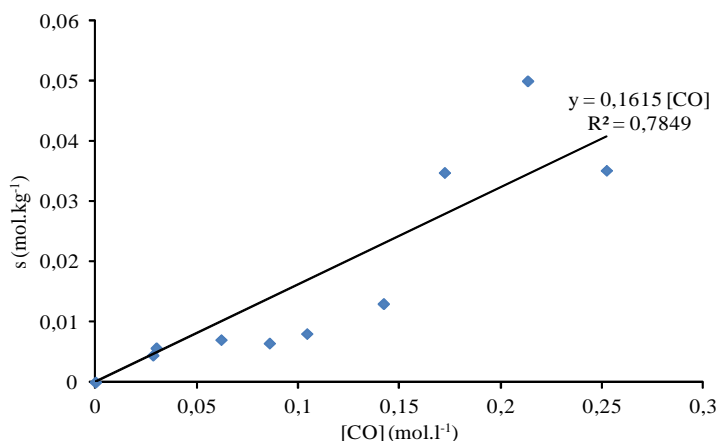


Figure 75 : Evolution de la concentration en coupures de chaînes ( $s$ ) en fonction de la concentration en carbonyles ( $[\text{CO}]$ ) des films du  $\text{PE}_{\text{GMB}}$

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).

### VI- 2- 3- Echelle macroscopique : évolution des propriétés mécaniques

Simultanément à l'étude physico-chimique, nous avons suivi l'évolution des propriétés mécaniques des films de  $\text{PE}_{\text{GMB}}$  au cours de la thermo-oxydation à  $105^\circ\text{C}$ .

Cette dernière partie avait 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.

Les essais de traction uniaxiale réalisés sur les films de  $\text{PE}_{\text{GMB}}$  présentés dans le paragraphe IV 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  $\text{PE}_{\text{GMB}}$  neufs.

Nous avons tracé sur la Figure 76, 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.

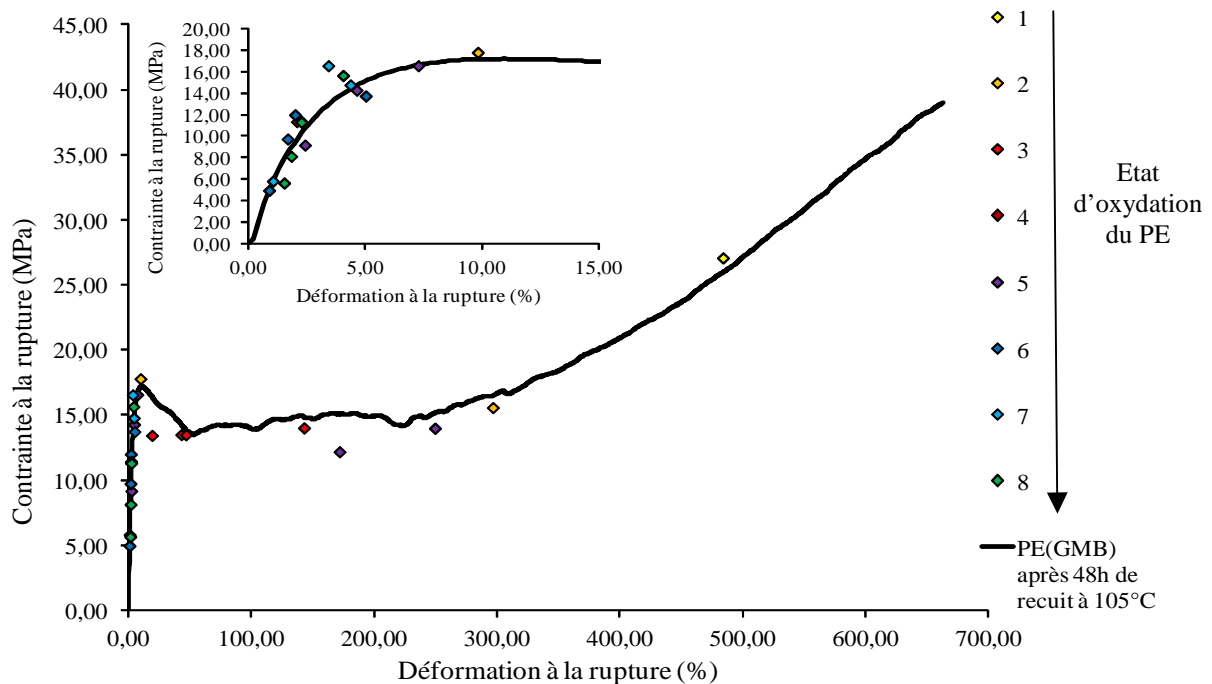


Figure 76 : Evolution des courbes contrainte/déformation à la rupture en fonction de l'état d'oxydation du PE<sub>GMB</sub>, zoom dans la zone de déformation élastique

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.

#### VI- 2- 4- Détermination d'un critère de fin de vie

Pour déterminer la concentration en carbonyles critique correspondant à la transition ductile-fragile du PE<sub>GMB</sub>, nous avons tracé l'évolution de la déformation à la rupture en fonction de la concentration en carbonyles (Figure 77).

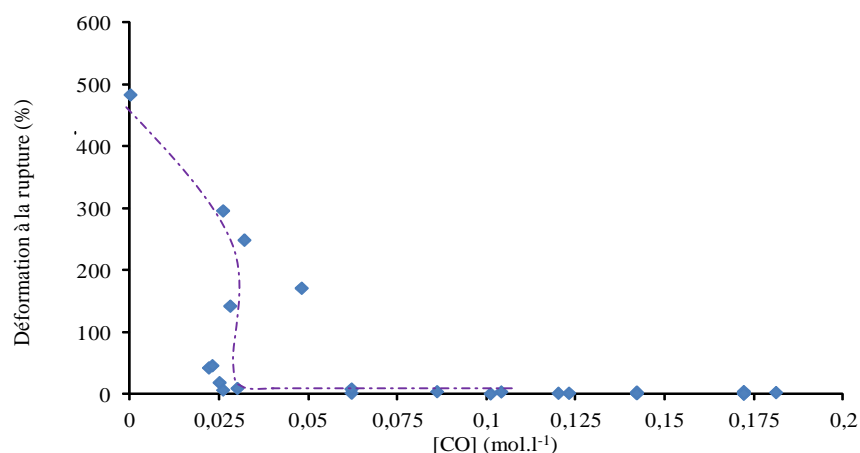


Figure 77: Evolution de la déformation à la rupture en fonction de la concentration en carbonyles du PE<sub>GMB</sub>

La Figure 77 met en évidence que l'évolution de la déformation à la rupture diminue très fortement pour une concentration en carbonyles de 0,025 mol.L<sup>-1</sup>. 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 (Figure 78), 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.

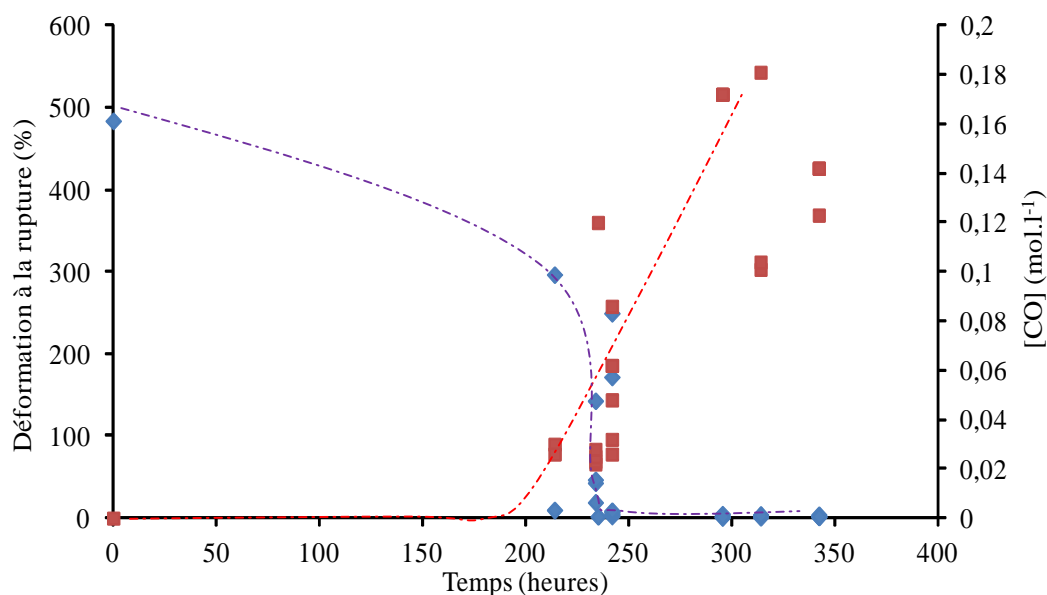


Figure 78 : Evolutions de la déformation à la rupture (◆) et de la concentration en carbonyles (■) du PE<sub>GMB</sub> mesurée par IRTF au cours du vieillissement à 105°C

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 à comparer l'évolution de la déformation à la rupture à celle de la diminution de la masse moléculaire moyenne en poids (Figure 79) : on constate que cette diminution de la masse molaire du polymère se traduit par une fragilité du matériau.

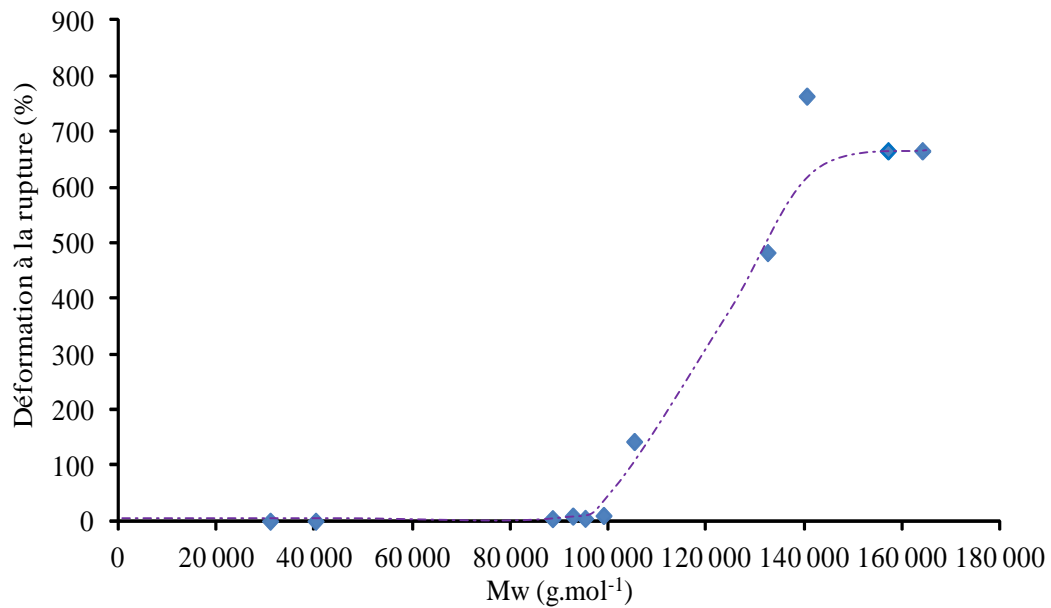


Figure 79 : Evolution de la déformation à la rupture en fonction de la masse moléculaire moyenne en poids  $M_w$  du  $PE_{GMB}$

Les données de la Figure 79 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  $100 \text{ kg.mol}^{-1}$ .

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 80. Cette valeur de  $100 \text{ kg.mol}^{-1}$  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 de haute densité ou de moyenne densité, est fragile si sa masse molaire  $M_w$  est inférieure à  $100 \text{ kg.mol}^{-1}$  quel que soit le mode de dégradation.

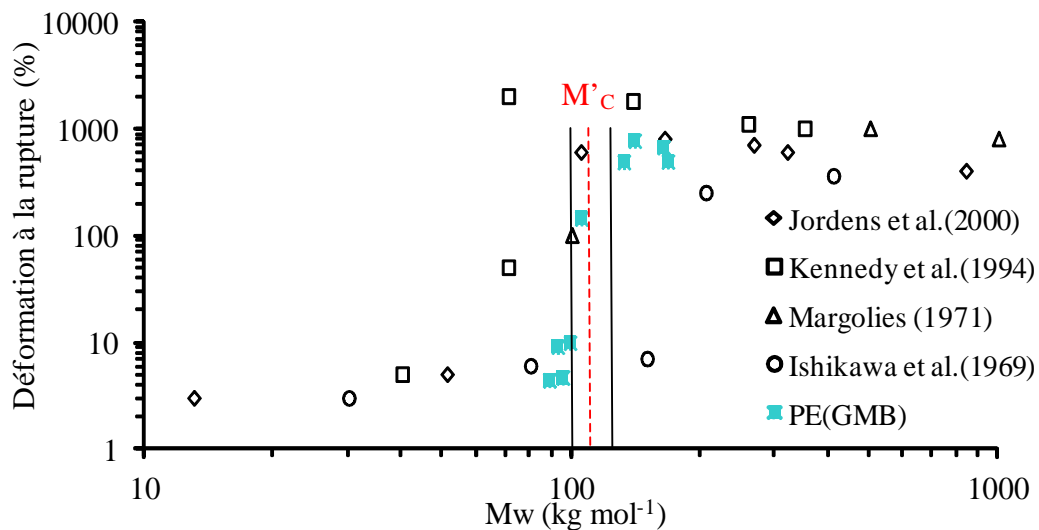


Figure 80: Comparaison de la déformation à la rupture en fonction de la masse moléculaire moyenne en poids  $M_w$  du  $PE_{GMB}$  de notre étude avec les résultats présents dans la littérature

Le critère de fin de vie  $M_C$  de  $100 \text{ kg.mol}^{-1}$  constitue donc un critère de transition ductile fragile gouvernant la durée de vie du polyéthylène de la GMB étudiée.

## VII- Application des critères de fragilisation à une GMB vieillie sur site

L'objectif de ce paragraphe est de montrer comment à partir des paramètres de vieillissement mesurés en laboratoire il est possible de rendre compte des caractéristiques mécaniques d'une GMB vieillie dans des conditions réelles.

Face à l'impossibilité de nous procurer une GMB suffisamment vieillie dans une ISDND pour que son état de vieillissement soit significatif (au moins 5 ans), nous avons vérifié l'applicabilité de notre méthodologie multi-échelle de modélisation en utilisant une GMB vieillie 17 ans dans la partie immergée d'un bassin de stockage d'eau situé dans les Pyrénées espagnoles. Avant d'être analysés, les échantillons ont été stockés en laboratoire à l'abri de la lumière.

Après avoir caractérisé l'état d'oxydation de la GMB prélevée, en partant des caractéristiques physico-chimiques (taux de cristallinité, concentration en carbonyles, masse moléculaire en poids) et en considérant les critères de fin de vie définis précédemment, nous sommes remontés au comportement mécanique de la GMB vieillie. Ce comportement mécanique ainsi évalué a été comparé à la valeur de l'allongement à la rupture déterminé par des essais de traction.

### VII- 1- Caractérisation de l'état de vieillissement de la GMB vieillie 17 ans dans un bassin de stockage d'eau

Le spectre IRTF en mode ATR (Figure 81) montre la présence de fonctions carbonyles qui attestent du vieillissement oxydatif de la GMB vieillie 17 ans dans un bassin de stockage d'eau.

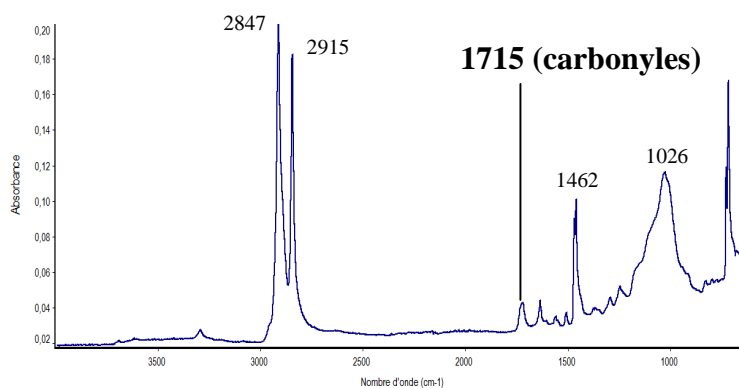


Figure 81 : Spectres IRTF-ATR des échantillons de la GMB vieillie 17 ans dans un bassin de stockage d'eau

La valeur du TIO de la GMB vieillie (48,7 minutes) qui est supérieure à celle de la GMB neuve (44,7 minutes) a mis en évidence une perte des AO de la GMB neuve entreposée 17 ans (les conditions d'entreposage ne nous ont pas été précisées). Ce problème est appuyé par les données de la littérature pour lesquelles nous avons relevé une valeur de TIO moyenne de  $141,5 \pm 8,5$  minutes. Nous nous sommes donc appuyés sur les valeurs de la littérature pour définir une diminution de 68% des AO de la GMB immergée 17 ans dans le bassin de rétention d'eau.

De la même façon la comparaison des valeurs du taux de cristallinité (55% pour la GMB neuve entreposée et 52,4 % pour cette même GMB vieillie) nous amène à considérer pour cette application une valeur du taux de cristallinité égale à 46,1 % pour la GMB neuve. Cette valeur a été calculée à partir des données de la littérature. On calcul alors une augmentation

du taux de cristallinité de 13,7% lorsque la GMB est vieillie 17 ans dans le bassin de rétention d'eau.

Compte tenu des vieillissements physico-chimiques déterminés, nous avons comparé les valeurs d'élongation à la rupture de la GMB vieillie avec celles de la GMB commerciale neuve que nous avons utilisée dans l'étude. Les résultats des essais de traction (Tableau XXIV) montrent alors une diminution de 13 % de l'allongement à la rupture lorsque la GMB est vieillie 17 ans dans le bassin de rétention d'eau. De plus après 17 ans la GMB garde un comportement ductile (Figure 82).

Tableau XXIV: Caractéristiques mécaniques de la GMB de l'étude et de la GMB vieillie 17 ans dans le fond d'un bassin de stockage d'eau.

Echantillons	Essais	Allongements à la rupture (%)	Contraintes de traction à la rupture (MPa)
GMB vieillie 17 ans	1	1069	35,7
	2	1085	38,0
GMB neuve de l'étude	1	1270 ± 110	40,7 ± 2,7

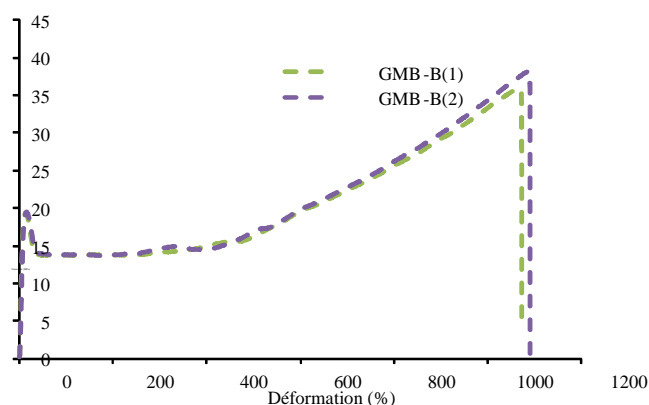


Figure 82: Courbes de contrainte/déformation d'échantillons de GMB après 17 ans en fond de bassin.

## VII- 2- Comportement mécanique de la GMB vieillie à partir des critères de fragilisation

Dans la démarche multi-échelle que nous utilisons, nous partons de la valeur du taux de cristallinité (TC) pour remonter à la valeur de la concentration en carbonyles ([CO]) puis à la masse molaire en poids ( $M_w$ ) qui est notre critère de fragilisation. Si la masse molaire du matériau est inférieure à la masse critique déterminée pour le film de  $PE_{GMB}$  ( $M_c = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$ ) il aura un comportement fragile.

Le taux de cristallinité de la GMB vieillie est de 52,4 %. En se référant à la droite  $TC = f([CO])$  (Figure 83) on en déduit une concentration en fonction carbonyle de  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ .

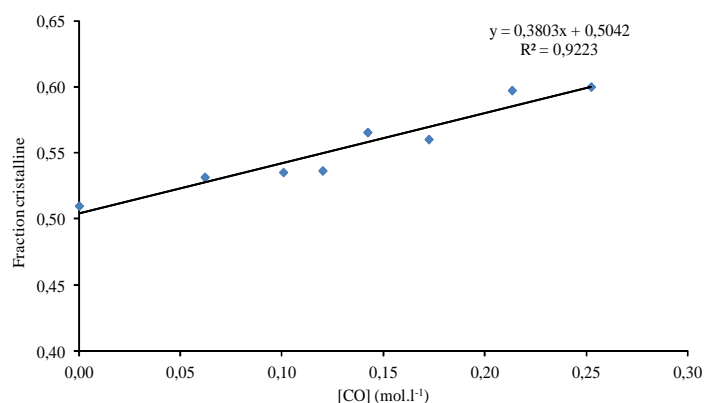


Figure 83 : Evolution de la fraction cristalline du PE<sub>GMB</sub> au cours de son oxydation, mesurée par AED

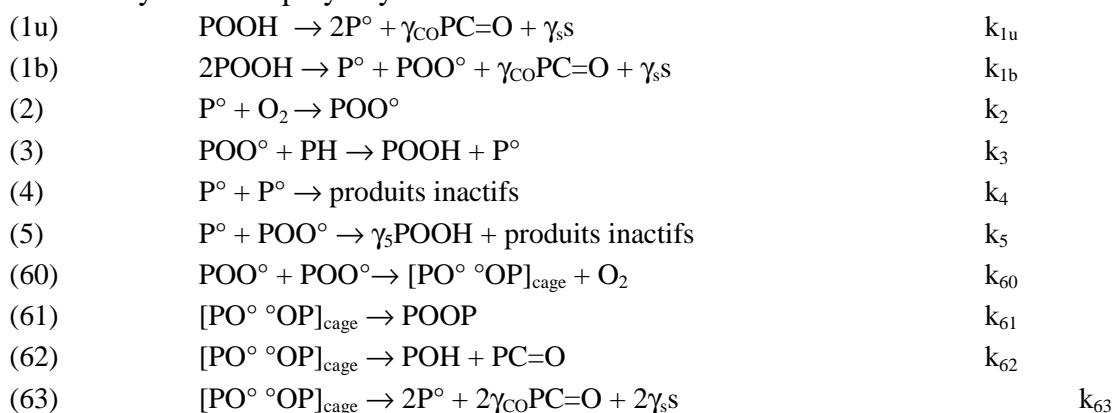
A partir de cette valeur de 0,05 ml.L<sup>-1</sup>, en se reportant à la courbe  $M_w = f([CO])$  (Figure 74) on en déduit que le polymère de la GMB a une masse molaire en poids de 105 kg.mol<sup>-1</sup>. La masse molaire du PE de la GMB est inférieure à la valeur de  $M_C$ . Nous en déduisons donc que le matériau n'est pas fragile. Ce comportement est vérifié par une valeur d'allongement à la rupture ( $\epsilon_r$ ) d'environ 1000 % et un comportement ductile de la GMB.

### VIII- Prédiction de la durée de vie des GMB en PEHD dans ISDND

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).

#### VIII- 1- Modélisation cinétique du polyéthylène sans antioxydant

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 dans les ISDND. On rappelle ci-après les mécanismes d'oxydation du polyéthylène :



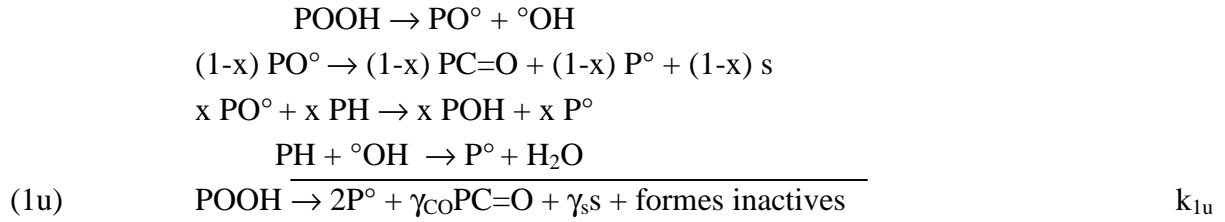
où

- k<sub>1u</sub> est une constante de vitesse de réaction unimoléculaire (s<sup>-1</sup>)
- k<sub>1b</sub>,...,k<sub>63</sub> sont les constantes de vitesse de réactions bimoléculaires (L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)
- $\gamma_{CO}$ ,  $\gamma_S$  et  $\gamma_5$  sont les rendements en carbonyles, en coupures de chaînes et en hydroperoxydes dans les réactions considérées.

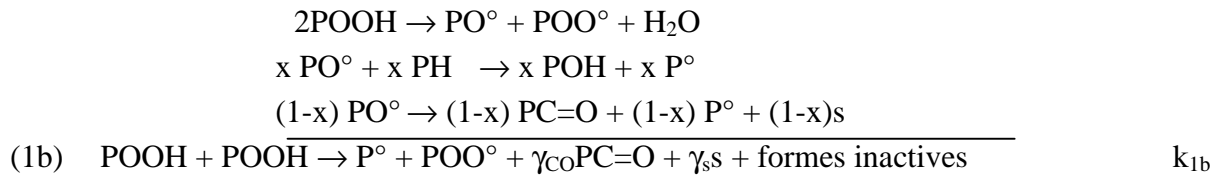


Rappelons que les réactions d'amorçage sont les bilans cinétiquement équivalents de réactions en chaînes générées par la décomposition des POOH :

- 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 :

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

$$\frac{d[\text{POO}^\circ]}{dt} = k_{1b}[\text{POOH}]^2 + k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] - k_3[\text{POO}^\circ][\text{PH}] - k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] - 2k_{60}[\text{POO}^\circ]^2 \quad [3]$$

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = -k_{1u}[\text{POOH}] - 2k_{1b}[\text{POOH}]^2 + k_3[\text{POO}^\circ][\text{PH}] + \gamma_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] \quad [4]$$

$$\frac{d[\text{PO}^\circ\text{OP}]_{\text{cage}}}{dt} = k_{60}[\text{POO}^\circ]^2 - (k_{61} + k_{62} + k_{63})[\text{PO}^\circ\text{OP}]_{\text{cage}} \quad [5]$$

$$\frac{\partial[\text{O}_2]}{\partial t} = -k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] + k_{60}[\text{POO}^\circ]^2 + D_{\text{O}_2} \cdot \frac{\partial^2[\text{O}_2]}{\partial x^2} \quad [6]$$

Où:

$$-k_i = k_i(T)$$

- dans la couche superficielle ( $x = 0$ , et  $x = L$ ) :  $[\text{O}_2] = s_{\text{O}_2} \times P_{\text{O}_2}$  ( $s_{\text{O}_2}$  étant la solubilité de l'oxygène dans la phase amorphe du PE, et  $P_{\text{O}_2}$  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 ( $T$ ,  $P_{\text{O}_2}$ ...) 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°°OP]<sub>cage</sub>, PH, O<sub>2</sub>, 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 :

$$\frac{d[\text{PC} = \text{O}]}{dt} = \gamma_{\text{CO}}k_{1u}[\text{POOH}] + \gamma_{\text{CO}}k_{1b}[\text{POOH}]^2 + \gamma_{\text{CO}}k_{62}[\text{PO}^{\circ\circ}\text{OP}]_{\text{cage}} \quad [7]$$

- La concentration en coupures de chaînes, également produits stables du processus de vieillissement, donnée par :

$$\frac{ds}{dt} = \gamma_{\text{S}}k_{1u}[\text{POOH}] + \gamma_{\text{S}}k_{1b}[\text{POOH}]^2 + 2\gamma_{\text{S}}k_{63}[\text{PO}^{\circ\circ}\text{OP}]_{\text{cage}} \quad [8]$$

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<sub>n</sub> par :

$$s(t) = \frac{1}{M_n(t)} - \frac{1}{M_n(0)} \quad [9]$$

Pour tous ces calculs, les constantes cinétiques k<sub>i</sub> (Tableau XXV, Tableau XXVI et Tableau XXVII) et les rendements γ<sub>CO</sub> et γ<sub>S</sub> ont été préalablement estimés dans des études précédentes (Khelidj et al., 2006) :

Tableau XXV: Constantes de vitesse à 110°C

k <sub>1u</sub> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>1b</sub> (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	k <sub>3</sub> (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	k <sub>4</sub> (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	k <sub>5</sub> (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	k <sub>60</sub> (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	k <sub>61</sub> (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	k <sub>62</sub> (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	k <sub>63</sub> (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
6,6×10 <sup>-7</sup>	1,3×10 <sup>-5</sup>	1,0×10 <sup>8</sup>	1,7	8,0×10 <sup>11</sup>	2,3×10 <sup>11</sup>	6,1×10 <sup>8</sup>	2,0×10 <sup>6</sup>	2,4×10 <sup>5</sup>	1,2×10 <sup>6</sup>

Tableau XXVI : Energies d'activation des constantes cinétiques

E <sub>1u</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	E <sub>1b</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	E <sub>2</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	E <sub>3</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	E <sub>4</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	E <sub>5</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	E <sub>60</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	E <sub>61</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	E <sub>62</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	E <sub>63</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )
140	105	0	73	0	0	80	0	5	50

Tableau XXVII : Paramètres cinétiques indépendants de la température

[PH] <sub>0</sub> (mol.l <sup>-1</sup> )	[POOH] <sub>0</sub> (mol.l <sup>-1</sup> )	S <sub>O2</sub> (mol l <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> )
60	10 <sup>-4</sup>	1,8×10 <sup>-8</sup>

Enfin, les rendements évoluent de la façon suivante avec la température (Figure 84) :

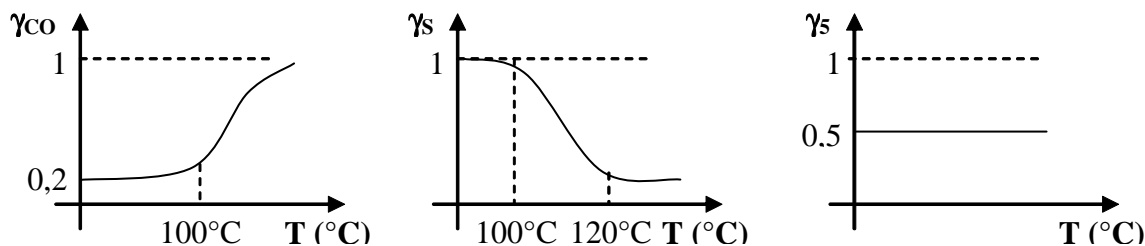


Figure 84: Variation des rendements avec la température

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 l'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).

#### VIII- 1- 1- Prise en compte des stabilisants dans la modélisation

La prédiction de la durée de vie par modélisation cinétique est une approche répondant 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 (1u) 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.

##### ▪ 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 composés 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.

▪ **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) appartenant 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.

▪ **Perte physique des AO dans le lixiviat**

Comme précisé dans le paragraphe I-1-4 du chapitre III, 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 :

$$\frac{d[AO]}{dt} = -\frac{1}{L} \cdot \frac{dn_{AO}}{dt} = -\beta[AO] \quad (\text{Eq. 15})$$

avec: 
$$\beta = \frac{1}{L} \cdot \frac{r_{Sat}}{[AO]_{Sat}} \quad (\text{Eq. 16})$$

$\beta$  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 :

$$\frac{\partial[AO]}{\partial t} = -\beta[AO] + D \frac{\partial^2[AO]}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. 17})$$

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.

## VIII- 2- Modélisation globale

### VIII- 2- 1- Modélisation globale

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 :

$$\frac{d[AO]}{dt} = -\beta[AO] \quad (\text{Eq. 18})$$

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 :

$$\frac{d[AO]}{dt} = -H[AO] \quad (\text{Eq. 19})$$

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

$$\frac{\partial[AO]}{\partial t} = -\beta[AO] + D_{AO} \frac{\partial^2[AO]}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. 20})$$

Où  $\beta$  (temps<sup>-1</sup>) correspond au coefficient d'extraction et  $D_{AO}$  (longueur<sup>2</sup>.temps<sup>-1</sup>) au coefficient de diffusion des AO

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 apparait 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) (Eq. 19), 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.

$$Dp^* = 10^4 \exp \left[ Ap - 0,1351M_r^{2/3} + 0,003M_r - \frac{10454}{T} \right] \quad (\text{Eq. 21})$$

Avec :

$$Ap = Ap' - \frac{\tau}{T} \quad (\text{Eq. 22})$$

$$Ea = (10454 + \tau) \times R \quad (\text{Eq. 23})$$

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

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 :

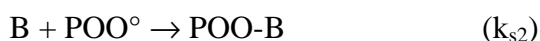
- $2,37.10^{-12}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> à 85°C dans le cas de l'Irganox 1330
- $5,84.10^{-12}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> à 85°C dans le cas de l'Irgafos 168

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  $4,9.10^{-3}$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. 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 XXVIII) :

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

<b>T</b>	<b><math>k_{Dec}</math> (l mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>s_{Dec}</math> (mol l<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>H_{Dec}</math> (s<sup>-1</sup>)</b>
80	0,07	$7.5 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-8}$
120	2,5	-	$5.5 \times 10^{-7}$
180	150	-	$1.75 \times 10^{-5}$

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,  $POO^\circ$  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  $10^5 - 10^6$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> (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 XXIX, en considérant que l'énergie de la liaison O-H est comprise entre 320 et 360 kJ.mol<sup>-1</sup> pour les phénols encombrés (Mulder et al., 1988 ; Brigati et al., 2002 ; Pratt et al., 2004 ; Denisov et Afanas'ev, 2005 ; Amorati et al., 2006)

Tableau XXIX : 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 $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	$E$ ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	$k(200^\circ\text{C})$	$k(120^\circ\text{C})$	$k(40^\circ\text{C})$	Remarque
sec- $\text{POO}^\circ + \text{AH} \rightarrow \text{POOH} + \text{A}^\circ$	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	$\text{BDE(A-H)} = 360 \text{ kJ.mol}^{-1}$
sec- $\text{POO}^\circ + \text{A}^\circ \rightarrow \text{POO-A}$	8,5	0				

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

### VIII- 2- 2- Simulation de la perte d'antioxydant des GMB à 85°C

En utilisant les valeurs des coefficients associés à la diffusion et à l'action chimique précédemment exposés, nous présentons sur la Figure 85, la modélisation de l'évolution de la concentration en stabilisants selon l'épaisseur de la GMB et le temps de vieillissement.

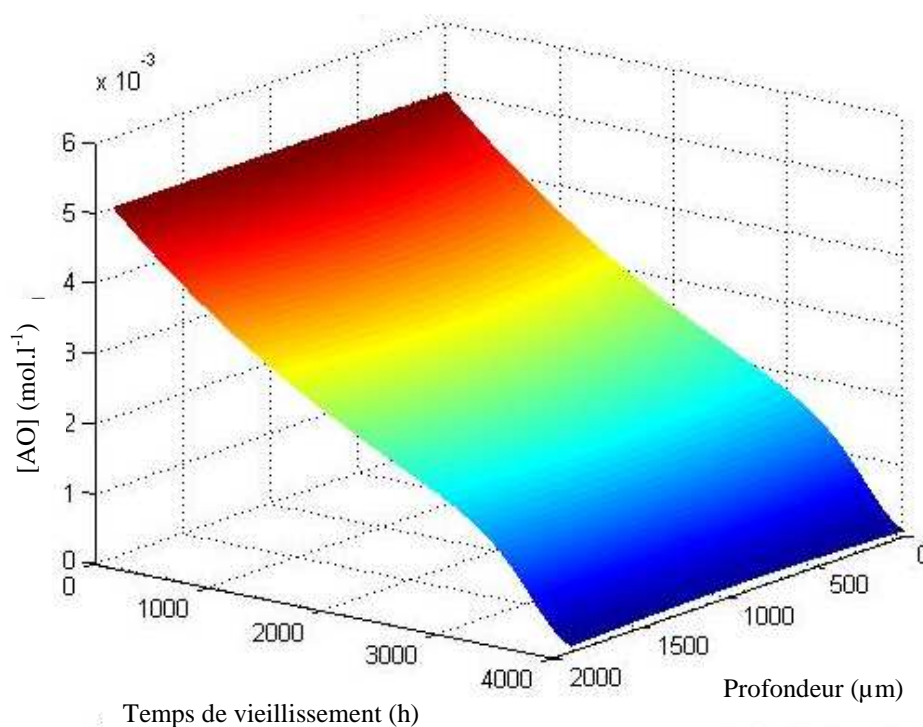


Figure 85 : Modélisation de l'évolution de la concentration en stabilisants dans l'épaisseur de la GMB et le temps de vieillissement dans le lixiviat à une température de 85°C

D'après la Figure 86, 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. La Figure 86 met en évidence la décroissance de la concentration en stabilisants au cours de l'exposition dans le lixiviat à 85°C : la concentration devient nulle après 4500 h d'exposition.

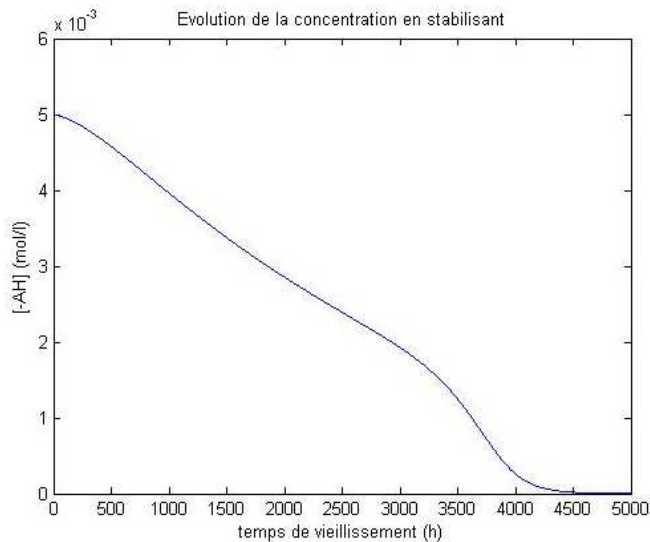


Figure 86 : Evolution de la concentration de stabilisant moyenne dans une épaisseur de géomembrane (2 mm) à 85°C en présence de lixiviat.

### VIII- 2- 3- Simulation de la fragilisation superficielle des GMB à 85°C

Nous avons proposé un critère de fragilisation correspondant au fait que la masse molaire  $M_w$  devient inférieure à  $100 \text{ kg.mol}^{-1}$ , autrement dit quand la concentration en carbonyle (signature chimique des coupures de chaîne) est supérieure à  $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ . A partir des simulations, il est possible de suivre la concentration en carbonyle en fonction du temps d'exposition et de l'épaisseur de la géomembrane (2 mm). La Figure 87 présente l'évolution de la concentration en carbonyle prédite par le modèle à 85°C. On note tout d'abord qu'après 3500 H d'exposition, l'oxydation est hétérogène dans l'épaisseur, c'est-à-dire qu'il s'établit un gradient de concentration de carbonyle dans l'épaisseur. Autrement dit, la géomembrane est fragilisée en surface sur une centaine de microns après 3500 H. En supposant que la durée de vie de la géomembrane est gouvernée par cette fragilisation de surface, on en déduit que la fin de fin de vie de la géomembrane est de 3500 H à 85 °C et que cette dernière est essentiellement pilotée par le phénomène d'extraction des stabilisants.



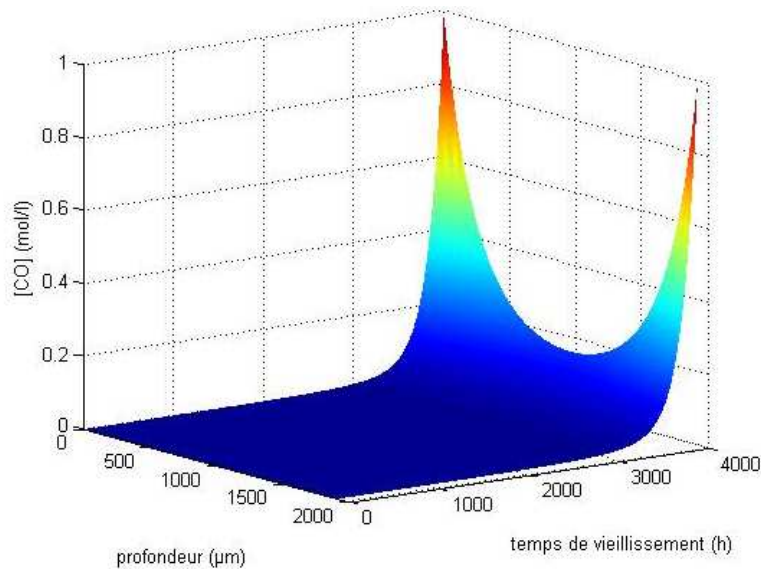


Figure 87 : Evolution de la concentration en carbonyle moyenne dans une épaisseur de géomembrane (2 mm) à 85°C en présence de lixiviat.

#### VIII- 2- 4- Prédiction de la durée de fragilisation superficielle des GMB

A partir d'une extrapolation arrhénienne, Sangam et 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 et 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 et Koerner, 1998a).

Appliquons notre modèle dans la gamme de température comprise entre 15 et 85 °C. On reporte les temps à fragilisation de la géomembrane en fonction de  $1000/T$  (Graphe d'Arrhenius) à la Figure 88. Les prévisions de la littérature de Sangam et Rowe (2002) et de Hsuan et Koerner (1995) sont aussi insérées dans cette figure.

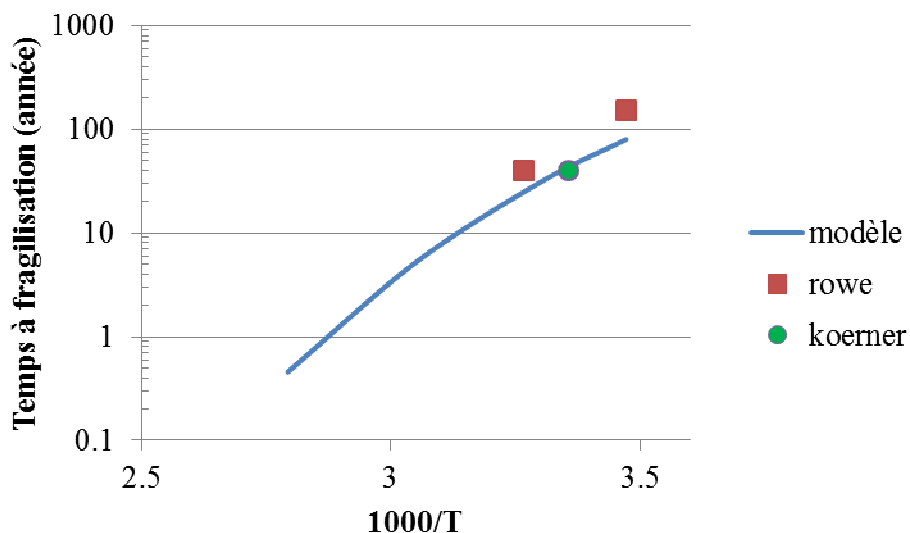


Figure 88 : Temps à la fragilisation superficielle de la GMB prédite par notre modèle et la littérature.

### VIII- 2- 5- Conclusion

En replaçant les simulations de la durée de vie en fonction de la température issues du modèle non empirique et les données de Rowe dans un diagramme d'Arrhenius, nous observons qu'aux conditions d'utilisation des GMB dans les ISDND (environ 30°C) les prédictions de Rowe surestiment la durée de vie de ces matériaux :

- 33°C Rowe prédit une durée de vie de 40 ans alors que notre modèle prédit 30 ans ;
- A 15°C Rowe prédit une durée de vie de 150 ans alors que notre modèle prédit 80 ans.

Le modèle non empirique que nous avons utilisé confirme que la durée de vie est majoritairement gouvernée par l'extraction des stabilisants. On voit ici la nécessité d'approfondir l'étude du mécanisme d'extraction des AO en en prenant en compte de la nature de l'AO, du lixiviat et l'épaisseur de la membrane (cinétique de mobilisation des AO).

Il est important de noter que modèle cinétique de prédiction de la durée de vie des GMB actuellement proposé est d'une part fondé sur des hypothèses de calcul et d'autre part nécessite une évaluation plus fine des paramètres de diffusion notamment en élargissant les déterminations à d'autre AO de mise en œuvre et de service.

## Chapitre IV - Vieillesse des GSB

### I- Effets du vieillissement sur les paramètres de transferts diffusifs

#### I- 1- Vieillesse des GSB par œdoperméamétrie

Deux éprouvettes du GSB 3 ont été vieilles par œdoperméamétrie. La Figure 89 présente les résultats obtenus. L'objectif d'augmenter la conductivité hydraulique d'un facteur 10 sur le produit est pratiquement atteint.

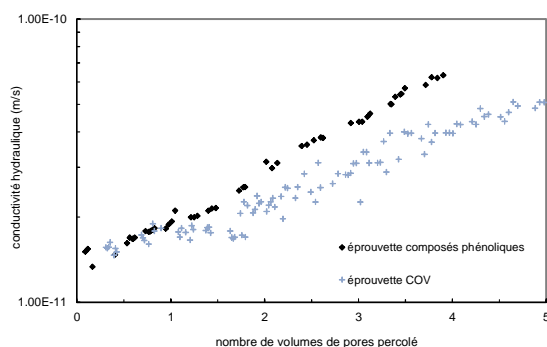


Figure 89 : Evolution de la conductivité hydraulique des éprouvettes de GSB vieilles en fonction du nombre de volume des vides de lixiviat synthétique percolé.

#### I- 2- Coefficients de diffusion dans les GSB vieillis et non vieillis

Les résultats obtenus en termes de coefficients de diffusion sont présentés dans le Tableau XXX pour les GSB considérés dans leur intégralité.

Tableau XXX : Synthèse des coefficients de diffusion obtenus (en  $m^2.s^{-1}$ ) pour les GSB et ratios des coefficients de diffusion entre les cas vieillis et vierges.

	GSB vierge	GSB vieilli		Ratio $D_{GSB\ Vieilli}/D_{GSB\ vierge}$
$e_b$ Epreuve COV	3,7	3,0	3,9	
DCM	$2,9 \times 10^{-10}$	$3,0 \times 10^{-10}$	$3,8 \times 10^{-10}$	1,3
DCA	$2,8 \times 10^{-10}$	$3,0 \times 10^{-10}$	$3,6 \times 10^{-10}$	1,2
TCE	$3,9 \times 10^{-10}$	$7,0 \times 10^{-10}$	$7 \times 10^{-10}$	2,6
$e_b$ éprouvette composés phénoliques	3	2,7		
<i>Methylphenols</i>				
p-cresol	$5,0 \times 10^{-11}$	$2,0 \times 10^{-10}$		4,0
2,4-DMP	$1,3 \times 10^{-10}$	$6,4 \times 10^{-10}$		4,9
<i>Chlorophenols</i>				
4-CP	$5,0 \times 10^{-11}$	$2,5 \times 10^{-10}$		5,0
2,4-DCP	$5,0 \times 10^{-11}$	$1,4 \times 10^{-10}$		2,8
2,4,6-TCP	$6,1 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-10}$		2,0
2,3,5,6-TeCP	$6,5 \times 10^{-11}$	$8,2 \times 10^{-11}$		1,3
PCP	$6,3 \times 10^{-11}$	$8,1 \times 10^{-11}$		1,3

Les valeurs obtenues pour la diffusion des COV pour le GSB vierge sont cohérentes avec celles proposées par Lake et Rowe (2004), comprises entre  $2$  et  $3 \times 10^{-10} m.s^{-1}$  pour des indices des vides globaux compris entre 4,1 et 4,8.

Pour le GSB vieilli, on observe une augmentation du coefficient de diffusion par rapport à celle du produit vierge. L'augmentation la plus importante a été observée dans le cas des COVs pour le TCE (facteur multiplicatif égal à 2,6). Ce rapport n'est pas aussi important que celui sur la conductivité hydraulique entre les éprouvettes vierges et vieilles, égal à 8 (la

conductivité hydraulique passe de  $8,6 \cdot 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$  à  $6,5 \cdot 10^{-11} \text{ m.s}^{-1}$ ). Ainsi un effet néfaste sur la conductivité hydraulique par échange cationique n'a pas nécessairement pour conséquence une augmentation dans les mêmes proportions du coefficient de diffusion. On note dans le cas des méthylphénols ainsi que du plus petit composé phénolique un facteur 5 entre les coefficients de diffusion des GSB vieilliss et non vieilliss, pratiquement proportionnel à l'augmentation de la conductivité hydraulique. L'effet du vieillissement sur la diffusion ne peut donc pas être négligé dans tous les cas de figures.

## **II- Quantification des transferts à l'échelle de la barrière d'étanchéité**

### **II- 1- Introduction**

L'objectif de cette partie est de présenter la méthodologie utilisée pour la quantification des transferts de polluants dans les étanchéités composites. Après une présentation des configurations géométriques étudiées, on présente la problématique des défauts dans les géomembranes des étanchéités composites des fonds d'installations de stockage de déchets. On présente ensuite les paramètres de transfert pris en compte dans la géomembrane, l'argile, la couche d'atténuation et le géosynthétique bentonitique. On présente alors brièvement l'outil de simulation numérique utilisé, le logiciel Pollute avant de donner les résultats obtenus pour le BPA, le PCP, le 2,4-DCP et le 2,4,6-TCP en termes d'évolution temporelle de la concentration de ces polluants à l'aval hydraulique de la barrière d'étanchéité composite, dans l'aquifère.

### **II- 2- Contexte réglementaire**

Les structures d'étanchéité-drainage mises en place dans les installations de stockage de déchets (ISD) sont destinées à assurer la protection des sols et des eaux souterraines contre la pollution engendrée par les lixiviats issus de la percolation des eaux de pluie à travers les déchets domestiques et industriels. La réglementation française impose à travers l'arrêté du 9 septembre 1997 (code permanent environnement et nuisances, 1997) relatif aux installations de stockage de déchets ménagers et assimilés, modifié le 19 janvier 2006, que les dispositifs d'étanchéité de fond d'installations de stockage de déchets soient formés d'une barrière de sécurité passive surmontée d'une barrière de sécurité active. La barrière de sécurité passive est normalement constituée par le substratum du site qui doit présenter, de haut en bas, une conductivité hydraulique inférieure à  $10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$  sur au moins un mètre et inférieure à  $10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$  sur au moins cinq mètres. La barrière de sécurité active comprend une géomembrane surmontée d'une couche drainante qui assure le drainage et la collecte des lixiviats et évite ainsi la sollicitation hydraulique de la barrière de sécurité passive. Bien que le concept donné par la réglementation française tende à découpler la géomembrane de la barrière argileuse compactée, ces deux éléments de l'étanchéité interagissent fortement d'un point de vue hydraulique comme nous le verrons dans la suite. C'est pourquoi nous utiliserons le terme d'étanchéité composite, constituée par l'association de ces deux éléments de l'étanchéité, dans la suite de ce document.

Lorsque la conductivité hydraulique du substratum ne répond pas aux exigences réglementaires mentionnées précédemment, des mesures compensatrices peuvent être proposées pour assurer un niveau de protection équivalent. Deux barrières d'étanchéité passive sont considérées comme étant équivalentes lorsqu'elles assurent un même niveau de protection en termes d'impact potentiel du site de stockage sur une ressource en eau souterraine (MEEDDAT, 2009). Parmi les mesures compensatrices proposées relativement à la constitution de la barrière passive, le recours à un géosynthétique bentonitique (GSB) est une solution courante. En effet le GSB peut utilement renforcer les couches en matériaux argileux naturels, voire s'y substituer sur une certaine épaisseur (MEEDDAT, 2009).

## II- 3- Défauts dans la géomembrane

Le recours aux étanchéités composites géomembrane – argile ou géomembrane – géotextile bentonitique n’apporte pas une solution parfaite aux problèmes de protection des sols et des aquifères. En effet, les différentes substances contenues dans les lixiviats peuvent s’écouler à travers cette étanchéité composite, soit sous l’action de gradients de concentration – ce sont les transferts diffusifs – soit sous l’action de gradients de charge hydraulique – ce sont les transferts advectifs. Les transferts advectifs sont liés à l’existence de défauts dans la géomembrane, situés soit au niveau des soudures entre lés de géomembrane, soit dans les lés eux-mêmes. On désigne sous le terme défaut, une non continuité de la géomembrane entraînant un transfert advectif entre ses deux faces, quelle qu’en soit l’origine (soudure défectueuse ou origine mécanique) (Figure 90) (Touze-Foltz, 2001). Ces défauts représentent pour les lixiviats des passages préférentiels d’écoulement. Alors que les transferts diffusifs à travers les géomembranes intéresseront majoritairement les composés organiques, tous les composés organiques et inorganiques qui transitent par advection dans les défauts de la géomembrane vont se retrouver à la surface de l’étanchéité minérale et pouvoir la traverser.

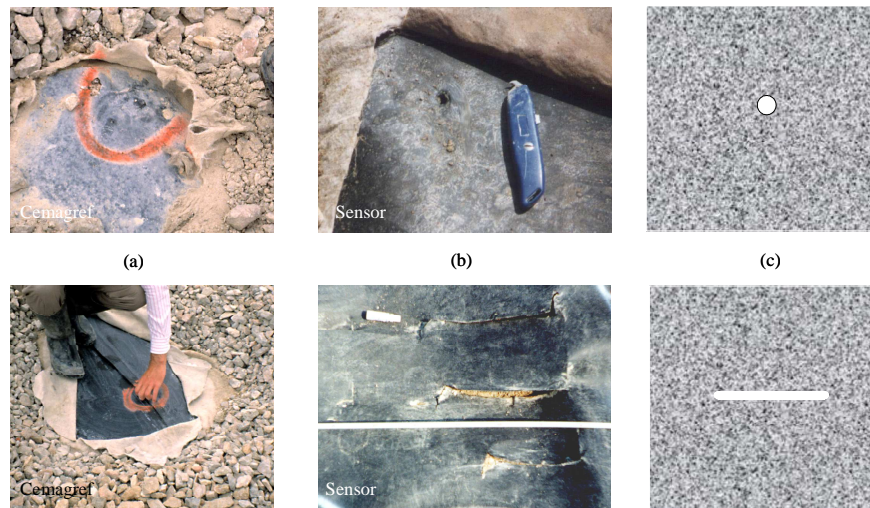


Figure 90: (a) et (b) exemples de défauts circulaires, (c) conceptualisation des défauts circulaires, (d) et (e) défauts longitudinaux et (f) conceptualisation d'un défaut longitudinal.

Les densités de défauts relevées dans la littérature sont variables. Nous avons dressé (Giroud & Touze-Foltz, 2003) à partir d'une discussion impliquant des experts les caractéristiques suivantes pour les défauts : (1) Il est généralement admis que la densité de défauts à l'issue de l'installation de la géomembrane est comprise entre 1 et 5 défauts à l'hectare, (2) ces défauts sont généralement de petite dimension et leur nombre est d'autant moins élevé que la surface de l'étanchéité est grande, (3) les nombres moyens de défauts générés par la mise en place de la couche drainante granulaire varient dans une large proportion, de 0 à 20 par hectare, en fonction du soin apporté pendant la mise en place de la couche drainante et du géotextile antipoinçonnant utilisé pour protéger la géomembrane, (4) ces derniers défauts peuvent être (et sont souvent) de grande dimension. En se basant sur ces observations, nous avons établi (Touze-Foltz & Giroud, 2003 ; Giroud & Touze-Foltz, 2005) une classification des défauts comprenant les deux catégories suivantes :

- Des défauts circulaires dans des zones où la géomembrane ne présente pas de plis ;
- Des défauts longitudinaux qui peuvent être soit des fentes liées à des coupures de grande dimension dans la géomembrane ou à l'absence de soudure sur une certaine longueur, soit des plis présentant un endommagement.

## **II- 4- Hypothèses retenues pour la quantification des transferts**

### **II- 4- 1- Géométrie de l'installation de stockage de déchets**

Les dimensions retenues de l'installation de stockage sont de 50 m×200 m. Une épaisseur de déchets égale à 30 m a été adoptée. La densité des déchets est égale à 0,8. L'épaisseur de l'aquifère adoptée est égale à 3 m. La porosité de l'aquifère est égale à 0,3. On a également vérifié qu'une augmentation de la vitesse de l'eau dans l'aquifère conduisait à une diminution des concentrations dans les mêmes proportions, par dilution. Par conséquent une seule vitesse dans l'aquifère égale à 1m/an a été adoptée.

### **II- 4- 2- Géométrie des étanchéités composites retenues**

Deux types d'étanchéités composites différentes ont été étudiés. Les différences se situent au niveau de la composition de la barrière de sécurité passive. Dans tous les cas la barrière de sécurité passive est surmontée d'une géomembrane en polyéthylène haute densité (PEHD) de 2mm d'épaisseur.

Dans le premier cas de figure nous nous sommes intéressés à la barrière réglementaire, constituée de haut en bas, d'une couche d'argile de conductivité hydraulique égale à  $10^{-9}\text{m.s}^{-1}$  et d'un mètre d'épaisseur et d'une couche d'atténuation de conductivité hydraulique égale à  $10^{-6}\text{m.s}^{-1}$  et de cinq mètres d'épaisseur. Cette configuration sera dénommée géomembrane-argile dans la suite.

La seconde solution consiste recouvrir l'argile par un géosynthétique bentonitique, en en substituant une partie (0,5 m). Dans ce cas la couche d'atténuation présente une épaisseur de 5,5 m. Ainsi les barrières passives dans les deux configurations ont la même épaisseur ce qui est indispensable pour pouvoir comparer les deux configurations (Rowe, 1998).

### **II- 4- 3- Conditions de contact pour les étanchéités composites géomembrane – argile**

Giroud *et al.* (1989) et Giroud (1997) ont défini les bonnes et les mauvaises conditions de contact de manière qualitative de la façon suivante :

- les mauvaises conditions de contact correspondent à une géomembrane installée avec un certain nombre de plis et/ou placée sur un sol de faible conductivité hydraulique qui n'a pas été compacté avec soin et dont la surface n'est pas lisse ;
- les bonnes conditions de contact correspondent à une géomembrane installée avec aussi peu de plis que possible sur un sol de faible conductivité hydraulique convenablement compacté et qui présente une surface lisse ; de plus, une contrainte mécanique suffisante est appliquée pour maintenir la géomembrane en contact avec le sol de faible conductivité hydraulique.

Différents auteurs ont cherché à quantifier ces relations qualitatives. Brown *et al.* (1987) ont formulé l'hypothèse que la conductivité hydraulique du sol et la transmissivité d'interface sont liées. Ils ont en effet constaté que plus la taille des particules du sol est petite, plus sa conductivité hydraulique et la rugosité de sa surface sont faibles, et plus l'épaisseur de l'interface est petite. En se basant sur ce principe, Rowe (1998) a proposé des relations empiriques liant la conductivité hydraulique du sol à la transmissivité d'interface pour les bonnes et les mauvaises conditions de contact que nous avons simplifiées (Touze-Foltz & Giroud, 2003) et qui sont données par les équations 23 et 24 respectivement :

$$\log T = -1,3564 + 0,7155 \log k_L \quad (\text{Eq. 24})$$

$$\log T = -0,5618 + 0,7155 \log k_L \quad (\text{Eq. 25})$$

avec  $T$  la transmissivité d'interface et  $k_L$  la conductivité hydraulique de l'étanchéité minérale au contact de la géomembrane. Ces deux relations ont été obtenues par Rowe (1998) en comparant les solutions analytiques développées pour un défaut circulaire et l'équation

empirique donnée par Giroud (1997) pour des rayons de défauts compris entre  $10^{-3}$  et  $5,64 \times 10^{-3}$  m, des épaisseurs de sol comprises entre  $6 \times 10^{-1}$  et 1,2 m, des conductivités hydrauliques de sol comprises entre  $10^{-10}$  et  $10^{-8}$  m.s<sup>-1</sup>, et une charge hydraulique égale à  $3 \times 10^{-1}$  m. Par conséquent, la définition des conditions de contact étant basée sur une comparaison entre les solutions analytiques et les équations empiriques existantes la méthodologie présentée dans la suite ne permettra pas de développer réellement des équations empiriques pour des petits défauts circulaires mais seulement d'effectuer une vérification de la validité de la méthodologie utilisée.

Nous avons défini une condition de contact représentative des étanchéités composites géomembrane – géotextile bentonitique (Touze-Foltz & Barroso, 2006) à partir de résultats expérimentaux sous une forme similaire :

$$\log T = -2,2322 + 0,7155 \log k_L \quad \text{Eq. 26}$$

Dans la suite on ne prendra en compte que les bonnes conditions de contact, qui devraient être rencontrées si la barrière de l'installation de stockage de déchets est construite selon les règles de l'art, et les conditions de contact géomembrane-géotextile bentonitique.

#### II- 4- 4- Paramètres géométriques et hydrauliques adoptés

Nous avons adopté une densité de défauts égale à 20 par hectare.

Trois répartitions de défauts ont été envisagées :

- 20 défauts circulaires de diamètre égal à 2 mm ; cette configuration constitue le cas de figure dans lequel les débits de fuite sont les plus faibles ; cette répartition sera dénommée dans la suite défauts circulaires ;

- une répartition de défauts comportant 14 défauts circulaires de 2 mm de diamètre, 5 défauts longitudinaux de 2 mm de large et 0,1 m de long et un pli endommagé de 0,3m de large et 10m de long ; cette répartition conduit à des débits de fuite intermédiaires ; cette configuration sera dénommée dans la suite répartition petits défauts ;

- une répartition de défauts comportant 14 défauts circulaires de 2 mm de diamètre, 5 défauts longitudinaux de 2 cm de large et 0,3 m de long et un pli endommagé de 0,6 m de large et 30 m de long; cette répartition conduit à des débits de fuite maximaux dans l'étanchéité composite et sera dénommée dans la suite répartition grands défauts ;

En ce qui concerne les paramètres hydrauliques les hypothèses sont les suivantes :

- la charge hydraulique est variable au cours du temps, comme indiqué dans la suite ;

- la conductivité hydraulique de l'étanchéité minérale est égale à  $10^{-9}$  m.s<sup>-1</sup> ;

- la conductivité hydraulique de la couche d'atténuation est égale à  $10^{-6}$  m.s<sup>-1</sup> ;

- la conductivité hydraulique du géosynthétique bentonitique est égale  $10^{-10}$  m.s<sup>-1</sup> ce qui correspond à un GSB vieilli sachant que le vieillissement intervient en quelques années après la mise en place ;

- l'épaisseur de l'étanchéité minérale est égale à 1m et l'absence de géosynthétique bentonitique et à 0,49 m dans le cas où un géosynthétique bentonitique est utilisé en renforcement de barrière passive ;

- l'épaisseur de la couche d'atténuation est égale à 5 m ou 5,5 m de manière à ce que l'épaisseur totale de la barrière passive soit égale à 6 m ;

- l'épaisseur du géosynthétique bentonitique est égale à  $10^{-2}$  m.

On formule l'hypothèse que la fin de l'exploitation de l'installation de stockage de déchets se produit après 10 ans. Entre 0 et 40 ans l'installation de stockage de déchets dispose d'une couverture de faible perméabilité limitant l'infiltration à  $3 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup>.m<sup>2</sup>.an<sup>-1</sup> ainsi que d'un drainage efficace qui permet de limiter la charge hydraulique à 0,3 m. On suppose qu'après 40

ans la couverture n'est plus fonctionnelle. L'infiltration dans le massif de déchets augmente alors jusqu'à une valeur de  $0,1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{an}^{-1}$ . Cette valeur est comprise dans la gamme de ce que l'on obtiendrait avec un GSB qui aurait subi de l'échange cationique et plusieurs cycles d'hydratation –dessiccation ( $0,13 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{an}^{-1}$ ) et le flux obtenu à travers une géomembrane en bitume oxydé exposée pendant 26 ans ( $0,08 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{an}^{-1}$ ). Le drainage des lixiviats n'est plus assuré. La charge hydraulique augmente alors à 6m entre 40 et 60 ans puis à 12 m ensuite. Ces hypothèses sont similaires à celles de Rowe et Brachman (2004).

On suppose qu'il y a rupture de la géomembrane en fond après un certain temps en lien avec le vieillissement. Des temps de 110 et 160 ans pour l'apparition de la rupture ont été considérés correspondants à de estimations de la durée de vie égales à  $33^\circ\text{C}$  et  $20^\circ\text{C}$  respectivement. Les débits de fuite considérés à travers l'étanchéité composite pour les différentes périodes sont donnés dans le Tableau XXXI.

Tableau XXXI : Débits de fuite à travers les étanchéités composites pour différentes charges hydrauliques et pour les différentes répartitions de défauts.

Contact	Defects	Débit de fuite ( $\text{m} \cdot \text{an}^{-1}$ )			
		0-40 ans :	40-60 ans	60 ans à rupture	Au-delà
Géomembrane-argile	circulaires	$3,3 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-3}$	$10^{-2}$	0,1
	petits	$9,3 \times 10^{-4}$	$8,6 \times 10^{-3}$	$1,56 \times 10^{-2}$	0,1
	grands	$2,4 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-2}$	$2,97 \times 10^{-2}$	0,1
Géomembrane- GSB	circulaires	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-4}$	0,1
	petits	$2,2 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	0,1
	grands	$9,4 \times 10^{-4}$	$3,19 \times 10^{-3}$	$5,14 \times 10^{-3}$	0,1

#### II- 4- 5- Autres paramètres

Les polluants dont on a simulé les transferts sont ceux pour lesquels on dispose de la donnée du coefficient de diffusion dans la géomembrane mais également dans le GSB vieilli.

Une proportion de BPA égale à  $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  a été adoptée dans le déchet, en l'absence d'information dans la littérature. Cette valeur représente un compromis entre une valeur de  $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  qui est le seuil admissible pour le stockage des déchets inertes en France pour la somme des composés phénoliques, et une valeur égale à  $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  pour les déchets ménagers qui figurait dans la précédente version de la directive cadre européenne, plus en vigueur actuellement. La proportion dans les déchets pour les autres composés a été calculée en faisant l'hypothèse que le ratio de cette proportion à la concentration est une constante pour les différents polluants. Cette hypothèse est cohérente avec ce qui a été précédemment adopté par Rowe et Brachman (2004).

Un temps de demi-vie de 5 et 10 ans a été adopté dans le déchet pour les différents polluants. Une étude récente de Limam et al. (2012) a en effet montré que le BPA ne semble pas se dégrader en conditions anaérobies au moins sur une période de deux ans. Pour les autres composés phénoliques la dégradation dépend des conditions rencontrées, mésophiles ou thermophiles.

La biodégradation des composés phénoliques sous la géomembrane a été prise en compte avec des temps de demi-vie variables de 25 et 50 ans correspondant à des temps de demi-vie dans le déchet respectivement égaux à 5 et 10 ans. En effet, s'il est clair que les composés phénoliques vont se dégrader en moins d'un an dans l'eau en conditions aérobies, une dégradation aussi rapide n'est pas attendue dans les sols en conditions anaérobies (Shibata et al., 2006). On parlera dans la suite d'atténuation maximale pour les temps de demi-vie égaux à 5 et 25 ans dans le déchet et le sol, et d'atténuation minimale pour des temps de demi-vie égaux à 10 et 50 ans dans le déchet et le sol.



## II- 5- Présentation du logiciel Pollute

Le code de calcul Pollute (Rowe et Booker, 2005b) est un logiciel qui permet de résoudre l'équation d'advection-dispersion à une dimension pour un système multicouches, de dimension finie ou infinie. Il permet le calcul de concentrations à des temps et profondeurs dans le sol déterminés par l'utilisateur. Le logiciel Pollute permet de prendre en compte une concentration de contaminant évolutive au niveau de l'installation de stockage de déchets. L'option que nous avons principalement retenue a consisté à utiliser la quantité d'un contaminant donné à l'intérieur de l'installation de stockage de déchets, qui diminue au cours du temps au fur et à mesure que le contaminant passe au travers de la barrière et se dégrade.

La sorption sur le sol et le GSB a été négligée ce qui correspond à une hypothèse maximisante.

Le Tableau XXXII synthétise les valeurs des paramètres adoptés pour la géomembrane, et le Tableau XXXIII pour l'argile, la couche d'atténuation et le GSB. Le Tableau XXXIV présente les caractéristiques de l'installation de stockage de déchets et des polluants retenus.

Tableau XXXII : Propriétés de la géomembrane PE utilisées dans les calculs

Propriété (unité)	Valeur
Epaisseur (mm)	2
Coefficient de diffusion 2,4-DCP ( $m^2.s^{-1}$ )	$2,4 \times 10^{-13}$
Coefficient de diffusion 2,4,6-TCP ( $m^2.s^{-1}$ )	$1,5 \times 10^{-13}$
Coefficient de diffusion PCP ( $m^2.s^{-1}$ )	$1,8 \times 10^{-13}$
Coefficient de diffusion BPA ( $m^2.s^{-1}$ )	$4,3 \times 10^{-13}$
Coefficient de partition 2,4-DCP	8,56
Coefficient de partition 2,4,6-TCP	18,01
Coefficient de partition PCP	205,51
Coefficient de partition BPA	4,03
Defaults	20
Durée de vie (années)	110, 160

Tableau XXXIII : Propriétés de l'argile, du GSB et de couche d'atténuation utilisées dans les calculs

Propriété (unité)	argile	GSB	atténuation
Epaisseur (m)			
Géomembrane-argile	1	0	5
Géomembrane-GSB	0,49	0,01	5,5
Conductivité hydraulique	$10^{-9}$	$10^{-10}$	$10^{-6}$
Coefficient de diffusion 2,4-DCP ( $m^2.s^{-1}$ )	$6,33 \times 10^{-10}$	$1,4 \times 10^{-10}$	$6,97 \times 10^{-10}$
Coefficient de diffusion 2,4,6-TCP ( $m^2.s^{-1}$ )	$6,33 \times 10^{-10}$	$1,2 \times 10^{-10}$	$6,97 \times 10^{-10}$
Coefficient de diffusion PCP ( $m^2.s^{-1}$ )	$6,33 \times 10^{-10}$	$8,1 \times 10^{-11}$	$6,97 \times 10^{-10}$
Coefficient de diffusion BPA ( $m^2.s^{-1}$ )	$6,33 \times 10^{-10}$	$2,2 \times 10^{-10}$	$6,97 \times 10^{-10}$
Sorption	0	0	0
Porosité	0,4	0,7	0,3
Temps de demi-vie (années)	25, 50		

Tableau XXXIV : Propriétés de l'installation de stockage de déchets

Propriété (unité)	Valeur
Largeur de l'ISD (m)	200
Masse de déchets par unite de surface (T.ha <sup>-1</sup> )	25000
Proportion de composé phénolique dans le déchet	
2,4-DCP (mg.kg <sup>-1</sup> )	1,8×10 <sup>-2</sup>
2,4,6-TCP (mg.kg <sup>-1</sup> )	2,74×10 <sup>-3</sup>
PCP (mg.kg <sup>-1</sup> )	3,1×10 <sup>-2</sup>
BPA (mg.kg <sup>-1</sup> )	5
Concentration initiale dans le déchet	
2,4-DCP (µg.L <sup>-1</sup> )	12,8
2,4,6-TCP (µg.L <sup>-1</sup> )	1,9
PCP (µg.L <sup>-1</sup> )	21,6
BPA (µg.L <sup>-1</sup> )	3566
Temps de demi-vie (années)	5, 10

## II- 6- Résultats obtenus

Les résultats obtenus pour le BPA sont présentés sur les Figure 91 à Figure 93.

La Figure 91 permet d'apprécier dans le cas des bonnes conditions de contact l'effet de l'atténuation dans le déchet et le sol sur les résultats : la concentration au pic est réduite dans le cas des grands défauts de 127 µg.L<sup>-1</sup> pour l'atténuation minimale à 14,5 µg.L<sup>-1</sup> pour l'atténuation maximale. On peut également observer qu'une augmentation de l'atténuation résulte en un pic de concentration atteint plus tôt. Il n'y a que dans le cas des grands défauts que le pic est atteint avant la rupture de la géomembrane.

La Figure 93 illustre l'effet d'une augmentation de la durée de vie de la géomembrane sur les concentrations. L'intensité des pics est plus faible et ils sont obtenus plus tardivement que pour une durée de vie de 110 ans. Il n'en reste pas moins que dans tous les cas de figure, la concentration au pic reste très nettement supérieure à 0,1 µg.L<sup>-1</sup>.

Dans le cas des conditions de contact géomembrane-GSB, les concentrations au pic obtenues sont plus faibles que dans le cas des bonnes conditions de contact. On a donc bien une configuration équivalente. Pour autant la concentration au pic est encore supérieure à 0,1 µg.L<sup>-1</sup>.

Les différentes configurations proposées ne permettent donc pas d'assurer une protection satisfaisante contre les transferts de BPA, avec les paramètres de calcul adoptés, qui sont entachés d'incertitude. Il faut également noter que la sorption sur le sol et le GSB a été négligée dans cette étude afin d'obtenir une borne supérieure pour les transferts.

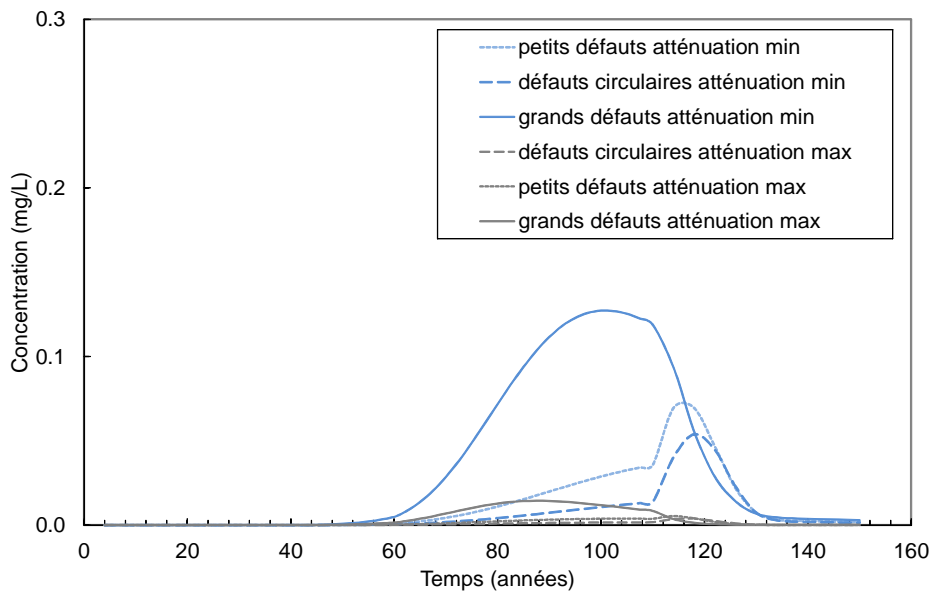


Figure 91 : Effet de la répartition des défauts dans la géomembrane et de l'atténuation dans le déchet et le sol sur le transfert de BPA pour une durée de vie de la géomembrane égale à 110 ans et les bonnes conditions de contact.

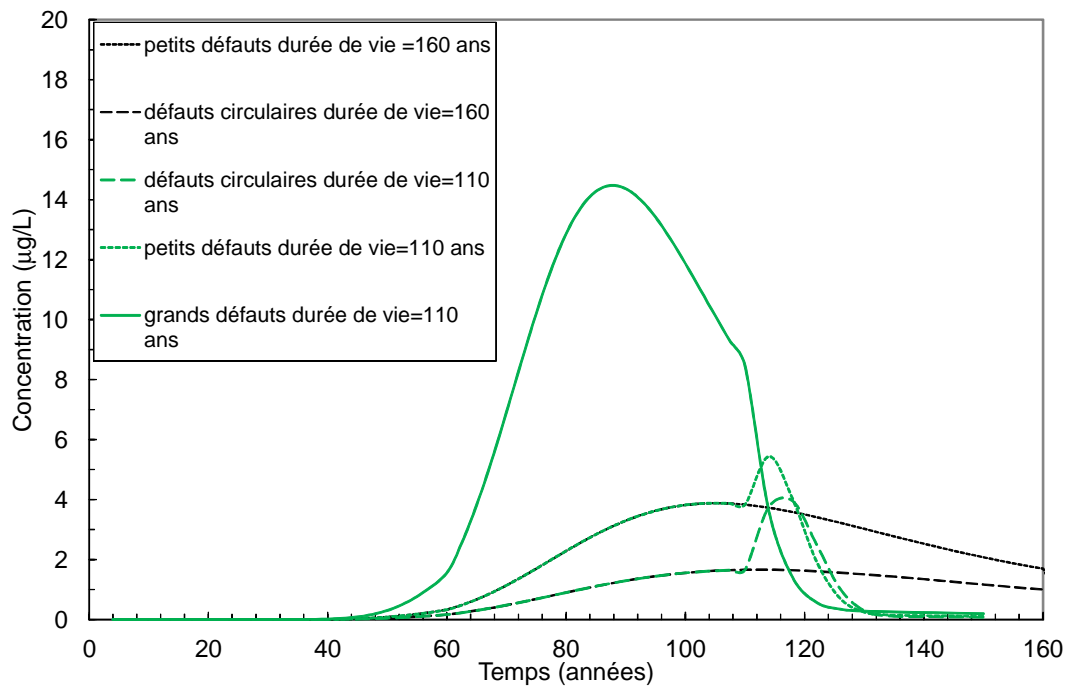


Figure 92 : Effet de la durée de vie de la géomembrane, des défauts dans la géomembrane et de l'atténuation dans le déchet et le sol sur le transfert de BPA pour des temps de demi-vie dans le déchet et le sol respectivement égaux à 5 et 25 ans pour les bonnes conditions de contact

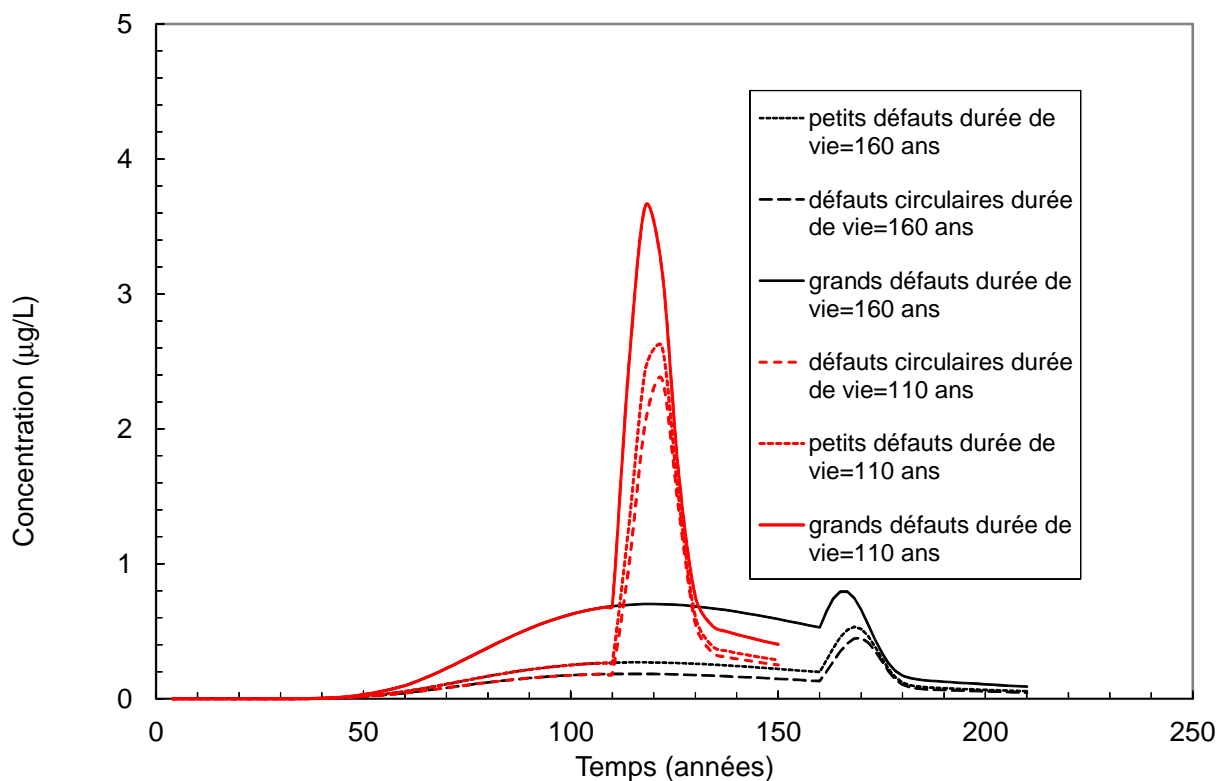


Figure 93 : Effet de la durée de vie de la géomembrane, des défauts dans la géomembrane et de l'atténuation dans le déchet et le sol sur le transfert de BPA pour des temps de demi-vie dans le déchet et le sol respectivement égaux à 5 et 25 ans dans le cas de la configuration équivalente avec GSB

Les résultats obtenus pour le PCP sont représentés sur la Figure 94 et la Figure 95.

Dans le cas des bonnes conditions de contact (Figure 94) lorsque les temps de demi-vie adoptés sont les plus faibles, ce qui correspond à l'atténuation maximale, la concentration au pic dans le milieu récepteur est inférieure à  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Les résultats mettent en évidence l'effet de la taille et de la répartition des défauts sur la courbe de concentration obtenue. Si l'atténuation minimale est considérée, les concentrations aux pics sont plus grandes que la valeur seuil pour les défauts circulaires, donc a fortiori pour les défauts plus grands.

Dans le cas de la configuration avec GSB, de même, pour l'atténuation maximale les concentrations obtenues sont inférieures au seuil de  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ . On constate également que si l'on augmente la durée de vie de la géomembrane à 160 ans et que l'on considère une atténuation minimale, les concentrations obtenues pour les défauts circulaires et les petits défauts sont inférieures à la valeur seuil. Là encore l'équivalence est obtenue car la barrière avec GSB assure un meilleur niveau de protection que la barrière réglementaire.

Pour le PCP, contrairement à ce qui a été observé avec le BPA, un certain nombre de configurations testées permettent d'apporter un niveau de concentration inférieur à  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

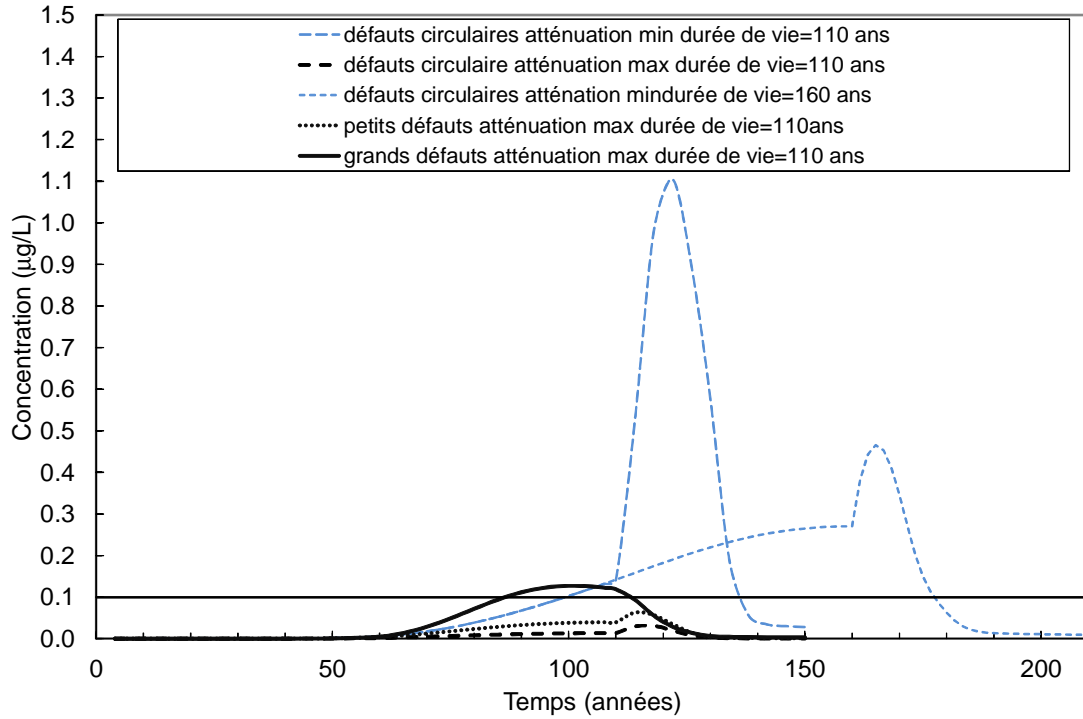


Figure 94 : Effet de la durée de vie de la géomembrane, des défauts dans la géomembrane et de l'atténuation dans le déchet et le sol sur le transfert de PCP dans le cas des bonnes conditions de contact.

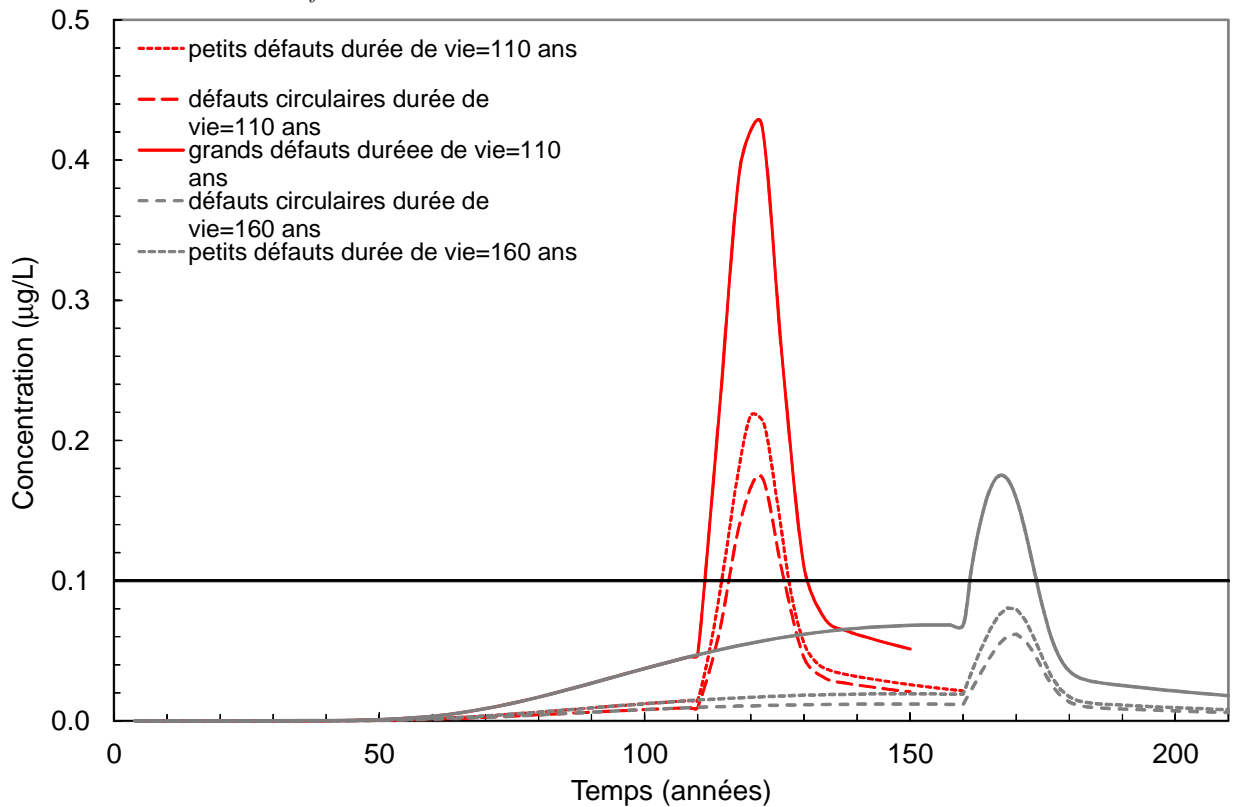


Figure 95 : Effet de la durée de vie de la géomembrane sur le transfert de PCP pour des temps de demi-vie respectivement égaux à 10 et 50 ans pour le cas de la configuration équivalente avec GSB

A mesure que la concentration en composé phénolique diminue, un nombre de configurations de plus en plus impotant génère une concentration inférieure à  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Ainsi, pour le 2,4-DCP (voir Figure 96 et Figure 97) dans le cas où l'atténuation

est maximale, toutes les configurations de défauts envisagées conduisent à de concentrations inférieures à  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ . En revanche, une atténuation minimale génère une concentration supérieure à  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Dans le cas de la configuration avec GSB, qui est à nouveau équivalente à la configuration réglementaire, lorsque l'atténuation minimale est considérée, la concentration est inférieure à  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  si la durée de vie de la géomembrane est de 160 ans.

Dans le cas du 2,4,6-TCP (Figure 98 et Figure 99), dans le cas de l'atténuation minimum le pic de concentration est très légèrement supérieur à  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour les grands défauts et les bonnes conditions de contact. Dans le cas de la configuration avec GSB, le seuil n'est pas dépassé pour les grands défauts. On a donc presque dans toutes les configurations une protection adéquate vis à vis du transfert de 2,4,6-TCP.

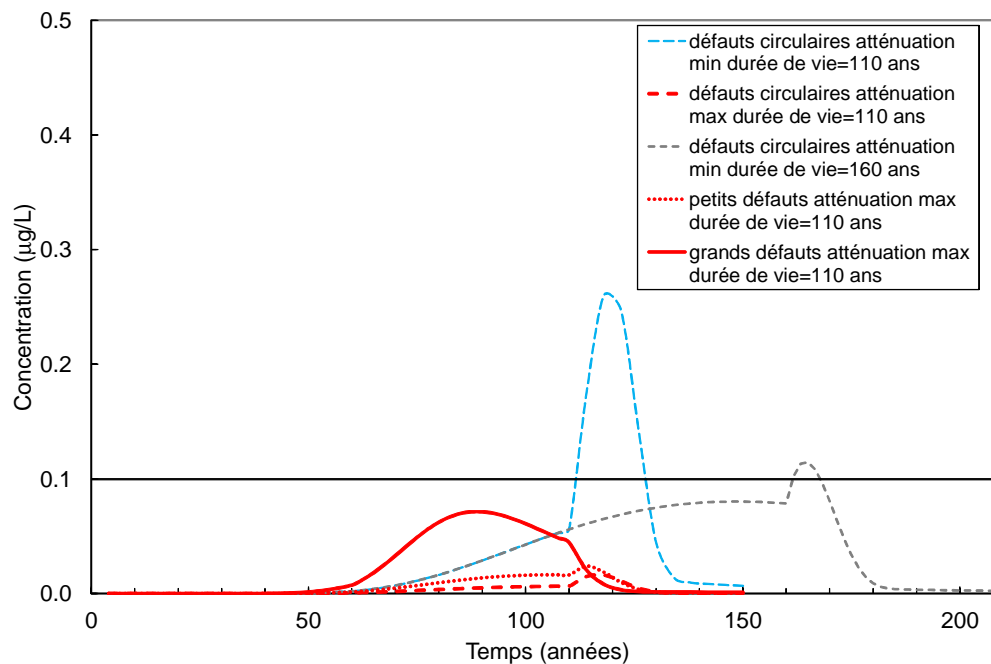


Figure 96 : Effet de la durée de vie de la géomembrane et des temps de demi-vie dans le déchet et le sol sur le transfert de 2,4-DCP dans le cas des bonnes conditions de contact

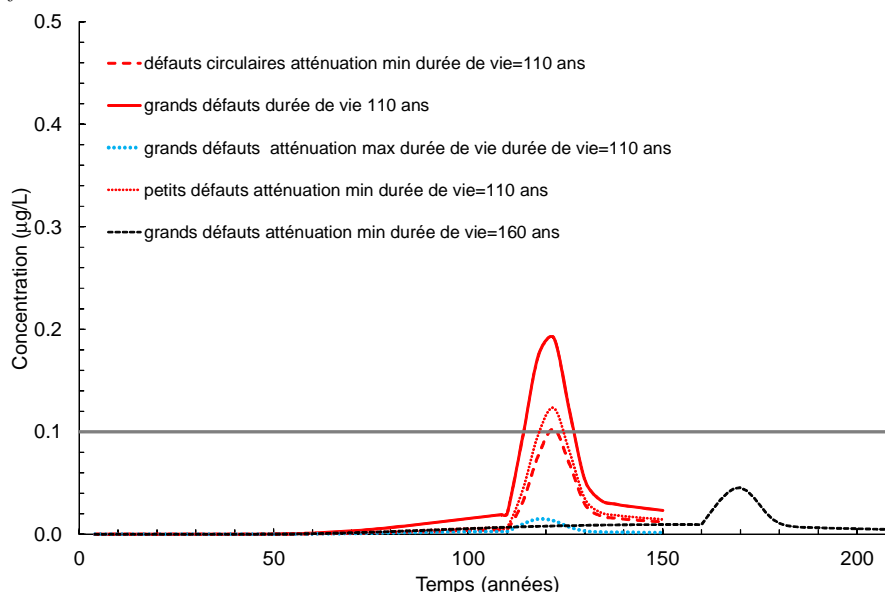


Figure 97 : Effet de la durée de vie de la géomembrane sur le transfert de 2,4-DCP pour des temps de demi-vie variables dans le déchet et le sol dans le cas de la configuration équivalente avec GSB

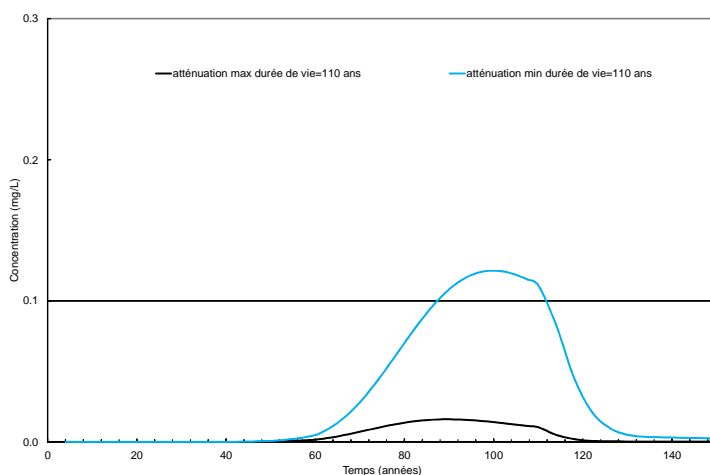


Figure 98. Concentrations de 2,4,6-TCP pour les grands défauts et les bonnes conditions de contact

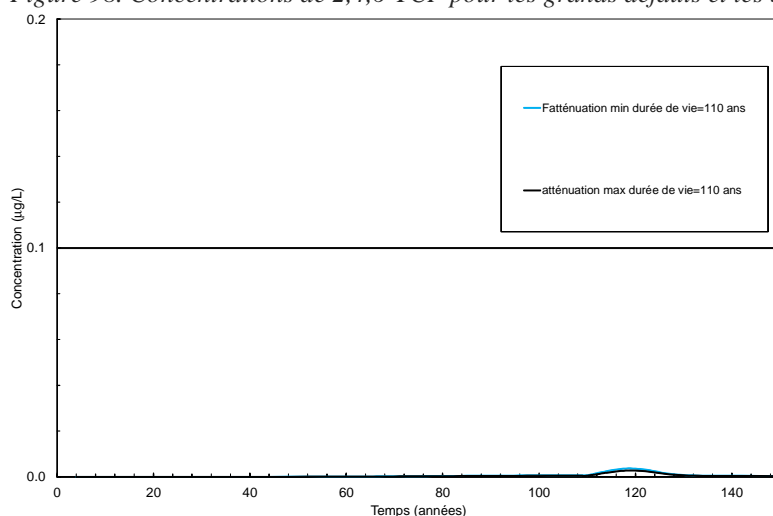


Figure 99 : Concentrations de 2,4,6-TCP pour les grands défauts dans le cas de la configuration équivalente avec GSB.

## II- 7- Conclusion

Cette étude a permis de montrer que sous les hypothèses de calcul adoptées en matière en particulier de temps de demi-vie dans les déchets et dans le sol, de proportion des composés phénoliques dans les déchets, et en l'absence d'adsorption sur le sol et le GSB, on ne peut pas avec la barrière d'étanchéité actuelle mise en place en fond d'installation de stockage de déchets obtenir une protection adéquate contre le transfert de BPA. En revanche, pour les autres composés phénoliques étudiés à savoir le PCP, le 2,4-DCp et le 2,4,6-TCP on peut dans certaines configurations obtenir une protection adéquate et ce d'autant plus facilement que la dimension des défauts dans la géomembrane est réduite.

Dans tous les cas de figure testés, la configuration avec GSB est équivalente à la configuration réglementaire.

L'augmentation de la durée de vie de la géomembrane permet de repousser dans le temps l'arrivée du pic de concentration dans la nappe qui se trouve réduit en amplitude.

Ces résultats mettent en évidence la nécessité pour affiner les résultats de calcul de disposer de valeurs plus précises de temps de demi-vie dans le déchet et les sols pour ces polluants, ainsi que de leur proportion dans les déchets, et de leur capacité d'adsorption dans les sols. La connaissance des transferts ainsi mieux évalués devra être analysée à la lecture de l'aptitude du milieu récepteur à accepter cette pollution (dilution).

## Chapitre V - Impacts écotoxicologiques, sanitaires et sociétaux du vieillissement des barrières d'étanchéité dans les ISDND

### I- Evaluation de l'écotoxicité des transferts à travers les géomembranes

L'objectif de ce paragraphe est d'évaluer les impacts des solutions de transfert à travers les géomembranes la GMB en PEHD commerciale neuve 2 mm d'épaisseur sur la santé des écosystèmes aquatiques.

#### I-1- Mesures des activités enzymatiques sur algues et levures après exposition aux lixiviats

Les deux espèces algales et les levures sont exposées aux lixiviats de manière à connaître la toxicité potentielle du produit d'origine. Les activités phosphatase (Figure 100) et estérases (Figure 101) sont déterminées à l'issue de périodes d'exposition aux lixiviats de 2H00, 24H00 et 48H00.

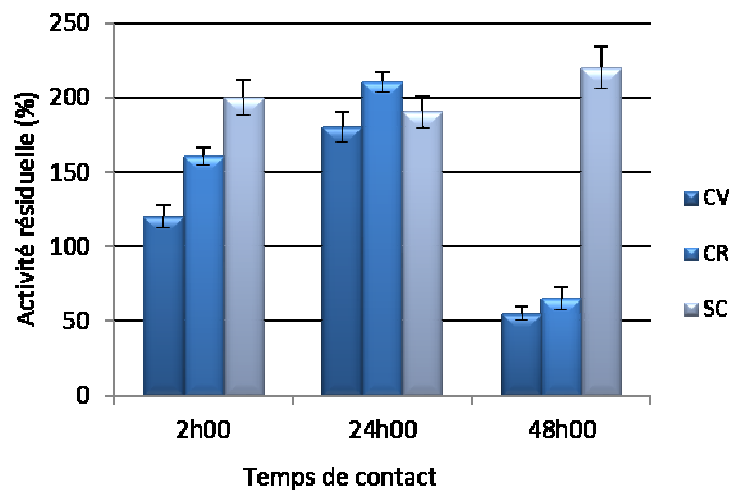


Figure 100 : activité phosphatase résiduelle de *Chlorella vulgaris* (CV), *Chlamydomonas reinhardtii* (CR) et *Saccharomyces cerevisiae* (SC) préalablement exposées aux lixiviats bruts autoclavés pendant 2H00, 24H00 ou 48H00

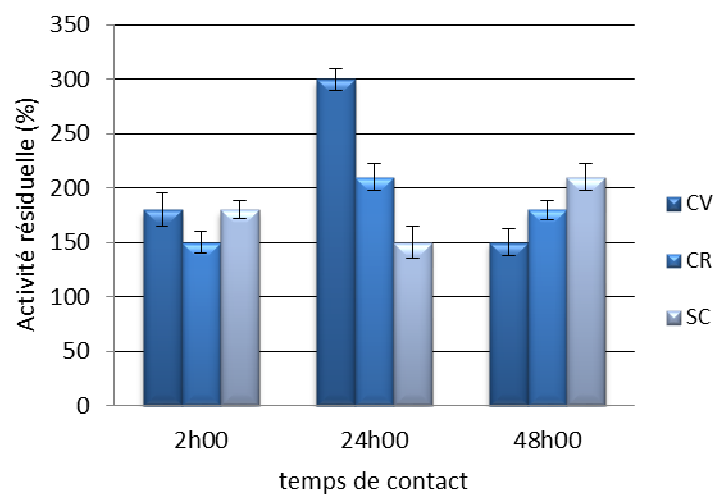


Figure 101 : activité estérase résiduelle de *Chlorella vulgaris* (CV) et *Chlamydomonas reinhardtii* (CR) et *Saccharomyces cerevisiae* (SC) préalablement exposées aux lixiviats bruts autoclavés pendant 2H00, 24H00 ou 48H00



Les cinétiques enzymatiques obtenues sont d'allure Michaëlienne et mettent en évidence une modification de la vitesse maximale pour une très faible variation du Km. La Figure 100 et la Figure 101 expriment les pourcentages des vitesses maximales obtenues et rapportées aux vitesses maximales des organismes témoins non exposés aux lixiviats. Les activités résiduelles obtenues pour la phosphatase alcaline des deux espèces algales (Figure 100) sont supérieures à 100% pour 2 heures et 24 heures d'exposition. En revanche l'activité résiduelle algale passe au-dessous de 100% après 48 heures d'exposition, ce qui traduit dans ce cas une inhibition. Pour les levures, on obtient dans tous les cas une stimulation importante de l'activité phosphatase dès le plus faible temps d'exposition. La phosphatase est connue pour être une enzyme sensible aux contaminations métalliques (Durrieu et al. 2003). Des mécanismes de défense peuvent induire dans certains cas une activation de l'enzyme (ce qui est souvent observé pour des doses de l'ordre du  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ). L'activation observée ici pour un temps d'exposition inférieur ou égal à 24 heures pourrait correspondre à ce mécanisme de défense alors qu'une exposition plus longue (48 heures) permet aux métaux d'exercer leur toxicité. Peu d'études portent à ce jour sur la sensibilité de la phosphatase alcaline des levures aux contaminants métalliques. Les résultats pour la levure sont donc difficiles à interpréter. On peut toutefois décrire à ce stade un impact avéré des lixiviats sur la phosphatase alcaline des organismes testés ici.

Les résultats obtenus avec l'activité estérase mettent en évidence une stimulation de l'activité atteignant 300 % pour une exposition de *Chlorella vulgaris* pendant 24 heures aux lixiviats. D'après les études antérieures réalisées sur cette enzyme les résultats sont en faveur d'une contamination par des composés organiques (Chouteau et al. 2005). Les levures répondent ici de la même façon que les algues. L'activité estérase est également fortement impactée après exposition aux lixiviats.

L'exposition des organismes à des lixiviats dilués 2X et 10X mettent en évidence un effet dose réponse (Tableau XXXV). Les lixiviats semblent donc avoir un impact sur le compartiment des producteurs primaires et des décomposeurs pour ces dilutions. Il serait intéressant de rechercher la dilution qui ne produit plus d'effet, ce qui pourrait contribuer à alimenter un scénario de prévision des risques relatif à un point de rejet dans le milieu naturel.

Tableau XXXV : Effet de la dilution du lixiviat sur les activités phosphatase et estérase de *Chlorella vulgaris*, *Chlamydomonas reinhardtii* et *Saccharomyces cerevisiae* Les résultats sont exprimés en pourcentage d'activité résiduelle

	AR phosphatase (%)			AR Estérase (%)		
	CV	CR	SC	CV	CR	SC
D1	55	65	220	150	180	210
D2	70	80	180	130	140	180
D10	80	78	120	140	98	105

## I- 2- Dosage des éléments métalliques dans les échantillons de diffusion

Le dosage des éléments métalliques dans les échantillons de diffusion a été réalisé pour les expérimentations conduites 1 mois, 2 mois, 3 mois et 5 mois.

Le Tableau XXXVI exprime les concentrations obtenues sur les échantillons bruts après filtration et après minéralisation. Certains éléments peuvent être présents à l'état de trace ( $<\mu\text{g/L}$ ) et ne sont pas détectés (ND) ici dans les conditions de dosage.

Les résultats semblent à première vue incohérents pour certains éléments comme pour le plomb qui n'est pas détecté dans les lixiviats mais cependant présent dans les échantillons de diffusion ; ceci peut s'expliquer par la charge particulaire très importante des lixiviats. Les métaux d'adsorbent généralement sur la fraction particulaire et ont pu ici être éliminés lors de

l'étape de filtration qui suit systématiquement l'étape de minéralisation. Les analyses pour le plomb ont été répliquées 2 fois et donnent dans les 2 cas ce résultat.

Le fait marquant ici est la présence d'éléments métalliques dans les échantillons de diffusion ; Il semblerait donc que les membranes de PEHD ne soient pas vraiment étanches aux éléments métalliques.

Tableau XXXVI : dosage des éléments métalliques sur les échantillons bruts filtrés et minéralisés des lixiviats (LIX) et des produits de diffusion après 1, 2, 3 et 5 mois. Certains éléments ne sont pas détectés (ND)

		Pb ( $\mu\text{g. L}^{-1}$ )	Fe ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Cr ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Ni ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Cu ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Zn ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
<b>Brut</b>	LIX						
	1 mois	7,3	0,22	60,75	201	89,78	ND
	2 mois	6,0	ND	2,57	384	52,96	ND
	3 mois	11,60	0,90	37,70	1230	578	0,40
	5 mois	4,72	ND	2,64	1557	145	ND
<b>Minéralisé</b>	LIX	ND	1.34		67,17	6,46	ND
	1 mois	6.68	0.32	59,30	207	82,16	0,12
	2 mois	5,5	ND	2,04	347	45,78	ND
	3 mois	9,49	0,27	40,53	974	692	0,47
	5 mois	4,48	ND	1,88	1600	168	0,13

### I- 3- Mesure des activités enzymatiques des algues et levures après exposition aux produits de diffusion

Les activités phosphatase alcaline (APA) et estérase (AE) sont mesurées après 2H00, 24H00 et 48H00 d'exposition aux lixiviats. L'exposition à 2 heures n'est pas toujours suffisante pour obtenir un effet, les résultats de l'exposition à 48 heures sont quelquefois difficiles à interpréter car on peut observer dans ce cas une superposition d'effets (mécanisme de défense et effets inhibiteurs). Nous choisissons donc de présenter ici les résultats à 24 heures qui semblent pertinents pour donner de premières conclusions quant aux effets induits sur les organismes testés. La Figure 102 présente une synthèse de l'ensemble des tests réalisés sur algues et levures. Elle met en évidence une inhibition de l'activité phosphatase chez les algues compatibles avec la présence d'ions de métaux lourds dans les échantillons. L'activité estérase est par contre stimulée chez les algues ce qui pourrait être en faveur de la présence de composés organiques. Les levures présentent une activation des deux enzymes. Dans tous les cas il n'apparaît aucune évolution corrélée au temps de diffusion.

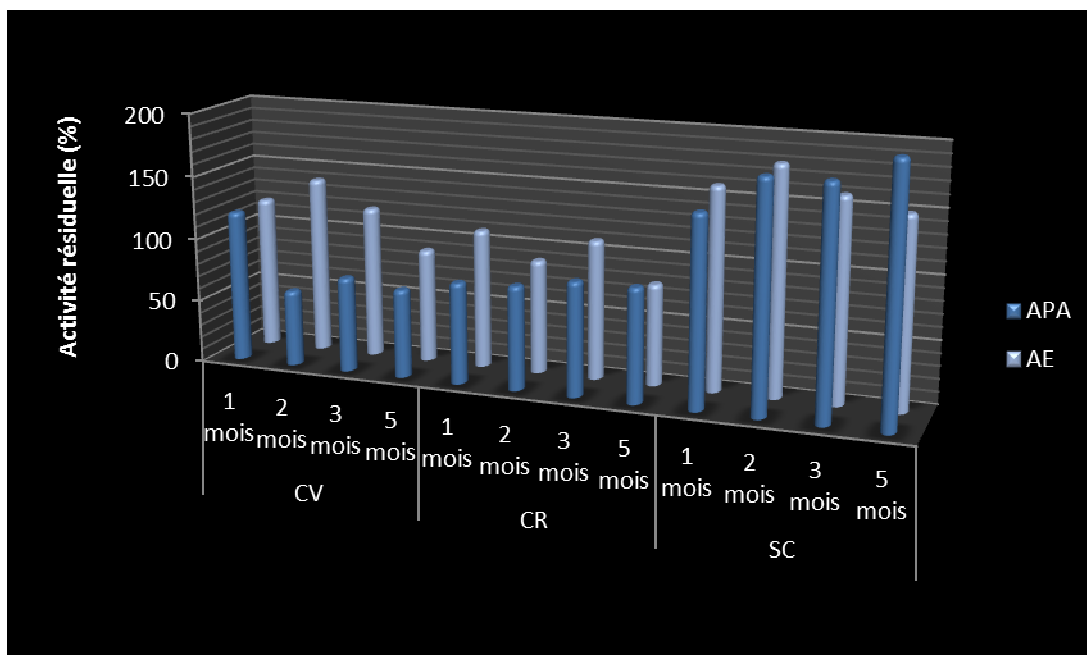


Figure 102 : activités phosphatase alcaline (APA) et estérase (AE) résiduelles de *Chlorella vulgaris* (CV), *Chlamydomonas reinhardtii* (CR) et *Saccharomyces cerevisiae* (SC) préalablement exposées aux échantillons de diffusion à 1 mois, 2 mois, 3 mois et 5 mois.

#### I- 4- Essais d'inhibition de croissance algale

Ces tests ont été réalisés sur *Chlorella vulgaris* uniquement (Tableau XXXVII). Le lixiviat inhibe fortement la croissance, la CE 50 étant obtenue avec une concentration de 10% dans l'essai. Les différents échantillons de diffusion inhibent la croissance à un pourcentage de l'ordre de 50% lorsqu'ils sont introduits à 90% dans l'essai. Par contre la croissance est activée pour les dilutions supérieures à 50%. Il est donc possible que certains constituants de ces échantillons présentent un caractère toxique pour l'algue à la concentration présente dans l'essai et qu'après dilution ce soit certains nutriments qui deviennent activateur. On peut craindre dans ce cas une eutrophisation accélérée des écosystèmes récepteurs. Ce résultat est également à rapprocher au nombre probablement important de composés en présence dans les échantillons.

Tableau XXXVII : croissance de *Chlorella vulgaris* dans un milieu nutritionnel en présence de lixiviats ou d'échantillons de diffusion à différentes dilutions ; Les résultats expriment le pourcentage du dénombrement algal par rapport à celui d'un témoin.

Dilution (%)	Lixiviat	Diffusion 1 mois	Diffusion 2 mois	Diffusion 3 mois	Diffusion 5 mois
90	0	50	48	65	52
70	0	75	60	83	58
50	0	95	92	85	75
30	0	120	130	103	103
10	52	153	160	128	110

#### I- 5- Conclusions

Ces premiers résultats mettent en évidence un impact des lixiviats et des produits de diffusion sur les compartiments des producteurs et des consommateurs. Les résultats obtenus sur les éléments métalliques semblent laisser apparaître une diffusion de ces éléments à travers la géomembrane. Les bioessais (activités enzymatiques et croissance) témoignent d'une atteinte du métabolisme des 2 espèces d'algues unicellulaires utilisées ainsi que des

levures. Même si des analyses complémentaires apparaissent indispensables pour établir un scénario d'évaluation des risques, il est impossible à ce jour de garantir le non impact des produits de diffusion pour l'environnement. Une modélisation des écoulements et de leur dilution dans le milieu récepteur pourrait permettre de prédire plus précisément les effets.

## **II- Impacts écotoxicologiques, sanitaires et sociétaux du vieillissement des barrières d'étanchéité utilisées dans les ISDND**

### **II- 1- Aspects socioéconomiques (dont impacts sanitaires)**

#### **II- 1- 1- Introduction : pourquoi s'intéresser aux aspects sociétaux (perception des risques, valorisation économique des impacts environnementaux et sanitaires) ?**

Pourquoi s'intéresser aux aspects sociétaux d'un sujet a priori assez technique au vu des chapitres précédents ?

D'une part des travaux en sociologie et économie du risque ont montré depuis les années 1980 que l'appréhension des risques par les experts (approche probabiliste par exemple) pouvait parfois sensiblement différer de celle des non experts (Chevassus-au-Louis, 2007) : les risques objectifs (statistiques) de conduire une moto ou de fumer n'ont pas fait disparaître motocyclistes et fumeurs, les risques d'accident d'avion n'ont pas fait disparaître les appréhensions liées à ce type de transport (allant jusque l'absence délibérée de sièges numérotés 13), le coût (nécessairement) statistiquement défavorable aux joueurs des jeux de hasard n'a pas fait disparaître la demande, etc.

En effet, les installations de stockage représentent l'archétype des installations semi-désirables : désirables par les bénéfices diffus qu'elles procurent aux producteurs de déchets (à savoir l'élimination de ces derniers), mais surtout indésirables par les coûts concentrés qu'elles induisent à leurs riverains qui, réagissant à cette concentration de coûts, font l'objet d'un qualificatif célèbre mais discutable, le « syndrome NIMBY ». Les risques perçus engendrés par une ISDND étant de ce fait collectifs et involontaires, on peut facilement se trouver dans la situation où la perception commune des risques peut différer de l'évaluation des experts. De plus, concernant le vieillissement des géosynthétiques et ses conséquences potentiellement associées (la pollution des nappes), le risque est peu familier contrairement par exemple aux nuisances olfactives et routières classiquement citées pour les ISDND. Le terme risque est même critiquable dans la mesure où certains scientifiques considèrent l'approche probabiliste inappropriée (Guyonnet et al., 2012), ouvrant la voie à une aversion non plus au risque mais aux simples possibilités, voire ambiguïtés, légitimant ainsi l'invocation du principe de précaution.

Tous les ingrédients sont donc réunis pour une appréhension du vieillissement des géosynthétiques qui puisse différer entre experts et profanes. Ainsi, quelle que soit l'approche adoptée en termes de rationalité des politiques publiques (technocratique/top-down ou démocratique/bottom-up), toute décision relative aux réglementations ou incitations concernant les dispositifs d'étanchéité des ISDND se devra d'intégrer, ne serait-ce que pour une raison instrumentale d'une meilleure efficacité, ce phénomène qu'il s'agit donc de mieux connaître.

D'autre part, la qualité de l'eau souterraine est une composante environnementale majeure de nos sociétés, et dans maintes régions même un "capital naturel critique" (capital naturel support de vie difficilement substituable : on peut certes consommer de l'eau uniquement importée et embouteillée comme dans certaines îles, mais un tel mode de consommation est-il soutenable ?). Elle a fait l'objet durant les deux dernières décennies d'une mesure de son importance sociale *via* des évaluations économiques de sa valeur de préservation (CGDD,

2009). Or, les dispositifs d'étanchéité par géosynthétiques n'ont finalement d'autre but que de préserver cette valeur. Les bénéfices sociétaux associés aux dispositifs d'étanchéité par géosynthétiques, qu'il s'agit de confronter à leur coût de fabrication et mise en œuvre afin de justifier leur emploi et les réglementations afférentes, dépendent donc directement de cette valeur.

Les ISDND étant des installations semi-désirables (Méry et al, 2009; Mtibaa et Méry, 2009), tout argument susceptible de retarder ou empêcher un projet d'implantation ou d'extension peut être exploité, une étude de l'ADEME (2013) l'ayant récemment confirmé à partir de l'analyse des controverses de 10 projets. Les enjeux ne sont donc pas seulement d'avoir une bonne connaissance des phénomènes matériels du vieillissement des dispositifs d'étanchéité, mais aussi des représentations sociales associées afin d'avoir les informations pertinentes pour une "bonne gouvernance" du stockage des déchets.

Enfin, les performances de ces dispositifs étant susceptibles de décroître dans le temps suivant des lois que les chapitres précédents ont contribué à déterminer concernant le vieillissement des géosynthétiques, il s'agit d'anticiper et intégrer ce problème dans les évaluations économiques, tel que cela a par exemple été tenté au chapitre précédent.

## **II- 2- Perception des risques liés au vieillissement des géosynthétiques**

### **II- 2- 1- Aspects méthodologiques**

Pour identifier et analyser la perception des risques liés au vieillissement des géosynthétiques, un relevé *via* internet des commentaires de diverses associations de défense de l'environnement (en particulier celles spécialisées thématiquement en gestion des déchets et celles plus locales luttant contre des ISDND existantes ou en projet) sur les dispositifs d'étanchéité a été réalisé. Les résultats sont présentés ci-après, le détail des références figurant en Annexe 1.

Les risques traités étant particulièrement cadrés techniquement (le présent projet ne s'intéresse pas aux risques liés aux déchets non dangereux en général, ou aux décharges en général, seulement aux géosynthétiques en ISDND et plus précisément encore à leur seul vieillissement), il était clair que les relevés de sites associatifs devaient être plus larges pour obtenir des données représentatives. On ne s'est ainsi pas limité au seul vieillissement des géosynthétiques sous un angle technique qui aurait nécessité par exemple de préciser la nature du phénomène de vieillissement. Sur les craintes liées à la durabilité des dispositifs étanchéités ont donc été inclus les discours associatifs relatifs aux géosynthétiques en général et aux conséquences potentielles du vieillissement, à savoir la pollution des nappes qui, elle, est très souvent mentionnée.

### **II- 2- 2- Résultats**

Avant de présenter le cas français, il faut citer les écrits de G. Fred Lee, fondateur d'un bureau d'études aux services d'opposants aux projets d'ISDND (<http://www.gfredlee.com/>), certes ayant été qualifié de « pas sérieux » (communication personnelle d'un expert nord-américain en géosynthétiques), mais qui pointe régulièrement la question du lien temporel entre dangerosité des déchets et durée de vie des barrières géosynthétiques. Ses commentaires les plus pertinents pour le présent travail sont repris en annexe X.

Concernant les discours associatifs français, il faut d'emblée signaler que les différents (et souvent nombreux et variés) arguments contre le principe du stockage ou contre la localisation d'une ISDND particulière peuvent difficilement être hiérarchisés, même si leur ordre de présentation ou leur mise en valeur graphique peuvent différer. Par contre le risque de pollution de nappe, que ce soit *via* une localisation jugée mal choisie (contexte géologique) ou *via* des questionnements sur la performance actuelle et future des dispositifs d'étanchéité (les géomembranes sont souvent mises en cause) est systématiquement évoqué. Certaines

associations ont visiblement analysé la littérature scientifique sur les fuites de lixiviat (qui est plutôt prolixes sur les fuites actuelles puisque les fuites futures potentielles sont par définition inaccessibles à la mesure in situ) tandis que d'autres ont visiblement repris des arguments d'associations plus anciennes ou plus spécialisées thématiquement (telles le CNIID). Sont repris textuellement en annexe les discours associatifs les plus pertinents pour le vieillissement des géosynthétiques, avec les références internet correspondantes.

### **II- 2- 3- Interprétation**

Si les craintes associatives liées à la pollution des nappes et captages est systématiquement exprimée, les causes spécifiques aux dispositifs d'étanchéité se retrouvent dans un quart d'entre elles (dont beaucoup concernent les dégradations liées aux incendies internes ou aux sollicitations mécaniques d'exploitation), et un quart de ces dernières citent explicitement des craintes quant au vieillissement (l'auteur remercie Marta Mathias d'avoir facilité l'analyse d'une base de données issue d'un autre projet de recherche, auquel l'auteur participe et qui est financé par le programme Déchets et société de l'ADEME).

Deux expériences personnelles de l'auteur du présent chapitre peuvent également être rapportées et permettre de contextualiser et actualiser ce constat, à savoir un exposé fait en 2008 sur les externalités du stockage à un panel associatif représentatif au niveau national, où la durabilité des géomembranes a été explicitement questionnée par l'assistance, traduisant une forte perception des risques que la relative minceur (par définition même) des géosynthétiques pouvait évidemment justifier, le témoignage en 2010 d'un commentaire-enquêteur citant comme seul argument de fond pour donner un avis défavorable lors d'une enquête publique (certes sous une pression sociale locale considérable constatée de visu) concernant un projet d'ISDND les incertitudes liées à la durabilité des géomembranes. Cet argument a été repris par écrit dans sa conclusion reproduite ci-dessous, le principe de précaution étant explicitement (et classiquement) invoqué :

**La contamination de la nappe phréatique peut avoir trois origines :**

- Une faiblesse du sol de fondation qui doit être capable de supporter une hauteur de remblai de 20 mètres sans présenter de tassements différentiels risquant de compromettre les installations de récupération des lixiviats.
- Une rupture des barrières de sécurité (géomembrane et argile) due à un accident lors de la construction ou par les effets de la vétusté dans le temps.
- Une pollution liée aux anciennes gadoues.

Les conclusions de la commission d'enquête laissent planer un doute quant au risque possible de pollution de la nappe. Le principe de précaution interdit d'accepter ce risque sans avoir mis en œuvre toutes les dispositions permettant de le prévenir ou, à tout le moins, de le limiter.

Enfin, le récent rapport de l'ADEME du projet Déchets et Société "la raison sanitaire" (2013) montre, sur la base d'une analyse lexicale et juridique de dix projets controversés, que l'argumentation relative au risque de pollution des eaux souterraines a un impact non négligeable sur la gouvernance des projets de stockage (aspects juridiques inclus). La durée de vie des géomembranes ou les incertitudes sur le devenir de certains composants des déchets (le bisphénol A étant explicitement cité par un exploitant) sont en particulier souvent mentionnés dans les registres d'enquête publique.

### **II- 2- 4- Conclusion**

Bien que les études existantes sur les coûts externes des ISDND conformes à la réglementation actuelle ne mettent guère en avant les problématiques de la pollution des nappes (coûts des fuites de lixiviat estimés à 1€.t<sup>1</sup> au plus et représentant moins de 10% des

externalités totales), l'analyse de la perception des risques par les associations de défense de l'environnement et du cadre de vie (censées représenter pour partie au moins les riverains d'ISDND) donne une toute autre image, où les craintes liées aux risques de pollution des nappes en relation avec les incertitudes sur la durabilité des dispositifs d'étanchéité sont bien présentes, et même exploitées juridiquement. Il s'ensuit des coûts de transaction susceptibles d'être élevés pour toutes les parties prenantes et donc des altérations de l'économie des projets, qu'on peut toutefois supposer anticipées de la part des porteurs de projets les plus expérimentés en la matière.

La reconnaissance davantage explicite de l'incertitude dans l'épistémologie contemporaine moderne (théories probabilistes et possibilistes de la décision) voire postmoderne (démocratie participative et forums hybrides entre experts et profanes, « impératif délibératif ») peut avoir une influence sur la façon de vulgariser les résultats scientifiques, en particulier quand ceux-ci concernent le long terme. Le projet DURAGEOS est directement concerné par cette nécessaire intégration des notions d'incertitude, voire d'ambiguïté, dans la présentation et la communication de ses résultats, qui dépasse la seule question technique d'un calcul métrologique d'incertitudes.

Les résultats de la présente enquête sur la perception des risques pose clairement la question de la pertinence des études déjà réalisées en matière de coûts externes du stockage (les valeurs proposées dans la littérature étant de l'ordre de l'euro par tonne de déchets), et de la capacité de l'analyse économique à correctement appréhender la problématique de la pollution des nappes et du vieillissement des dispositifs d'étanchéité, géosynthétiques compris. C'est l'objet des paragraphes suivants que d'approfondir cette question, en s'appuyant autant que faire se peut sur les résultats obtenus en termes de vieillissement des géosynthétiques et de modélisation des émissions.

## **II- 3- Valorisation économique des impacts environnementaux et sanitaires**

### **II- 3- 1- Introduction**

L'objectif de ce chapitre est de présenter les méthodes utilisées et les résultats obtenus en matière d'évaluation environnementale et économique à partir des résultats disponibles des résultats sur l'impact environnemental des transferts et sur la durée de vie des géosynthétiques affectant les émissions et leur distribution temporelle et du chapitre IV précédent. Après avoir présenté différentes approches économiques susceptibles d'intégrer la question du vieillissement des géosynthétiques, nous détaillons comment une évaluation environnementale et économique peut être réalisée à partir de données sur les émissions. Alors qu'une analyse coût-efficacité peut éviter la délicate monétarisation des impacts puisqu'on se contente de minimiser les coûts pour respecter un objectif qualifié physiquement et plus ou moins arbitrairement (une norme d'émission ou de concentration par exemple), une analyse coût-bénéfice est destinée à optimiser l'objectif lui-même ("optimum de pollution", compte tenu des coûts et bénéfices de toutes les parties prenantes) et nécessite de connaître le coût des dommages associés au vieillissement des géosynthétiques. Il faut alors classiquement faire des hypothèses fortes sur la valeur de l'environnement et de la santé humaine. Ces hypothèses sont présentées, puis appliquées sans prétention à généralité en l'état actuel des connaissances.

### **II- 3- 2- Approches économiques**

Toute activité humaine (comme le stockage de déchets) perturbe l'environnement (comme la qualité des eaux souterraines) et à toute perturbation de l'environnement est attachée une perturbation de bien-être. L'objet de l'économie de l'environnement est de déterminer la relation (supposée causale) entre variation de qualité environnementale et variation de bien-être. Dans notre cas, la variation de qualité environnementale sera caractérisée par l'impact sur les eaux souterraines d'une ISDND dont la barrière active aura atteint un degré de

vieillessement donné. Cela suppose donc de pouvoir lier degré de vieillissement du géosynthétique et impact sur les eaux souterraines (généralement caractérisé sous forme d'une distribution temporelle de concentrations en substances d'intérêt) d'une part, qualité des eaux souterraines et bien-être d'autre part. Cela suppose donc de pouvoir lier :

- D'une part degré de vieillissement du géosynthétique et impact sur les eaux souterraines (généralement caractérisé sous forme d'une distribution temporelle de concentrations en substances d'intérêt) ;
- D'autre part qualité des eaux souterraines et bien-être.

Les essais d'écotoxicité présentés au paragraphe I de ce chapitre V quant à eux donnent des résultats intéressants en fonction de la nature et de la concentration des polluants, mais sans aller jusqu'à des relations dose réponse explicites, y compris en termes de seuils, ce qui n'est guère étonnant au vu de la complication des expérimentations et de la complexité de la problématique. Leur interprétation économique, qui suppose la détermination implicite (méthode des choix multiples) ou explicite (méthode d'évaluation contingente) par les citoyens d'une valeur de préservation des écosystèmes (et de préférence d'un écosystème particulier), ou une détermination conséquentialiste par la méthode des voies d'exposition (analyse économique de toutes les conséquences directes et indirectes d'une modification donnée d'un écosystème, démarche déjà tentée pour le changement climatique, mais sans doute plus hasardeuse pour les écosystèmes, les lois biologiques étant plus complexes que les lois physiques), ne paraît pas envisageable actuellement.

Une première interprétation économique des résultats obtenus en termes de coûts externes sanitaires et environnementaux est présentée au paragraphe III- 3- 3.

Quant à la seconde part, elle concerne l'économie de l'environnement appliquée aux eaux souterraines, c'est-à-dire associer une variation de bien-être à la variation d'une qualité d'eau souterraine. Cela peut nécessiter un certain niveau d'information car si une valeur d'usage peut être directement issue des perceptions individuelles et traduite en bien-être par tout consommateur jugeant souverainement de ce qui est bon ou mauvais pour lui (goût d'une eau provenant d'un captage par exemple), les valeurs de non usage (satisfaction à la simple idée qu'une eau souterraine, pas forcément proche géographiquement ou pas forcément utilisée présentement, soit ou restera dans le futur de bonne qualité, ne serait-ce que pour la seule "santé des écosystèmes") ainsi que l'évaluation individuelle de risques non nécessairement perceptibles (comme le risque sanitaire traité au paragraphe suivant) peuvent dépendre d'une information qui soit compréhensible et interprétable de la part du citoyen. C'est ainsi que de rares études en France ont cherché à évaluer un consentement à payer local pour restaurer des eaux souterraines.

Le Commissariat Général au Développement Durable a proposé, dans une étude publiée en 2009, de prendre pour valeur de référence les résultats issus d'une évaluation de consentement à payer concernant les nappes de la craie de l'Artois et de la vallée de la Lys, conduisant à une valeur de préservation de 23€ par m<sup>3</sup> et par an, valeur au moins moitié moindre que celle trouvée dans le seul autre terrain français étudié (nappe d'Alsace, certes plus emblématique et située dans une région plus riche (Stenger-Letheux, 1997)) et que celles trouvées à l'étranger (CGDD, 2009). La difficulté est évidemment de juger de la pertinence d'évaluations locales, concernant surtout des pollutions d'origine agricole (pesticides, nitrates) ou minière et industrielle (nappe d'Alsace), pour des pollutions d'origine ponctuelle, en l'occurrence d'ISDND, dont l'extension spatiale et donc la population concernée (du moins pour la valeur d'usage) est moindre (les panaches de pollution issus de décharges ne dépassent pas quelques km). D'autant que les données du lot 5 concernent des composés phénoliques sans doute moins familiers que pesticides et nitrates (quoique le BPA fasse



désormais parler de lui jusqu'aux plus hautes instances d'évaluation et de décision). Dans la mesure où il reste difficile de passer par une analyse monétarisée des voies d'exposition de l'environnement (dont les écosystèmes, sauf à traduire monétairement les résultats d'écotoxicologie reportés dans le paragraphe I du chapitre V), on peut considérer qu'il s'agit de la seule source actuelle d'information monétarisée traduisant l'attachement du citoyen français à la qualité des eaux souterraines.

Si l'on imagine une ISDND supposée polluer les eaux souterraines quelques km en aval, la population impactée en termes de valeur d'usage (eau potable, eau d'irrigation) sera de quelques centaines de ménages car les ISDND sont généralement éloignées de plusieurs km des grandes villes, et en moyenne de 1,5 km du centre du village le plus proche (Méry et al, 2011). La valeur agrégée sera alors de l'ordre de  $10\text{k€}\cdot\text{an}^1$ . Suivant l'horizon temporel (au moins un demi-siècle, en référence à la durée de vie d'une ISDND) et le taux d'actualisation choisis, l'intégration temporelle donnera des ordres de grandeur de 0,1M€ à 1M€, montants qui peuvent donc justifier économiquement la réalisation de barrières actives de qualité, par exemple le surcoût des certifications d'entreprises, de personnels et de produits. Quant à la population impactée en termes de valeurs de non usage, elle peut être bien plus importante (cas d'une nappe emblématique ou à la qualité d'eau exceptionnelle) et inclure alors les ménages de tout un bassin-versant hydrogéologique. Il suffit que ce dernier comprenne une grande ville pour que les montants dépassent largement le coût des barrières actives elles-mêmes, et donc justifient économiquement l'usage des meilleures technologies et compétences disponibles (donc en particulier des géosynthétiques offrant les meilleures performances, intégrées sur l'horizon temporel choisi, d'étanchéité).

### **II- 3- 3- Coût externes sanitaires et environnementaux:**

Les risques sanitaires et environnementaux ne sont pas nécessairement perçus, du moins immédiatement. Dans le cas des risques par ingestion d'eau, il faut distinguer les risques aigus immédiatement perceptibles, fort improbables concernant les ISDND conformes à la réglementation actuelle (voir par exemple INVS, 2004), des risques chroniques dont les effets peuvent ne se faire sentir que plusieurs années plus tard. C'est la problématique désormais classique des faibles doses et des effets adverses sans seuil, qui a en particulier déjà été appliquée sous forme monétarisée à la pollution aérienne de l'incinération (Rabl et al, 2008).

La démarche d'évaluation des risques sanitaires consiste à quantifier la chaîne de cause à effet entre la source de pollution (la fuite de lixiviat) et les dommages sanitaires de la cible (le consommateur d'eau polluée par la fuite de lixiviat). Elle passe donc par la modélisation des transferts (obtention de concentrations et de leur distribution temporelle dans la nappe) : on exploitera ici les résultats sans tenir compte de possibles dilutions ultérieures fortement dépendantes de contextes locaux (distance aux puits et captages). la caractérisation de l'exposition (nécessitant des hypothèses sur les modalités de consommation d'eau ingérée et la démographie locale), l'utilisation de fonctions dose-réponse exprimées par des valeurs toxicologiques de référence dont le mode d'élaboration est expliqué dans (AFSSET, 2010) et les applications aux substances d'intérêt du présent projet dans le tableau 1 ci-après, la monétarisation des dommages sanitaires engendrés (coûts de mortalité, voire morbidité, qui, compte tenu des faibles doses, ne sont a priori significatifs que pour des effets sans seuil suffisamment intégrés spatialement et temporellement)

Nous allons :

- D'une part exploiter les résultats de Sousa et al (2012) avec les données plus factuelles des évaluations des risques (Valeurs Toxicologiques de Référence), pour, lesquelles nous distinguerons effets avec seuil et effets sans seuil, puis monétariserons l'éventuel risque associé de mortalité, en supposant que le résultat soit indifférent à la distribution temporelle de la mortalité (taux d'actualisation nul) ;

- D'autre part exploiter les résultats du chapitre IV, qui présente deux intérêts : les horizons et distributions temporels se prêtent bien à une prise en compte de l'actualisation et le vieillissement des dispositifs d'ingénierie environnementale ayant été explicitement simulé, il est possible de mettre en évidence son influence sur les résultats, et donc d'évaluer l'impact environnemental spécifique du vieillissement des géosynthétiques.

### *II- 3- 3- 1- Exemple d'évaluation du risque de mortalité à partir des résultats de Sousa et al (2012)*

La comparaison des ordres de grandeur des concentrations maximales trouvées par Sousa et al (2012) pour le cas sans sorption en BPA ( $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) et PCP ( $0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), avec une plus forte dépendance aux conditions de mise en œuvre : ratio de 10 entre les meilleures et les pires conditions de mise en œuvre) avec les normes sanitaires et environnementales regroupées dans le Tableau XXXVIII montre que ces dernières sont toutes respectées, avec parfois une marge de sécurité assez faible (concentration en eau de surface du BPA, PCP avec les pires conditions de mise en œuvre). Il y aurait donc un fort intérêt à mieux connaître la distribution des concentrations dans les lixiviats réels afin de contraindre davantage les paramètres d'entrée de la modélisation des transferts : dans la littérature, les écarts relatifs entre concentrations minimales et maximales mesurées dans les lixiviats réels sont souvent de plusieurs ordres de grandeurs, ce qui influe évidemment sur la variabilité et la crédibilité des résultats de sortie. Toutefois, cette première analyse reste assez superficielle car une norme n'est qu'un compromis provisoire résultant des rapports de force scientifiques (état actuel des connaissances avec une maîtrise plus ou moins grande des incertitudes épistémiques et stochastiques associées), économiques et politiques du moment.

La distribution temporelle des concentrations en BPA (

Figure 103) et PCP (Figure 104) dans la nappe s'avère bien plus dépendante de l'hypothèse de sorption de la barrière minérale que des conditions de contact (quasiment sans effet pour le BPA, du fait d'une plus forte influence relative de la diffusion) : le pic de concentration de  $6,5 \cdot 10^{-4} \mu\text{g.L}^{-1}$  apparaît vers 40 000 ans avec sorption tandis que le pic de concentration de  $9,6 \cdot 10^{-2} \mu\text{g.L}^{-1}$  apparaît vers 300 ans ! S'il faut bien sûr prendre ces chiffres pour de simples ordres de grandeur au vu des évidentes incertitudes associées, il n'en demeure pas moins qu'ils donnent une idée de l'influence de cette hypothèse, et que l'on serait en droit de comparer une pollution relativement précoce (apparaissant dès un siècle) et forte s'étendant sur plusieurs siècles, avec une pollution relativement tardive (apparaissant après plusieurs millénaires) et faible s'étendant sur plusieurs dizaines de millénaires. En l'absence de données spécifiques sur la barrière minérale, que l'on cherche ou non à actualiser les dommages futurs (que signifierait d'ailleurs une actualisation à 40 000 ans, mise en équivalence de périodes suffisamment éloignées temporellement pour voir une couverture d'ISDND disparaître par érosion, le climat et l'espèce humaine changer sensiblement, toutes hypothèses testées seulement dans le cas du stockages de déchets radioactifs à vie longue ?), la période correspondant à la partie fortement croissante des courbes de concentration/temps dans le cas sans sorption semble la plus crédible à explorer quantitativement. Nous considérerons donc une concentration de  $0,1 \mu\text{g/L}$  pour le BPA et de  $0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour le PCP, puis nous reprendrons les résultats obtenus sans hypothèse de sorption présentés au chapitre V, mais concernant davantage de composés phénoliques et, surtout, permettant d'isoler l'effet spécifique du vieillissement des dispositifs d'ingénierie environnementale (dont les dispositifs d'étanchéité par géosynthétiques).

#### - Effets avec seuil

Supposons un adulte de 70 kg ingérant deux litres d'eau ainsi polluée par jour : il ingère  $0,2 \mu\text{g}$  de BPA par jour, ce qui est nettement inférieur au seuil de  $70\text{kg} \cdot 50\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} = 3500\mu\text{g}$ . Il

ingère aussi 0,02 µg de PCP par jour, ce qui est aussi inférieur au seuil de  $70 \text{ kg} \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} = 70 \text{ µg}$ . On voit donc que pour les effets avec seuil, les normes sont largement respectées.

- Effets sans seuil

Seul le PCP est concerné : le ratio effet sur dose (excès de risque unitaire) vaut  $0,12 \text{ (mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1})^{-1}$ , soit pour un adulte de 70 kg,  $0,017 \text{ (mg} \cdot \text{j}^{-1})^{-1}$ . L'effet (excès de risque) de donc de  $0,02 \text{ µg} \cdot \text{j}^{-1} \cdot 0,017 \text{ (mg} \cdot \text{j}^{-1})^{-1} = 3,4 \cdot 10^{-6}$

Dit autrement, il faut une population de 300 000 d'individus dans un rayon de quelques km (ce qui suppose la présence d'une grande ville au sein du bassin-versant impacté) pour observer statistiquement le développement d'un effet sans seuil (cancer par exemple). Si nous nous mettons dans le cas le plus défavorable d'un cancer létal, le coût du traitement pour retarder l'issue fatale est négligeable devant le coût statistique de la vie humaine, de l'ordre du million d'euros en Europe, et que nous prendrons égal à 3 M€ (valeur haute des fourchettes usuelles) au vu du caractère involontaire du risque. On arrive donc à un coût externe sanitaire espéré de 10 € par habitant impacté, soit 10k € si l'eau polluée n'est consommée que localement autour de l'ISDND (impact sur un millier d'habitants), et 1M€ si l'eau polluée est consommée par une grande ville de 100 000 habitants. Nous considérons que le cas d'une métropole régionale (1 million d'habitants) est difficilement compatible avec l'hypothèse de non dilution aval, le volume d'eau alors nécessaire impliquant un grand aquifère avec plusieurs captages.

Tous les calculs effectués ici sont linéaires, ce qui est critiquable au vu de l'évolution des connaissances sur les risques sanitaires : ce n'est pas que la dose qui fait le poison, mais aussi la période. Ceci est parfois pris en compte concernant la partie infantile (de 0 à 6 ans) des 70 années communément considérés d'un individu, mais reste le cas des femmes enceintes et des éventuelles conséquences générationnelles associées.

Tableau XXXVIII: Caractérisation sanitaire des substances d'intérêt étudiées dans le chapitre V

Substance	Concentration eau de surface	PNEC	VTR sans seuil (cancérogène)	VTR avec seuil VTR (FS)	Potabilité F/UE	Potabilité OMS
2,4 DCP	0,6µg L <sup>-1</sup>	21 µg.L <sup>-1</sup>	Néant	3.10 <sup>-3</sup> mg.kg <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> (100)	0,1µg L <sup>-1</sup> (1) 0,5µg L <sup>-1</sup> (tot.)	néant
2,4,6 TCP	< 10mg L <sup>-1</sup>	0,41µg L <sup>-1</sup>	1,1.10 <sup>-2</sup> (mg.kg <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> ) (100) 3,1.10 <sup>-7</sup> (µg/L) <sup>-1</sup>	3.10 <sup>-3</sup> mg.kg <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> (100) 4,2.10 <sup>-2</sup> mg.kg <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> (100)	0,1µg L <sup>-1</sup> (1) 0,5µg L <sup>-1</sup> (tot.)	2000 µg L <sup>-1</sup> à 10 <sup>-4</sup> 200µg L <sup>-1</sup> à 10 <sup>-5</sup> 20µg L <sup>-1</sup> à 10 <sup>-6</sup>
DCM	1µg L <sup>-1</sup>	Néant	7,5.10 <sup>-3</sup> (mg.kg <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> )	6.10 <sup>-2</sup> mg.kg <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> (100)	Néant	20µg L <sup>-1</sup>
BPA	0,1-1µg L <sup>-1</sup>	Néant	Néant	50µg.kg <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> (100)	Néant	néant
PCP	0,1-1µg L <sup>-1</sup> < 1µL <sup>-1</sup> (eau souterrai-ne)	0,35µg L <sup>-1</sup> (DCE) 5-6µg L <sup>-1</sup> (50) (INERIS)	0,12 (mg.kg <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> ) 3.10 <sup>-6</sup> (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup> mg.kg <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> (1000) 3.10 <sup>-3</sup> mg.kg <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> (3) (INERIS)	0,1µg/L (1) 0,5µg/L (tot.)	9µg L <sup>-1</sup>
CP	1,4µg L <sup>-1</sup> pêche (INERIS) 21µg/L sinon (INERIS)	2 mg L <sup>-1</sup> (USA) 2-65µg L <sup>-1</sup> (Colombie britannique)	Néant	3mg.kg <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> (100) (toxicité) 5mg.kg <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> (1000) (repr.)	10µg L <sup>-1</sup> (Allemagne) 120µg L <sup>-1</sup> (USA)	17,5µg L <sup>-1</sup> (calcul INERIS)
TeCP	fiches	INERIS	Non renseigné	Non renseigné	Non renseigné	Non renseigné
P-Crésol	néant	0,1mg L <sup>-1</sup>	Non renseigné	Non renseigné	Non renseigné	Non renseigné
O-Crésol	néant	0,012mg L <sup>-1</sup>	Non renseigné	Non renseigné	Non renseigné	Non renseigné
DMP	fiches	INERIS	Non renseigné	Non renseigné	Non renseigné	Non renseigné
Phénol	< 1µg L <sup>-1</sup>	7,7µg L <sup>-1</sup>	Néant	0,3mg.kg <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> (300)	néant	néant

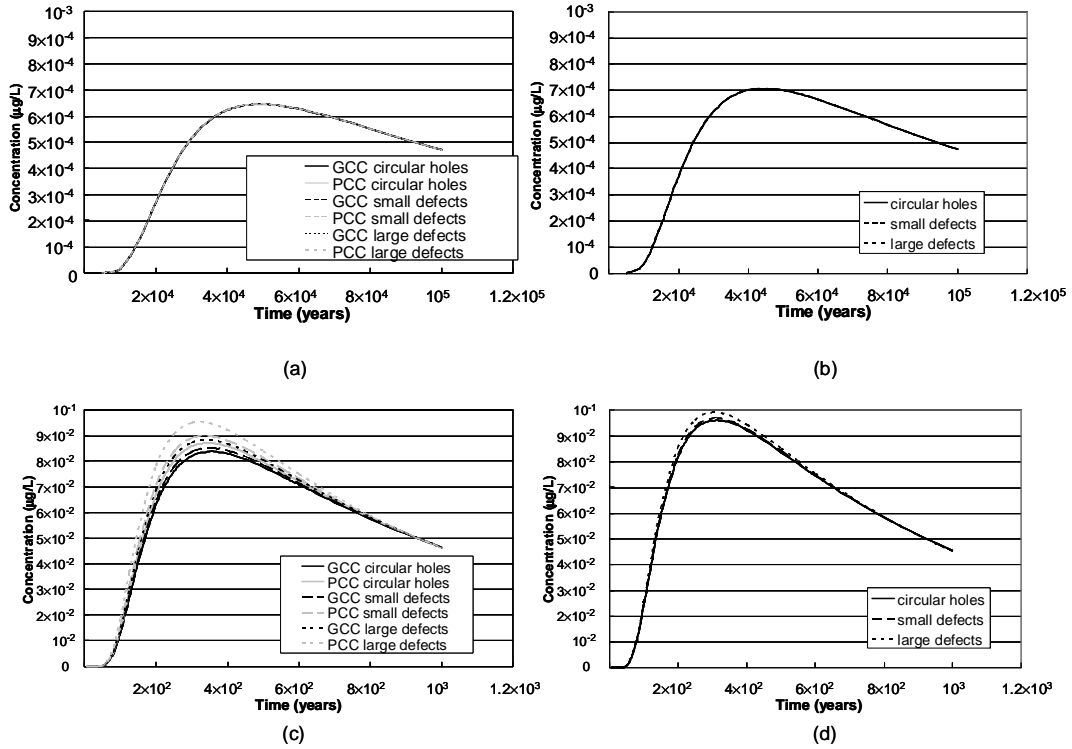


Figure 103 : Results obtained for BPA (a) for the regulatory barrier and attenuation on the soil liner; (b) for the barrier with reduced thickness and reinforcement by a GCL and attenuation on the soil liner; (c) for the regulatory barrier and no attenuation on the soil liner; and (d) for the barrier with reduced thickness and reinforcement by a GCL and no attenuation on the soil liner. GCC : good contact conditions; PCC : poor contact conditions(Sousa et al, 2012)

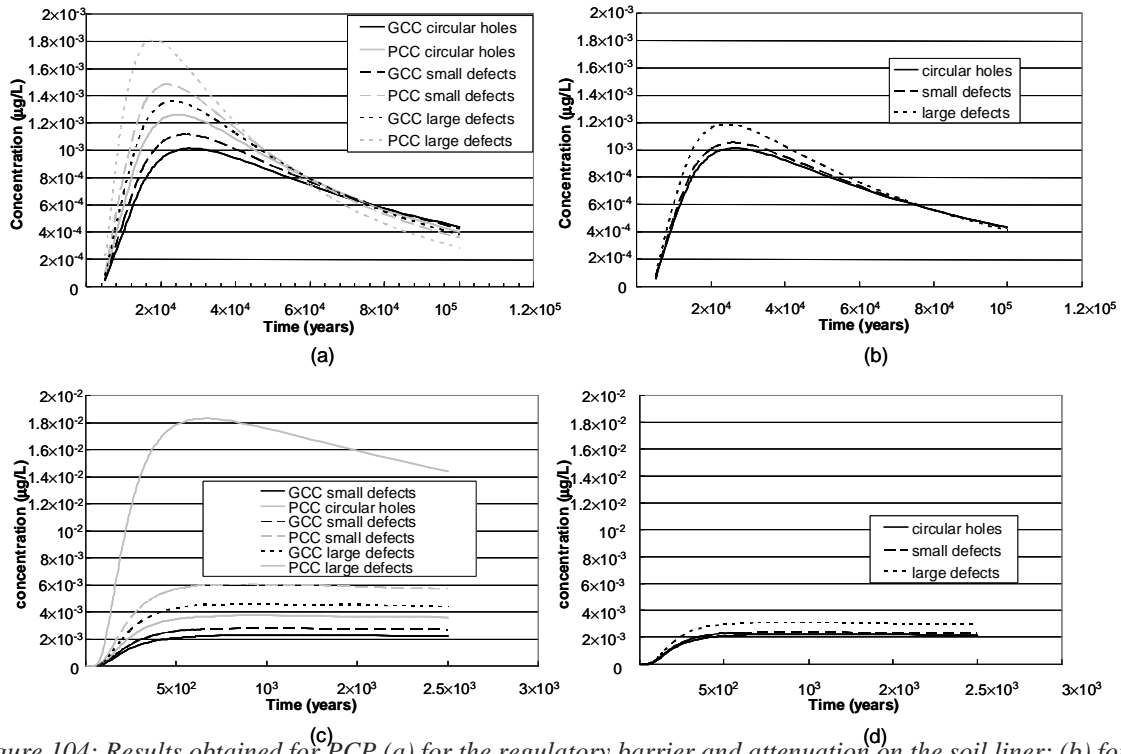


Figure 104: Results obtained for PCP (a) for the regulatory barrier and attenuation on the soil liner; (b) for the barrier with reduced thickness and reinforcement by a GCL and attenuation on the soil liner; (c) for the regulatory barrier and no attenuation on the soil liner; and (d) for the barrier with reduced thickness and reinforcement by a GCL and no attenuation on the soil liner. GCC : good contact conditions; PCC : poor contact conditions(Sousa et al, 2012)

### **II-3-4- Exemple de coût externe environnemental à partir des résultats du chapitre V.**

Nous nous proposons ici non pas de chercher à évaluer intrinsèquement un dommage sanitaire ou environnemental particulier, mais d'analyser l'impact de deux temporalités :

- La préférence sociale pour le présent, exprimée par le taux d'actualisation ;
- Le vieillissement du dispositif d'étanchéité, objet spécifique du projet DURAGEOS, sur lequel s'achèvera logiquement ce chapitre V.

La non équivalence psychologique entre un même état de satisfaction ou de désagrément à deux moments différents (les plaisirs au plus tôt, les peines au plus tard, même si cette loi psychologique hédoniste de tout individu se sachant mortel souffre quelques exceptions dans la vie sociale (garder le meilleur pour la fin au restaurant ou au spectacle, cycle de vie du revenu) et religieuse (prise en compte des plaisirs et des peines dans l'au-delà, comme dans le pari de Pascal)) conduit collectivement à un taux de préférence sociale pour le présent. Ce dernier est confronté sur les marchés financiers au taux de rendement du capital, d'où les arbitrages individuels et collectifs entre l'investissement (dont l'épargne financière) et la consommation. L'expression exponentielle de l'actualisation (inverse des intérêts composés) conduit classiquement à une grande sensibilité des calculs économiques au taux d'actualisation dès que les horizons temporels sont grands (plusieurs décennies), ainsi qu'on a pu l'illustrer dans le cas du stockage des déchets (Méry et Bayer, 2005) ou du changement climatique (Stern, 2006). Quand on observe les figures 2 à 9 du chapitre VIII, on constate soit de nombreux pics éloignés les uns des autres de quelques décennies (figures 4 à 8), soit des pics uniques mais fort éloignés dans le temps de plusieurs décennies (figures 2, 3 et 9), en fonction des hypothèses sur la nature des polluants, des défauts et du vieillissement des dispositifs d'étanchéité, et, pour ce qui nous intéresse plus particulièrement ici, le vieillissement des géosynthétiques.

D'une part, avec les procédures classiques d'actualisation pour les projets d'utilité publique (en France, taux constant de 8%/an jusqu'en 2005, puis réduit à 4%/an pour les horizons temporels inférieurs à 30 ans et décroissant après (Lebègue, 2005)), les effets sont minorés d'environ 98% sur un siècle, ce qui montre la nécessité de trouver d'autres voies plus conformes à l'équité intergénérationnelle (au fondement du développement durable, faut-il le rappeler), en particulier pour analyser les coûts externes du stockage et les effets du vieillissement des dispositifs d'étanchéité par géosynthétiques. Ce problème classique d'économie a trouvé diverses solutions, dont les justifications analytiques tiennent de la psychologie, des analyses statistiques et probabilistes, ou de l'éthique (Méry, 2005), et c'est ainsi que le Royaume-Uni dès 2003, la France dès 2005, ont adopté pour l'évaluation de leurs projets publics à horizon temporel intergénérationnel (supérieur à 30 ans) des taux décroissants dans le temps. D'autres procédures, conformes elles par construction à l'exigence d'équité intergénérationnelle, ont par ailleurs été proposées dès la fin des années 1990 (Kula, 1997; Marini et Scaramozzino, 2000; Bayer, 2003) et appliquées au stockage des déchets (Méry et Bayer, 2005) ou encore aux effets du changement climatique (Stern, 2006). Les taux constants équivalents sont alors de l'ordre de 1%, et un paramètre particulièrement influent dans le calcul s'avère alors être le taux de croissance économique (Bayer et Méry, 2009; Gollier, 2008), dont l'estimation à des échelles temporelles séculaires est peut-être plus du ressort des historiens et des prospectivistes que des économistes. Cela explique pourquoi, selon qu'il y ait croissance (par exemple  $2\% \cdot \text{an}^{-1}$ , valeur consensuelle chez les économistes tenants de la "soutenabilité faible") ou stagnation (voire décroissance, que celle-ci soit volontaire ou non), on peut arriver à des coûts externes des fuites de lixiviat de l'ordre de l'euro par tonne (comme c'est implicitement le cas aujourd'hui avec la TGAP en vigueur et une grande partie de la littérature existant sur le sujet) comme de la centaine d'euros par tonne. Il devient ainsi clair que dans le premier cas, l'évaluation économique ne pourra guère

mettre en évidence un quelconque effet du vieillissement, alors que ce sera possible dans l'autre cas.

D'autre part, selon que le taux d'actualisation est constant ou décroissant dans le temps, l'importance relative des effets de la distance temporelle absolue (depuis la fin d'exploitation) et de la distance relative (entre pics) n'est pas la même : un taux décroissant va réduire l'importance des effets entre pics (tous étant déjà éloignés dans le temps) et donc en particulier des hypothèses faites sur la durée de vie de la géomembrane. En d'autres termes, la mise en évidence en termes de coûts externes des effets de la durée de vie des géomembranes, et plus généralement de la durée de vie des dispositifs d'ingénierie (couverture, étanchéité, drainage) sera favorisée par l'emploi de taux décroissants. Or, les résultats présentés au paragraphe VIII—2- 4- 1 du chapitre II (Prédiction de la durée de fragilisation superficielle des GMB) conduisent à des durées de vie des géomembranes moindres que celles initialement proposées par Sangam et Rowe (2002), reprises dans Rowe et Brachman (2004) et exploitées dans le chapitre VIII de ce même rapport. La pertinence de procéder à une évaluation de coûts externes fondés sur des scénarii de vieillissement tels ceux présentés au chapitre IV en sort renforcée. Il est ainsi possible, à partir des figures 92 à 99 du chapitre IV, de procéder à des quantifications relatives de coûts externes suivant les procédures officielles d'actualisation à taux décroissant anglaises et françaises, ou issues de la littérature précédemment citée. Mais la comparaison des analyses présentées dans Sousa et al (2012) et dans le chapitre VIII montre que l'enjeu en matière de temporalité se situe avant tout sur l'hypothèse de sorption dans les barrières minérales (on passe d'une échelle temporelle séculaire, classique pour les ISDND, à une échelle temporelle pluri-millénaire, ordinairement plus classique pour les ISDD). Il faut donc déjà expliciter le raisonnement amont fait sur le choix d'inclure ou non cette hypothèse, ce qui peut nécessiter d'invoquer les notions d'incertitude stochastique et épistémique (Guyonnet et al, 2011), la théorie des possibilités (si on ne sait pas probabiliser la pertinence de cette hypothèse) voire le principe de précaution (Ferrari et Méry, 2008).

### **II- 3- 5- Conclusions et perspectives**

La présente analyse a présenté deux façons de monétariser les externalités liées aux fuites de lixiviats d'une ISDND.

Soit on évalue directement un consentement à payer de la population concernée, ce qui est éminemment démocratique et traduit son attachement a priori à la qualité des eaux souterraines, mais tout scientifique "dur" aura remarqué que le lien avec la réalité des dommages physiques est faible, voire nul (cas des risques non perçus).

Soit on adopte une démarche d'évaluation des risques par l'analyse des voies d'exposition, qui ne tient, elle, aucun compte de ce que pense la population concernée (qui sait par exemple qu'objectivement "fumer tue", ce qui ne l'empêche nullement de fumer) mais qui tient compte des caractéristiques des émissions et de leurs conséquences sanitaires.

Dans les deux cas, une monétarisation est possible et un exemple de calcul - qui ne saurait pour le moment être généralisé pour définir une politique publique - montre que les coûts externes sanitaires obtenus sont au moins du même ordre de grandeur que les coûts du management de la qualité de dispositifs d'étanchéité drainage d'ISDND. Ce qui milite à tout le moins pour que les critères de choix des entreprises installatrices de géosynthétiques soient mieux-disants plutôt que moins-disants.

Les résultats du chapitre VIII de ce rapport sont les premiers après Rowe et Brachman (2004) à prendre en compte explicitement le vieillissement des dispositifs d'étanchéité par géosynthétiques, et ont fourni des résultats originaux concernant les composés phénoliques (dont le BPA). Ces résultats, ainsi que ceux du paragraphe IX-1, ne permettent pas de démontrer l'absence de risque sanitaire ou environnemental. L'hypothèse retenue au niveau de la sorption par les barrières minérales influence considérablement la temporalité des phénomènes, et, actualisation oblige, leur évaluation économique. Les travaux présentés au

chapitre VI et les résultats présentés au paragraphe VI-6 montrent que les hypothèses usuelles sur les durées de vie des géomembranes pourraient s'avérer un peu optimistes. Compte tenu des enjeux actuels en termes de coûts de transaction dans les implantations d'ISDND, expliciter le choix des hypothèses influençant la temporalité des pollutions potentielles (en particulier celles dues au BPA) paraît nécessaire pour une gouvernance transparente du stockage de déchets. Si la non prise en compte de la sorption dans les barrières minérales était justifiée, le calcul économique pourrait dans ce cadre voir sa légitimité (parfois contestée) et son opérationnalité renforcée pour toutes les parties prenantes.



## Conclusion

Dans le cadre du développement durable et de la protection de l'environnement, en préconisant la mise en place d'une étanchéité composite au fond et sur les talus des casiers des installations de stockage de déchets non dangereux (ISDND), les exigences réglementaires actuelles ont permis de diminuer considérablement les risques et l'impact de ces ouvrages sur l'environnement grâce à un meilleur confinement des déchets stockés. Les géosynthétiques utilisés dans les barrières d'étanchéité (le plus souvent des géomembranes (GMB) en polyéthylène (PE) et des géosynthétiques bentonitiques (GSB)) sont voués à assurer leur fonction pendant de très longues durées. Toutefois le faible recul d'utilisation des matériaux dans les ISDND ne nous permet pas de préjuger de leur durabilité. De ce fait, la maîtrise des écotechnologies nécessite de disposer d'outils fiables de prédiction de durée de vie.

Dans ce contexte le projet DURAGEOS a démarré en décembre 2009 une recherche dont le principal objectif était de disposer d'un outil fiable de prédiction de durée de vie. Pour cela, les sept partenaires des secteurs public et privé impliqués dans le projet ont rassemblé leurs compétences pour implémenter et valider un modèle cinétique non empirique de prédiction du vieillissement des GMB qui prenne en compte simultanément les effets des attaques chimiques, bactériennes et mécaniques et un modèle de transferts de polluants. Cette démarche a nécessité la connaissance des mécanismes de vieillissements chimiques et mécaniques de ces matériaux en synergie avec l'activité des micro-organismes présents dans les lixiviats.

L'évolution d'indices de vieillissement biologiques, physico-chimiques et mécaniques de films fins (environ 200 $\mu$ m) de PE stabilisés avec des antioxydants (AO) de mise en œuvre et purs immergés pendant 500 jours dans différentes conditions (lixiviat réel en phase acidogène prélevé dans un site Veolia Propreté, lixiviats synthétiques concentrés en microorganismes, contenant un tensio-actif, de composition connue en phénols,...) a été suivie. Ainsi nous avons levé un certain nombre de verrous sur la compréhension des mécanismes de dégradation des GMB exposées à des milieux aussi complexes que les lixiviats d'ISDND.

Considérant que la première étape de vieillissement est l'extraction des stabilisants, l'étude de PE stabilisés a mis en évidence que pour les faibles durées d'essai considérées, en conditions aérobies comme anaérobies :

- Les micro-organismes présents dans le lixiviat ne sont pas impliqués dans la cinétique de perte des antioxydants (AO) de mise en œuvre ;
- La cinétique d'extraction des AO est significativement accélérée par la présence d'une quantité importante d'un tensio-actif ;
- Les coefficients de perte des AO (Irganox 1330 et Irgafos 168) d'un film de polyéthylène basse densité (PEBD), matrice de base d'une GMB utilisée dans les ISDND immergés dans le lixiviat et dans l'eau à une même température sont comparables.

En immergeant une GMB dans un lixiviat, nous avons déterminé des coefficients d'extraction des AO du même ordre de grandeur que ceux des films. Ceci nous a amené à conclure que les temps d'exposition que nous avons considérés (500 heures) étaient trop faibles pour que le phénomène de diffusion des molécules du cœur de la GMB vers la surface intervienne. L'absence de gradient de stabilisant dans l'épaisseur de la GMB démontre que dans cet intervalle de temps la perte des antioxydants est uniquement due à un phénomène d'extraction.

La deuxième étape de vieillissement des GMB commence lorsque les stabilisants ont été extraits ou consommés. L'immersion à 35°C, en conditions aérobies et anaérobies, de films de PE vierge marqués au carbone 13 n'a pas mis en évidence de biodégradation. En revanche un processus de biodégradation du polyéthylène pré-oxydé a été mis en évidence en conditions anaérobies. Ce processus est resté d'ampleur limitée puisqu'il ne semble concerner que les produits d'oxydation générés lors de la phase de préoxydation et non les chaînes de PE directement. Il a été mis en évidence que des bactéries des genres *Fastidiosipila* et *Sedimentibacter* pourraient être impliquées dans ce processus de biodégradation sans que cela ait pu être démontré formellement. Dans ces mêmes conditions d'exposition, l'absence de modification de la distribution en masse moléculaire nous a conduits à attribuer les modifications microstructurales observées à un phénomène de recuit.

En fonds de casier 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, les mécanismes de thermo-oxydation ne doivent pas être négligés. En effet, nous avons montré qu'après 30 jours d'exposition à 85°C dans un lixiviat aérobie, le PE<sub>GMB</sub> commence à s'oxyder sans toutefois que les propriétés mécaniques soient affectées. A une température de 35°C une oxydation tardive du PEBD n'est donc pas à exclure.

En se plaçant dans le cas le plus défavorable où la GMB aurait subi des dégradations par oxydation prématurée nous nous sommes intéressés aux mécanismes impliqués dans la thermo-oxydation de PE pré-oxydés immergés dans des lixiviats d'ISDND, dont la conséquence est la fragilisation de la GMB.

Une fois les films pré-oxydés nous avons déterminé que deux tiers des composés carbonyles formés sont des acides carboxyliques. Le suivi de la concentration en fonction carbonyles dans le PE a permis d'établir une cinétique d'extraction des composés carbonyles de faible taille. Parallèlement, nous avons mis en évidence une accélération de la croissance de formation d'un biofilm à la surface du PE avec l'état d'oxydation du polymère. Toutefois la présence d'un biofilm ne traduit pas nécessairement la biodégradation du PE. Le suivi de la composition isotopique du biogaz lors des incubations de PE marqué au carbone 13 oxydé montre une biodégradation limitée aux produits d'oxydation de faible taille disponibles.

Contrairement aux résultats de la littérature sur la GMB, les mesures des coefficients de perméation de films de PE<sub>GMB</sub> neufs et vieillis traduisent une augmentation de la perméation avec une augmentation de l'état d'oxydation du polymère et du taux de cristallinité. Les analyses écotoxicologiques des solutions de transfert à travers la GMB neuve ne permettent pas de garantir le non-impact des produits de diffusion pour l'environnement. Des études d'impact du rejet sur le milieu récepteur doivent être conduites pour intégrer la capacité d'absorption (dilution) du milieu récepteur.

Pour les durées de vieillissement que nous avons étudiées, les essais de traction de films de PE<sub>GMB</sub> n'ont pas mis en évidence d'influence de leur état d'oxydation sur leurs propriétés mécaniques. A l'échelle de la géomembrane, le suivi pendant deux ans des essais de relaxation dans le lixiviat a révélé un vieillissement qui se traduit par un relâchement visible des contraintes nécessaires au maintien d'une déformation imposée. Toutefois les analyses physico-chimiques réalisées sur la GMB à la fin des sollicitations chimio-mécaniques n'ont pas montré de modification chimique. Après deux ans de vieillissement chimio-mécanique dans le lixiviat, les modifications mécaniques ne peuvent donc être imputées qu'à la mise en tension continue des échantillons testés et non pas à l'immersion dans le lixiviat.

L'analyse selon une approche multi-échelle nous a conduit à déterminer un critère de fin de vie pertinent pour évaluer la durée de vie de la GMB : la masse moléculaire du polymère qui dans le cas du PE de la GMB devient critique en dessous d'une valeur de 100 kg.mol<sup>-1</sup>.

L'application de ce critère à une GMB vieillie 17 ans dans un bassin de stockage d'eau nous a permis de valider ce critère.

En utilisant les résultats des expositions en laboratoire, nous avons appliqué un modèle de prédiction de durée de vie non empirique qui tient compte de l'extraction des antioxydants de mise en œuvre puis de l'oxydation du PE pour approximer le temps de **fragilisation superficielle** d'une GMB située dans un lixiviat d'ISDND. Ce modèle nous a également permis de mettre en évidence que la durée de vie des GMB est majoritairement gouvernée par l'extraction des AO.

Par l'étude de la quantification des transferts à l'échelle de la barrière d'étanchéité, nous avons montré que sous les hypothèses de calculs adoptées et en l'absence d'adsorption sur le sol et le GSB d'une part et de prise en compte de la dilution dans la nappe réceptrice d'autre part, avec la barrière d'étanchéité actuelle mise en place en fond d'ISDND, on ne peut pas obtenir de protection permettant d'atteindre une concentration dans le milieu récepteur inférieure à 0,1 µg/L pour le bisphénol A.

En revanche, pour les autres composés phénoliques et dans certaines configurations, il est possible de rester sous le seuil. Toutefois, dans tous les cas de figure testés, la configuration avec le GSB est équivalente à la configuration réglementaire. A noter que pour les calculs effectués, aucune atténuation dans la barrière argileuse n'a été prise en compte. A noter également la forte incertitude sur les temps de demi-vie dans le déchet et le sol, et la proportion des composés phénoliques dans les déchets, en l'absence de données expérimentales.

Les transferts de matière sont la cause d'externalités réelles ou perçues pouvant créer de la conflictualité dans la gouvernance territoriale du stockage des déchets. Les résultats des travaux réalisés sur les transferts de polluants ont contribué à un meilleur cadrage et à leur quantification de ces externalités. Le volet économique du projet a permis de quantifier les externalités monétarisables liées aux transferts en fonction du vieillissement des géosynthétiques. Les résultats des essais de quantification des transferts à l'échelle de la barrière d'étanchéité et de leur écotoxicité ne permettent pas de démontrer l'absence de risques sanitaire ou environnemental.

L'hypothèse retenue au niveau de la sorption par les barrières minérales influence considérablement la temporalité des phénomènes, et leur évaluation économique. Les études du vieillissement des GMB et la prédiction de leur durée de vie que nous avons faite montrent que les hypothèses usuelles sur les durées de vie des géomembranes pourraient s'avérer un peu optimistes.

Compte tenu des enjeux actuels en termes de coûts de transaction dans les implantations d'ISDND, expliciter le choix des hypothèses influençant la temporalité des pollutions potentielles (en particulier celles dues au BPA) est apparu nécessaire pour une gouvernance transparente du stockage de déchets.

Après trois années de recherches le projet DURAGEOS a permis d'une part de lever un certain nombre de verrous quant aux mécanismes impliqués dans la dégradation des GMB en PE et à la prédiction de leur durabilité, et d'autre part de mieux évaluer la quantité et la toxicité des transferts de matières à travers les GMB et les GSB. Enfin, c'est en en se fondant sur les résultats expérimentaux en termes de vieillissement des géosynthétiques et de modélisation des transferts, que nous avons appréhendé la problématique de la pollution des nappes et du vieillissement des dispositifs d'étanchéité.

Au terme du projet DURAGEOS, nous faisons le bilan des avancées qui ont été faites pour répondre aux préoccupations des professionnels à travers les différents produits visés :

### ***1- Disposer d'un outil de prédiction de la durabilité des géomembranes utilisés dans les ISDND***

Par l'étude et la prise en compte simultanée des mécanismes de vieillissement chimiques, biologiques et mécaniques pour les étapes d'extraction des anti-oxydants et d'oxydation du polymère, nous avons notablement complété un modèle cinétique de prédiction de la durée de vie non empirique. En se fondant sur un critère de fin de vie (masse molaire), malgré les imprécisions du modèle, car un certain nombre de paramètres doivent encore être étudiés et introduits (gradient de diffusion des AO, gradient d'oxydation dans la GMB, apparition des premières fissures,...), nous sommes en mesure de donner une première estimation de la fragilisation superficielle d'une GMB dans un lixiviat d'ISDND.

### ***2- Disposer d'un outil d'aide à la décision du choix des géosynthétiques à mettre en place pour les alvéoles futurs***

Les recherches menées dans le cadre du projet DURAGEOS ont permis d'acquérir un certain nombre de données qui représentent aujourd'hui une base très utile pour la comparaison avec les résultats qui pourront être obtenus pour d'autres géomembranes (PE, PP, PEHD avec un cœur en EVOH, bitume) dans le cadre de futures recherches. Il sera alors possible de donner une première direction dans l'aide au choix des matériaux.

### ***3- Disposer d'un outil de prédiction des transferts de matière au travers des structures pour différentes échéances temporelles***

Les données obtenues dans la quantification des transferts à l'échelle de la barrière d'étanchéité ont permis d'alimenter le modèle de diffusion des polluants.

### ***4- Disposer d'un moyen d'évaluation des impacts potentiels des flux de matière sur la santé des écosystèmes récepteurs***

Les travaux d'écotoxicité qui ont été menés sur les solutions de transfert à travers une GMB en PEHD représentent une avancée notable dans la possibilité d'évaluer les impacts des flux de matière (polluants organiques et métaux) sur la santé des écosystèmes récepteurs.

### ***5- Evaluation des impacts économiques et sociétaux des transferts de polluants dans l'environnement***

Le présent projet a été une occasion de faire le point sur la perception citoyenne et associative de la problématique du vieillissement des géosynthétiques en ISDND. Les inquiétudes existent et sont parfois relayées par les commissaires-enquêteurs lors des enquêtes publiques, une étude de l'ADEME portant sur l'analyse lexicale de registres sur dix sites l'ayant récemment confirmé.

Or, cette perception se traduit peu dans les évaluations économiques (coûts externes des fuites de lixiviat souvent de l'ordre de 1€<sup>t</sup> au plus), alors que par ailleurs, le CGDD propose des valeurs de préservation de l'eau souterraine non négligeables. Préservation qui est, faut-il le rappeler, au fondement de la réglementation sur les dispositifs d'étanchéité (et donc implicitement sur leur durabilité) des ISDND.

On a pu montrer que, sur la base de relations dose-réponse existantes et de la valeur de la vie statistique, il était possible de monétariser (de façon non nécessairement exhaustive) un impact sanitaire, comme cela a déjà été fait pour l'incinération. L'ordre de grandeur obtenu justifie l'usage des meilleures techniques disponibles d'étanchéité, et donc le choix de prestataires mieux-disants plutôt que moins-disants.

Outre le manque de données (relations dose-réponse, hypothèses sur la physique des transferts et la dégradation des phénols), il n'a pas été tenu compte d'éventuels effets d'irréversibilité qui sont pourtant à intégrer en gestion des eaux souterraines et du stockage des déchets. Si le principe de prévention (analyse monétarisée probabiliste, voire possibiliste,

des risques) est ainsi plus ou moins applicable, il semble encore prématuré d'en faire un outil susceptible de déterminer, par exemple, une valeur incontestable et donc tutélaire de TGAP. Au vu des incertitudes stochastiques et épistémiques restantes, il ne semble pas absurde de l'encadrer par un principe plus large de précaution qu'il s'agirait alors de formuler en termes économiques.

## Références bibliographiques

- ADEME (2013) "La raison sanitaire", Rapport final de recherche, programme Déchets et Société
- ADEME (1995). *Etude bibliographique des rejets des différentes techniques de traitement des résidus urbains, Etude INSAVALOR POLDEN pour le compte de l'Ademe*, 262p.
- AFNOR - Norme EN ISO 13438 (2005), *Géotextiles et produits apparentés - Méthode de détermination de la résistance à l'oxydation à pression d'oxygène élevée*, 18p.
- AFNOR - Projet de Norme ISO 11357-6:2008 (2008) *Plastiques - Analyse calorimétrique différentielle (DSC)Partie 1 : principes généraux*, 88 p.
- AFNOR (2005) norme NF EN ISO 13-438 *Géotextiles et produits apparentés - Méthode de détermination de la résistance à l'oxydation* (afnor, 01-07-2005), 19p.
- AFNOR, (2008) NF P 84-705. *Geosynthetic barriers - Determination of the swelling, flow and permeability characteristics of geosynthetic clay liners (GCL) using an oedopermeameter - Characterisation test and performance test*, Association Française de Normalisation, Paris, France, 21p.
- AFSSET (2010) *Valeurs toxicologiques de référence (VTR) – guide d'élaboration de VTR*, 100p.
- 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
- Alberte Araujo M., Cunha A.M., Mota M. (2004), *Enzymatic degradation of starch-based Thermoplastic compounds used in prothese s: identification of the degradation products in solution*, *Biomaterials* ; vol.25, 2687-2693.
- Albertsson A. C., Andersson S.O., Karlsson S. (1987), *The mechanism of biodegradation of polyethylene*, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 15, 73-87.
- Albertsson A.C., Karlsson S. (1990), *The influence of biotic and abiotic environments on the degradation of polyethylene*, *Progress in Polymer Science* ; vol.15, 177-192.
- Albertsson A.C, Barenstedt C., Karlsson S. (1993), *Abiotic degradation products from enhance environmentally degradable polyethylene* , *Acta Polymerica* ; vol. 45, 97-103
- Albertsson A. C., Barenstedt ., Karlsson S., Lindberg T (1995), *Degradation product pattern and morphology changes as means to differentiate abiotically and biotically aged degradable polyethylene*, *Polymer*, Vol 36 (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, 187-195.
- Alther, G., Evans, J., Fang, H., Witmer, K., (1985). Influence of inorganic permeants upon the permeability of bentonite. Hydraulic barriers in soil and rock, ASTM STP 874, West Conshohocken, 64-73.
- 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
- 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.
- Arkatkar A., Arutchelvi J., Bhaduri S., Uppara P.V., Doble M. (2009), *Degradation of unpretreated and thermally pretreated polypropylene by soil consortia*, *International Biodeterioration and Biodegradation*, vol.63, 106-111.
- Ashmawy, A. K., Darwish, E. H., Sotelo, N., Muhammad, N., 2002. Hydraulic performance of untreated and polymer-treated bentonite in inorganic landfill leachates. *Clays and Clay Minerals* 50(5), 546-552.
- ASTM (2005) Standard test ASTM D5397-99, *Standard Test Method for Evaluation of Stress Crack Resistance of Polyolefin Geomembranes Using Notched Constant Tensile Load Test*.
- Aymes-Chodur C., Betz N., Legendre B., Yagoubi N. (2006), *Structural and physico-chemical studies on modification of polypropylene and its polyphenolic antioxidant by electron beam irradiation*, *Polymer Degradation and Stability* ; vol.91, 649-662.
- Banat, F., Al-Bashir, B., Al-Asheh, S. & Hayajneh, O. (2000). *Adsorption of phenol by bentonite*. *Environmental Pollution*, 107(3): 391-398.
- 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.
- Barroso M., Pierson P., Lopes L. G. (2006), *A non destructive method for testing non flexible dual geomembraneseams using gas permeation*, *Geosynthetics international* ; Vol 13, n°1, 15-22.
- Bayer S., Méry J.(2009) Sustainability gaps in municipal solid waste management : The case of landfills, *Environment, Development and Sustainability*, 11(1), 43-69

- Belle E. (2008), *Evolution de l'impact environnemental d'une décharge d'ordures ménagères au cours du temps*, Thèse ADEME
- Benson, C.H., Wang, X., Gassner, F.W., Foo, D.C.F., 2008. Hydraulic conductivity of two geosynthetic clay liners permeated with an alumina residue leachate. *Proceedings Geoamericas*, Cancun, 2-5 March 2008, 94-101.
- 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.
- Bleiker E. , Farquhar G.J. , McBean E. (1995) – *Landfill settlement and the impact on site capacity and refuse hydraulic conductivity* – *Waste Management & Research*, Vol. 13, 533-554
- 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.
- Brachman R.W., Rowe R.K., Arnepalli D.N., Dickinson S., Islam M.Z., Sabir A.(2008), *Development of an apparatus to simulate the ageing of geomembranes under chemical exposure, elevated temperatures and applied stresses*. 1st panamerican geosynthetics conf. 2008. Cancun-Mexico.
- Brady K.C., McMahan W., Lamming G. (1994), *Thirty year ageing of plastics*, *Transport Research Laboratory*, project report 11, EA72A/BG, ISSN 0968-4093
- 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.
- Brown, K.W., Thomas, J.C., Lytton, R.L., Jayawickrama, P., Bhart, S. (1987), *Quantification of leakage rates through holes in landfill liners*, US EPA Report CR810940.
- 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, p. 229
- Celina M., Gillen K.T., Assink R.A., (2005) *Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes*, *Polymer Degradation and Stability* vol. 90, 395-404
- Centre national d'information indépendante sur les déchets (CNIID) (2001), *Les décharges d'ordures ménagères Un danger potentiel près de chez vous*, Dossier de synthèse (site internet : <http://www.decharge34.com/pages/page31f.html>, 2009).
- Chevassus-au-Louis B. (2007) *L'analyse des risques : l'expert, le décideur et le citoyen*, Quae, 96 p.
- CGDD (2009) *Restaurer les eaux souterraines : quels coûts ? quels avantages ? Cas de la nappe de la craie de l'artois et de la vallée de la Lys*, *Etudes et documents*, 2, 100 p.
- CGP (2005), *Révision du taux d'actualisation des investissements publics*, *Rapport du Commissariat Général du Plan*, La Documentation Française
- Chiellini E., Corti A., Swift G. (2003), *Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes*, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.81, 341-351.
- Chimie-Sup (2009): <http://pagesperso-orange.fr/chimie.sup/polymeres/GENERALITESPOLYMERES.html>
- Choi B-H, Zhou Z, Chudnovsky A, Stivala SS, Sehanobish K, Bosnyak CP. (2005), *Fracture initiation associated with chemical degradation: observation and modeling*, *Int J Solids Struct* 2005, Vol. 4, 681-695.
- Chouteau C., Dzadevych S., Durrieu C., Chovelon J.M (2005) *Biosens Bioelectron* 21(2): 273-281.
- Christensen T.H., Kjeldsen P. (1989) – *Basic Biochemical Processes in Landfills, Sanitary Landfilling, Process, Technology and Environmental Impact* : Academic Press
- Clément B. (1997), *Estimation of the hazard of landfills through toxicity testing of leachates* *Chemosphere* Vol 35 (11), 2783-2796.
- 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.
- Comité français des géosynthétiques, « *recommandations pour la réalisation d'étanchéités par géomembranes* ». Fascicule n°10 du CFG. 47p.
- Comité français des géosynthétiques, « *recommandations pour la réalisation d'étanchéités par géosynthétiques bentonitiques* ». Fascicule n°12 du CFG. 58p.
- Costanzi S., Farris R, Girelli D. (2001), *New high performance phosphites*, *Polymer Degradation and Stability* 73, 425-430.
- Costanzi S., Farris R, Girelli D. (2001), *New high performance phosphites*, *Polymer Degradation and Stability* 73, 425-430.
- Courcol R. (2008) – *Cours de bactériologie générale – Physiologie, Croissance*, Faculté de médecine – Université Lille 2 <http://www.microbes-edu.org/etudiant/phisio-croissance.html>
- Delineau T., Budka A. (2000) - *Etat de l'art, le concept du bioréacteur*, *Rapport final SITA*
- Denisov E.T. (2000) – *Polymer oxidation and antioxidant action* – In *handbook of Polymer Degradation* – 2<sup>nd</sup> edition – Ed. S. Halim Hamid – Marcel Dekker Inc. New York Basel Chap. 8 383-419

- 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 in polyethylene exposed to model ethanol based biofuels*, *Fuel*, vol.93, 502-509.
- Dobraczinski A., Piperaud M., Trotignon J.P., Verdu J. (2006), *Les matières plastiques, structures, propriétés, mises en œuvre et normes*, AFNOR, éditions Usine nouvelle.
- 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 simulants*, *Journal of Chromatography A* ; 1018, 53-62
- Dubord S. (2006), *L'Acétal : un plastique "tout-usage"*, Plastique Polyfab inc., Magazine Circuit industriel, (site internet : <http://www.magazinemci.com/articles/chroniques/2006/02/cristallin.htm>, 2009).
- Dülmann O., Bruno E.(1993), *The analysis of various landfill liners after 10 years exposure to leachate*, *Geoconfinement 1993*, Montpellier, vol.1.
- Duquennois C., Bernhard C., Gaumet S. (1995), *Laboratory aging of geomembranes in landfill leachates*, 5<sup>th</sup> int.landfill symposium 1995-Sardaigne oct 95.
- Durrieu C., Badreddine I., Daix C. (2003) *Journal of applied Phycology* 15: 289-295
- Egloffstein T. A., (1997) *Geosynthetic clay liners. Part six: Ion exchange*, *Geotechnical Fabrics Report* 15(5), 38-43.
- Egloffstein, T. A., von Maubeuge, K. & Reuter, E. (2002), *Application of GCLs in contact with leachates or chemical solutions*. Proceedings 7th International Conference on Geosynthetics, Nice, France, 2, ISBN 90 5809 525 8, 819-822.
- Egloffstein, T.A., (2001), *Natural bentonites – influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs*, *Geotextiles and Geomembranes* 19, 427-444.
- Eldsater C. et al., (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.*
- Euzébi J.P (2008) – *Nutrition et croissance des bactéries (procaryotes)* – Abrégé de bactériologie Générale et Médicale
- Farquhar G.J., Revers F.A. (1973) – *Gas production during refuse composition*, *Water, Air and Soil Pollution*, 2, 483-495.
- Faulkner D.L. (1982), *Effects of high oxygen pressure and temperature on the aging of polypropylene*, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 22, 466-471.
- Faulkner D.L. (1986), *Aging of polypropylene using high oxygen pressure : influence of sample thickness and stabilization*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 31, 2129-2138.
- Fayolle B. (2001), *Fragilisation du polypropylène induite par oxydation*, 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* *Journal of Materials Science* 43, 6999-7012
- Fayolle B., Verdu J. , Piccoz D., Dahoun A, Hiver J.M., G'sell C. (2009) *Thermooxidative ageing of polyoxymethylene Part 2: Embrittlement mechanisms*, *Journal Applied Polymer Science*, 111, 469-475.
- Barret J., Gisman P., Swagten J., Lange R. F. M. (2002), *A molecular study towards phenolic anti-oxydants, aromatic amines and HALS stabilizers in a thermo-oxidative ageing process*, *Polymer Degradation and Stability*, Vol 76, 441- 448.
- Ferrari S., Méry J. (2008) *Equité intergénérationnelle et préoccupations environnementales. Réflexions autour de l'actualisation*, *Management et Avenir*, 20, 240-257.
- François V. (1976) – *Détermination d'indicateurs d'accélération et de stabilisation de déchets ménagers enfouis : Etude de l'impact de la recirculation de lixiviats sur colonnes de déchets-* Thèse de l'université de Limoges
- 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.
- Ganne, A., Touze-Foltz, N., Mazeas, L., Guenne, A. & Epissard, J. (2008), *Experimental determination of sorption and diffusion of organic pollutants through GCLs*. Proceedings Eurogeo 4, 7p.
- Gattin R., Copinet A., Bertrand C., Couturier Y. (2002), *Biodegradation study of a starch and poly(lactid*



- acid) co-extruded material in liquid, composting and inert mineral media*, International Biodeterioration & Biodegradation ; vol.50, 25-31.
- Gensler R., Plummer C. J. G. Plumer, H-H. Kaush, Kramer E. Pauquet J.-R., Zweifel H. (2000) *Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene at high temperature: phenolic antioxidants versus HAS*, Polymer Degradation and Stability, Vol 67, 195-208.
- Gilan I., Hadar Y., Sivan A. (2004), *Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of Rhodococcus ruber*, Applied Microbiology Biotechnology ; vol.65, 97-104.
- Giroud, J.P., Khatami, A., Badu-Tweneboah, K. (1989), *Evaluation of the Rate of Leakage through Composite Liners*, Geotextiles and Geomembranes, 8, 337-340
- Giroud, J.P. (1997), *Equations for calculating the rate of liquid migration through composite liners due to geomembrane defects*, Geosynthetics International, 4(3-4), 335-348.
- Giroud, J.P., Touze-Foltz, N. (2003), *Geomembranes for landfills*. Geosynthetics International, 10(4), 124-133.
- Giroud, J.P., Touze-Foltz, N. (2005). *Equations for Calculating the Rate of Liquid Flow through Geomembrane Defects of Uniform Width and Finite or Infinite Length*, Geosynthetics International, 12(4), 186-199.
- Gollier C. (2012) *"En faisons-nous assez pour les générations futures ? Annales d'économie et de statistique, Hors série n°1, 2012, 51-90*
- 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.
- Guyonnet, D., Gaucher, E., Gaboriau, H., Pons, C.-H., Clinard, C., Norotte, V., Didier, G., 2005. Geosynthetic clay liner interaction with leachate: correlation between permeability, microstructure, and surface chemistry. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering 131, 740-749.
- 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, 321–331.
- Guyonnet D., Touze-Foltz N., Lupo J., Mathey C. (2012) *Evaluer les risques de fuite d'une barrière multicouche d'une aire de lixiviation en tas*, Sciences, Eaux et Territoires, 8, 60-65.
- Hadad D., Geresh S., Sivan A. (2005) - *Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium brevibacillus borstelensis*, Journal of applied microbiology, 98 (5), 1093-1100.
- Haxo H., ELahey ., M.L.Rosenberg T.P. (1988), *factors in assessing the compatibility of FML's and waste liquids*,
- Hiatt R., Smythe R.J., McColeman C. (1971), *The reaction of hydroperoxides with tri-phenylphosphine*, Canadian Journal of Chemistry, vol.49(10), 1707-1711.
- 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.(1998a), *Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes*, Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, ASCE ; Vol.124, 532-541.
- Hsuan Y.G., Guan Z. (1998b), *Antioxidant Depletion during thermal oxidation of high density polyethylene geomembranes*, Sixth Int. Conf. On Geosynthetics, IGS, Atlanta ; 375-380.
- Hsuan, Y.G. (2000), *Data base of field incidents used to establish HDPE geomembrane stress crack resistance specifications*. 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 20, 63-76.
- 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., Tüdos 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., Tüdos 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.
- Islam, M.Z. and Rowe, R.K. (2008). "Effect of geomembrane ageing on the diffusion of VOCs through HDPE geomembranes." Proc. The First Pan American Geosynthetics Conference & Exhibition, Cancun, Mexico (CD-ROM): 459-467.
- Islam, M.Z. and Rowe, R.K. (2009). *Permeation of BTEX through unaged and aged HDPE geomembranes*. Journal of Geotech. and Geoenv. Eng., 135 (8): 1130-1140.

- Jakubowicz I. (2003), *Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE)*, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 80, 39-43.
- ISO 11357-6 (2008), *Plastiques -- Analyse calorimétrique différentielle (DSC) -- Partie 6: Détermination du temps d'induction à l'oxydation (OIT isotherme) et de la température d'induction à l'oxydation (OIT dynamique)*, 20 p.
- ISV, BRGM, ADEME, INERIS, afsse, astee, sfsp, RSD (2005), *Stockage des déchets et santé publique, Septembre 2004*, <http://www.invs.sante.fr/publications/2005/dechets/pdf/1-2.pdf>, 2009.
- Jo, H.Y., Benson, C.H., Shackelford, C.D., Lee, J.M., Edil, T.B., ASCE, M., (2005) *Long-term hydraulic conductivity of a geosynthetic clay liner permeated with inorganic salt solutions*, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* 131, 405-417.
- Jo, H.Y., Katsumi, T., Benson, C. H., Edil, T. B., (2001) *Hydraulic conductivity and swelling of nonprehydrated GCLs permeated with single species salt solutions*, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* 127(7), 557-567.
- Katsumi, T., Ishimori, H., Onikata, M., Fukagawa, R., (2008a) *Long-term barrier performance of modified bentonite materials against sodium and calcium permeant solution*, *Geotextiles and Geomembranes* 26, 14-30.
- Katsumi, T., Ishimori, H., Fukagawa, R., (2008b) *Evaluating methods to modify the chemical resistance of geosynthetic clay liners. Geosynthetics in civil and environmental engineering*, *Proceeding 4th Asian Regional Conference on Geosynthetics*, Shanghai, China, Li, Chen and Tang (eds.), 526-531.
- Kawai F., Watanabe M., Shibata M., Yokoyama S., Sudate Y., Hayashi S. (2004), *Comparative study on biodegradability of polyethylene wax by bacteria and fungi*, *Polymer Degradation and Stability*; vol.86, 105-114.
- Khabbaz F., Albertsson A.C., Karlsson S. (1999), *Chemical morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation*, *Polymer Degradation Stabilization*; vol.63, 127-138.
- Khelidj N., Colin X., Audouin L., Verdu J., Monchy-Leroy C., Prunier V. (2006), *Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II. Low temperature thermal oxidation*, *Polymer Degradation and Stability*; Vol. 91, 1598-1605.
- Kjeldsen P., Christensen T.H. (1984) – *Soil attenuation of acid phase landfill leachate* – *Waste Management & Research* vol.2, 247-263.
- 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.
- 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
- 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.
- Koerner R., Hales Y.H., Lord A.E. (1996) *Long term durability and ageing of geomembrane*, *Waste containment systems*, ASCE 1996.
- Kolstad, D., Benson, C., Edil, T., (2004a) *Hydraulic conductivity and swell of nonprehydrated geosynthetic clay liners permeated with multispecies inorganic solutions*. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* 130, 1236-1249.
- Kolstad, D., Benson, C., Edil, T., Jo, H., (2004b) *Hydraulic conductivity of a dense prehydrated GCL permeated with aggressive inorganic solutions*, *Geosynthetics International* 11, 233-240.
- Koutny M, Lemaire J and Delort AM. (2006a) *Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives*. *Chemosphere*, 64, 1243-1252.
- Koutny M, Sancelme M, Dabin C, Pichon C, Delort AM and Lemaire J. (2006b) *Acquired biodegradability of polyethylenes containing pro-oxidant additives*. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1495-1503.
- Kula E. (1997) *Time discounting and future generations : the harmful effects of an untrue economic theory discounting and future generations*, *Quorum Books*
- Lake, C.B. & Rowe, R.K. (2004), *Volatile organic compound (VOC) diffusion and sorption coefficients for a needlepunched GCL*, *Geosynthetics International*, 11(4), 257-272.
- Lee, J.M., Shackelford, C.D., Benson, C.H., Jo, H.Y., Edil, T.B., 2005. *Correlating index properties and hydraulic conductivity of geosynthetic clay liners*, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* 131(11), 1319-1329.
- Li T., Wu, T.D., Mazeas L., Toffin L., Guerquin-Kern J.L., Leblond G., Bouchez, T. (2007), *Simultaneous analysis of microbial identity and function using NanoSIMS*, *Environmental Microbiology*, Vol. 10 (3), 580-588.
- Li M., Hsuan G., (2004), *Temperature and pressure effects on the degradation of polypropylene tape yarns-depletion of antioxidants*, *Geotextiles and Geomembranes* 22, 511–530.

- Limam, I., Mezni, M., Guenne, A., Madigou, C., Ridha Driss, M., Bouchez, T., Mazéas, L. (2013) *Evaluation of biodegradability of phenol and bisphenol A during mesophilic and thermophilic municipal solid waste anaerobic digestion using <sup>13</sup>C-labeled contaminants*. *Chemosphere* 90: 512-520.
- Lin L., Argon A.S. (1994), *Review structure and plastic deformation of polyethylene*, *Journal of Material Science*, vol.29, 294-323.
- London C., Navarro A. (1994) – *Lamy Environnement, les Déchets*
- Lucas N., Bienaime C., Belloy C., Queneudec M., Silvestre F., Nava-Saucedo J.E. (2008), *Polymer biodegradation : mechanisms and estimation techniques*, *Chemosphere*, Vol. 73 ; 429-442.
- Lundbäck M., Hedenqvist M.S., Mattozzi A., Gedde U.W. (2006), *Migration of phenolic antioxidants from linear and branched polyethylene*, *Polymer Degradation and Stability* ; vol. 91, 1571-1580.
- Maisonneuve C., Pierson P., Morin A.(1998), *Viellissement des géomembranes dans les centres de stockage de déchets : mécanismes et essai accéléré*, *Revue française de génie civil*, n°8, p.999-1020
- Marini G., Scaramozzino P. (2000), *Social time preference*, *Journal of Population Economics*, Springer, vol. 13(4), pages 639-645
- Marten E. , Muller R.J. , Deckwer W.D. (2003) – *Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters I. Low molecular mass model esters and aliphatic polyesters* – *Polymer Degradation and Stability*, vol. 80 (3), 485-501
- Massardier-Nageotte V., Pestre C. , Cruard-Pradet T., Bayard R. (2006), *Aerobic and anaerobic biodegradability of polymer films and physico-chemical characterization*, *Polymer Degradation and Stability* 91, 620-627
- Mc Bean A., Revers F.A., Farquhar G.J. (1995) - *Solid waste landfill Engineering and Design*, Edition Lavoisier
- Mead D. (1994), *Determination of molecular weight distributions of linear flexible polymers from linear viscoelastic material functions*, *Journal of Rheology* ; vol.38, num.6, 1797-1827.
- MEEDATT (Ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de l'aménagement du territoire) (2002), Arrêté du 9 septembre 1997 modifié relatif aux installations de stockage des déchets ménagers et assimilés, JO des 2 octobre 1997, 2 mars 2002 et 19 avril 2002 <http://www.ecologie.gouv.fr/IMG/pdf/ArreteCL2conso200602.pdf>.
- MEEDDAT (Ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de l'aménagement du territoire) (2009), *Guide de recommandations pour l'évaluation de l'équivalence en étanchéité passive d'installations de stockage de déchets*, Version 2, février 2009, 50p.
- MEEDDAT (Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire), (2008), *Guide de recommandations pour l'évaluation de l'équivalence en étanchéité passive d'installation de stockage de déchets*, Version 2, MEEDAT, Paris, France, 45 pp.
- Méry J. (2005), *Contribution à une gestion durable du risque environnemental du stockage des déchets ménagers et assimilés : l'évaluation du coût externe des fuites de lixiviat des décharges*, thèse de doctorat en sciences économiques, université de Versailles Saint- Quentin en Yvelines, 203 p.
- Méry J. , Bayer S. (2005), *Comparison of external costs between dry tomb and bioreactor landfills : taking intergenerational effects seriously*, *Waste Management and Research*, 23(6), 514-526
- Méry J., Bayer S., Mazéas L., Touze-Foltz N. (2008), *Monétarisation des externalités liées à la mise en décharge : le cas des impacts locaux des installations de stockage de déchets ménagers et assimilés vers le sol et l'eau*, Rapport final pour le programme APR S3E du MEEDAT
- Méry J., Mtibaa R. Torre A. (2009), *Dynamiques de proximité et gestion des déchets : application à la mise en décharge*, 6èmes journées de la proximité : dynamiques de proximité, le temps des débats, Poitiers, 14-16 octobre 2009.
- Méry J., Matias M., Deleuil J.M., Olivier F. (2011) *Physical and human geography of the French landfill neighbourhoods*, Sardinia 2011, Cagliari, 3-7 october 2009, Cagliari, Italy
- Möller K., Gevert T., Holmström A. (2001), *Examination of a low density polyethylene (LDPE) film after 15 years of service as an air and water vapour barrier*, *Polymer Degradation and Stability* ; vol.73, 69-74.
- Mtibaa R., Méry J. (2009) Temporal and spatial aspects of landfill externalities, Sardinia 2009, 5-9 october 2009, Cagliari, Italy.
- 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.
- Mumtaz T., Mannan Kh.M., Khan M.R. (2009), *Mechanical, Chemical and Morphological Investigations on the Degradation of Low-density Polyethylene Films Under Soil-Burial Conditions*, *International Journal of Polymeric Materials* ; vol. 59:2, 73-86.
- Norotte, V., Didier, G., Guyonnet, D., Gaucher, E. (2004). *Evolution of GCL hydraulic performance during contact with landfill leachate*. *Advances in Geosynthetic Clay Liner Technology: 2nd Symposium*, ASTM STP 1456, Mackey and von Maubeuge (eds.), ASTM International, West Conshohocken, PA., 41–52.
- 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.
- Pandard P. (2006), *Selecting a battery of bioassays for ecotoxicological characterisation of wastes*. *Science of total environment* Vol 363 (1-3), pp 114-125
- Pandazakos G., Beazi-Katsioti M., Tarantili P.A. (2009), *A 4-month Accelerated aging study of geomembranes exposed to landfill leachate*, *Journal of Elastomers and Plastics* ; vol 41, 23-39.
- Park, J.K., Nibras, M. (1993). "Mass flux of organic chemicals through polyethylene geomembranes." *Water Environ. Res.*, 65: 227-237.
- Perrodin Y.. (2004), *Surveillance environnementale d'un site de traitement de déchets." Contribution au rapport de l'Académie des Sciences , Sécurité sanitaire et gestion des déchets: quels liens?"*. Janvier 2004, 221 p.
- Petrov, R.J., Rowe, R.K., Quigley, R.M., (1997a) *Comparison of laboratory measured GCL hydraulic conductivity based on three permeameter types*. *American Society for Testing and Materials, Geotechnical Testing Journal* 20(1), 49-62.
- Petrov, R.J. Rowe, R.K. and Quigley, R.M. (1997b) *Selected factors influencing GCL hydraulic conductivity*, *ASCE Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* 123(8), 683-695.
- Petrov, R.J., Rowe, R.K., (1997c) *Geosynthetic clay liner-chemical compatibility by hydraulic conductivity testing: factors impacting its performance*. *Canadian Geotechnical Journal* 34(6), 863-885.
- Philippart J. L., Gardette J. L. (2001), *Thermo-oxidation of isotactic polympropylène in 32O2-36O2 : comparison of tyhe mecanisms of thermo- and photo-oxidation*, *Polymer Degradation and Stability*; Vol. 73, 185-187.
- Pons C. (2012) *Durabilité des Géomembranes en Polyéthylène Haute Densité utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux*, Thèse de doctorat de l'Université Paris Est.
- Pospisl 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
- Prasad, T.V., Brown, K.W. and Thomas, J.C. (1994). *Diffusion coefficients of organics in high density polyethylene (HDPE)*, *Waste Management and Research*, 12: 61-71.
- Programme SOLOLIYA (2009)  
[http://www.sololiya.fr/photos/coupe\\_d\\_une\\_alveole\\_d\\_un\\_centre\\_de\\_stockage\\_des\\_dechets\\_ultimes\\_credit\\_cccl\\_agence\\_viking](http://www.sololiya.fr/photos/coupe_d_une_alveole_d_un_centre_de_stockage_des_dechets_ultimes_credit_cccl_agence_viking)
- Pu, X., Cutright, T.J. (2006). *Sorption-desorption behavior of PCP on soil organic matter and clay minerals*. *Chemosphere*, 64(6), 972-983.
- Quaranta, J., Gabr, M., Bowders, J., 1997. *First-exposure performance of the bentonite component of a GCL in a low-pH calcium enriched environment. Testing and acceptance criteria for geosynthetic clay liners*. *ASTM STP 1308*, 162-177.
- Rabl A., Spadaro J. V., Zoughaib A. (2008) *Environmental Impacts and Costs of Municipal Solid Waste: A Comparison of Landfill and Incineration*. *Waste Management & Research*, vol.26, 147-162.
- Radajewski S., Ineson, P. Parekh, N.R., Murrell J.C. (2000) *Stable-isotope probing as a tool in microbial ecology*. *Nature* 403: 646–649.
- Richards, S., Bouazza, A. (2007). *Phenol adsorption in organo-modified basaltic clay and bentonite*. *Applied Clay Science*, 37(1-2): 133-142.
- Richaud E. (2006a) - *Durabilité des géotextiles en polypropylène* – Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers – N° d'ordre : 2006-35
- Richaud E., Farcas, F., Fayolle, B., Audouin, L., Verdu, J. (2006b), *Hydroperoxide build-up in the thermal oxidation of polypropylene—a kinetic study*, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 92, 119–124.
- Richaud E., Farcas, F., Fayolle, B., Audouin, L., Verdu, J. (2007), *Hydroperoxides titration by differential scanning calorimetry in thermally oxydized polypropylene*, *Polymer Testing*, Vol. 25, 829–838.
- Richaud E, Farcas F., Divet L., Benneton J. P. (2008), *Accelerated ageing of polypropylene geotextiles, the effect of temperature, oxygen pressure and aqueous media on fibers—Methodological aspects* ; *Geotextiles and Geomembranes*, Vol 26, 71–81.
- 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., Fayolle B., Verdu J. (2011), *Polypropylene stabilization by hindered phenols - Kinetic aspects*, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96 (1), 1-11
- Rigo J.M., Courard L., Detaille L., Frederic B., Breul B., Legrand C. (1995), *Contribution à l'étude du phenomena de stress cracking par des mesures du temps d'induction à l'oxydation*, *rencontres 95 Beaune* 27, 28 sept 1995, Vol.2, 30-35.
- Rollin A., Pierson P., Lambert S. (2002), *Géomembranes, guide de choix*; presses internationales polytechniques, Montréal 2002, 274p.
- Rowe R.K., Hrapovic, L. & Kosaric, N. (1995), *Diffusion of chloride and dichloromethane through an HDPE*

- geomembrane*, Geosynthetics International, 2(3), 507-536.
- 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 (1998) *Geosynthetics and the minimization of of contaminant migration through barrier systems beneath solid waste*, Proc. 6th ICG, Atlanta, IFAI, 1:27-103.
- Rowe K.R., Sangam H.P. (2002), *Durability of HDPE geomembranes*, Geotextiles and Geomembranes, vol 20, 77-95
- Rowe, R.K., Sangam, H.P. and Lake, C.B. (2003). *Evaluation of an HDPE geomembrane after 14 years as a leachate lagoon liner*, Canadian geotechnical Journal, 40(3): 536-550.
- Rowe R.K., Brachman (2004) *Assessment of equivalence of composite liners*, Geosynthetics International, 11(4), 273-286
- Rowe K. (2005); *Long term performance of contaminant barrier systems*, Géotechnique, Vol. 55, n°9, 631-678.
- Rowe R.K., Mukunoki, T. & Sangam, H.P. (2005a), *BTEX diffusion and sorption for a geosynthetic clay liner at two temperatures.*, ASCE Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, Vol. 131(1), 1211-1221.
- Rowe, R.K. & Booker, J.R. (2005b). *POLLUTE v6: Pollutant migration through a non-homogeneous soil*. GAEA Environmental Engineering Ltd, Whitby, Canada.
- 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.
- Rowe R.K., Rimal S., Sangam H.(2009a), *Ageing of HDPE geomembrane exposed to air, water and leachate at different temperatures*, Geotextiles and Geomembranes ; vol.27, 137-151.
- Rowe R.K., Hoor A. (2009b), *Predicted temperatures and service lives of secondary geomembrane landfill liners*, Geosynthetics International; vol.16, No.2, 71-82.
- 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.
- 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
- Ruhl, J. L., Daniel, D. E., 1997. Geosynthetic clay liners permeated with chemical solutions and leachates. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering 123(4), 369-381.
- 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, 8-32.
- Saito O. (1972), *The radiation chemistry of macromolecules*, Volume I, Chapter 11, p.223, Ed. M.Dole. Academic Press, NY.
- Sangam H.P., R.K. Rowe (2002), *Effects of exposure conditions of the depletion of antioxidants from high density geomembranes*, Canadian Geotechnical Journal . vol.39, 1221-1230.
- Sangam, H;P. and Rowe, R.K. (2001). *Migration of dilute aqueous organic pollutants through HDPE géomembrane*," Geotextiles and Geomembranes, 19 (6): 329-357.
- Sangam, H.P. and Rowe, R.K. (2005). *Effect of surface fluorination on diffusion through a high density géomembrane*, Journal of Geotechnical and Geoenviron. Eng., 131 (6): 694-704.
- Schroeder, H.F., Bahr, H., Lorenz, E., Kneip, G., Schmuecking, I., Zeynalov, E.B. (2003), *Resistance of polyolefin geosynthetics to oxidation—a new accelerated test working at elevated oxygen pressure*, In: - Delmas, Ph., Gourc, J.P.H., Girard, H. (Eds.), Geosynthetics : State of the Art, Recent Developments. Aa Balkema, 1455–1458.
- Shackelford, C.D., Benson, C.H., Katsumi, T., Edil, T.B., Lin, L., (2000) *Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids*. Geotextiles and Geomembranes 18, 133-161.
- Shah AA, Hasan F, Hameed A and Ahmed S. (2008), *Biological degradation of plastics: a comprehensive review*, Biotechnology advances, Vol. 26, 246-265.
- Shan, H.Y., Daniel, D.E., (1991) *Results of laboratory tests on a geotextile/bentonite liner material*. Proceedings Geosynthetics, Saint-Paul, USA, IFAI Publishers, 2, 517-535.
- Shan, H.Y., Lai, Y.J., (2002) *Effect of hydrating liquid on the hydraulic properties of geosynthetic clay liners*. Geotextiles and Geomembranes 20, 19-38.
- Shibata, A., Inoue, Y., Katayama, A. (2006). *Aerobic and anaerobic biodegradation of phenol derivatives in various paddy soils*. Science of the total environment 367(2-3), 979-987.
- Sinturel C., Lemaire J., Gardette J.L. (1999), *Photooxidation of fire retarded polypropylene II. Photooxidation mechanism*, European Polymer Journal ; vol.35, 1783-1790.

- Sivan A, Szanto M, Pavlov V. (2006), *Biofilm development of the polyethylenede grading bacterium Rhodococcus rubber*, Appl Microbiol Biotechnol 2006;72(2):346–52.
- Société Française de Chimie (2009) <http://www.sfc.fr/donnees/mater/pe/POLYETHYLENE%5B1%5D%5B1%5D.htm>
- Sousa J., Mendes M., Ahari M., Barral C., Gardoni M., Touze-Foltz N. (2012) *Quantification of the impact of the transfer of phenolic compounds through landfill bottom liners*, Second Pan American Geosynthetics Conference and Exhibition, GeoAmericas 2012, Lima, Peru, 10p.
- Stenger-Letheux A. (1997) *Valeur de préservation des eaux souterraines – application de la; méthode d'évaluation contingente*, Revue d'Economie Politique, 107(4), 545-566
- Stern N. (2006) *Stern Review on the Economics of Climate Change*, HM Treasury, Cabinet Office, Cambridge University Press
- Strandberg C., Albertsson A.C. (2008), *Chromatographic analysis of antioxydants in polymeric materials and their migration from plastics into solution*, Advanced in Polymer Science ; vol.211, 117-157.
- Sudhakar M ., Trishul A., Doble M, Suresh Kumar K., Syed Jahan S., Inbakandan D., Viduthalai R.R., Umadevi V.R., Sriyutha Murthy P., Venkatesan R.(2007b), *Biofouling and biodegradation of polyolefins in ocean waters*, Polymer Degradation and Stability ; Vol. 92, 1743-1752 ;
- Sudhakar M. , Doble M., Sriyutha Murthy P., Venkatesan R. (2007a), *Marine microbe-mediated biodegradation of low- and high-density polyethylenes*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 92, 1743-1752.
- Surmann R., Pierson P., Cottour P.(1995), *Geomembrane liner performance and long term durability*, 5<sup>th</sup> international landfill symposium - Sardaigne Oct 95
- Thonart P., Steyer E., Drion R., Hiligsmann S. (1997) – *La gestion biologique d'une décharge*, Tribune de l'eau, 590/591, 3-12
- Tidjani A., Watanabe Y. (1995), *Comparison of polyethylene hydroperoxide decomposition under natural and accelerated conditions*, Polymer Degradation and Stability ; vol.49, 299-304.
- Tireau J. (2011), *Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans*, thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, Paris.
- Touze-Foltz, N. (2001), *Modélisation des transferts advectifs dans les étanchéités composites des installations de stockage de déchets*, Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, discipline "Géologie de l'ingénieur".
- Touze-Foltz, N. and Giroud, J.P. (2003), *Empirical equations for calculating the rate of liquid flow through composite liners due to geomembrane defects*, Geosynthetics International, 10(6), 215-233.
- Touze-Foltz, N., Barroso, M. (2006), *Empirical equations for calculating the rate of liquid flow through geosynthetic clay liners–geomembrane composite liners*, Geosynthetics International, 13(2), 73-82.
- Vasko, S., Jo, H.Y., Benson, C.H., Edil, T.B., Katsumi, T., (2001) Hydraulic conductivity of partially prehydrated geosynthetic clay liners permeated with aqueous calcium chloride solutions. Proceedings Geosynthetics, Portland USA, IFAI Publishers, 1, 685-699.
- Vink P., Fontijn H.F.N. (2000) *Testing the resistance to oxidation of polypropylene geotextiles at enhanced oxygen pressure*, Geotextiles and Geomembranes, Vol. 18 (5), 333-334.
- 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.
- Whelton A.J, Dietrich A.M (2009) *Critical considerations for the accelerated ageing of high-density polyethylene potable water materials*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 94, 1163-1175.
- Wiles D.M, Scott G. (2006), *Polyolefins with controlled environmental degradability*, Polymer Degradation and Stability . vol. 91, 1581-1592.
- Witt U., Einig T., Yamamoto M., Kleeberg I., Deckwer W-D, Müller R-J (2001), *Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters:evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates*, Chemosphere, vol.44, 289-299.
- Wunderlich B, Baur H., (1970), *Heat Capacities of Linear High Polymers*, Advances in Polymer Science ; Vol. 7, 151-368.
- 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.
- Zahra S., Abbas S.S., Mahsa M-T., Mohsen N. (2010), *Biodegradation of low-density polyethylene (LDPE) by isolated fungi in solid waste medium*, Waste Management ; vol.30, 396-401.
- 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*

## **Annexe 1 : Liste des commentaires associatifs**

### **- Amérique du Nord**

En Amérique du Nord, on trouve sur le site web de G. Fred Lee & Associates (un bureau d'études au service d'associations) un ensemble de documents critiques sur la réglementation de l'EPA et les études d'ingénierie (en particulier de GeoSyntec Consultants), où sont critiquées les assurances de non dégradation des polymères :

"this statement ignores the well known process of free radical attack on HDPE geomembrane liners. Bonaparte, of GeoSyntec, is deliberately presenting distorted information on this issue, since he knows from Koerner's chapter of the Bonaparte, et al(2002), report that HDPE layers do decompose over time. This is the more of the distorted information that I have seen Bonaparte present in support of a client in the permitting of a landfill" (G. Fred Lee, 2004, Comments on GeoSyntec's "Performance-based system for post-closure care at MSW landfills", presented at ASTSWMO meeting, Salt Lake City, Utah, 22-24 July 2003).

"the approach used to project the period of time that the landfill liner system will present moisture from entering the landfill and leachate generated in the landfill from passing through the liner and polluting groundwater involves the use of the Arrhenius equation to extrapolate from a few years of laboratory-based studies conducted under conditions that are different from those that occur in a landfill, to 1000 years in the landfill liner environment. Those who understand physical chemistry and free radical degradation of HDPE know that such extrapolations have little technical validity" (G. Fred Lee, 2004, Comments on GeoSyntec Consultants' Draft report "landfill facility compliance study task 8 report – summary of findings and comprehensive recommendations", dated May 2004).

Référence : <http://gfredlee.com/plandfil2.htm>

WHAT IS WRONG WITH A PLASTIC LINER? The very best landfill liners today are made of a tough plastic film called high density polyethylene (HDPE).\* A number of household chemicals will degrade HDPE, permeating it (passing through it), making it lose its strength, softening it, or making it become brittle and crack. Not only will household chemicals, such as moth balls, degrade HDPE, but much more benign things can cause it to develop stress cracks, such as, margarine, vinegar, ethyl alcohol (booze), shoe polish, peppermint oil, to name a few.

Référence : <http://www.zerowasteamerica.org/BasicsOfLandfills.htm>

### **- En France**

En France, un certain nombre de sites associatifs (dont certains ne sont plus actifs aujourd'hui, auquel cas la date de consultation a été indiquée) mentionne la question de la durabilité des dispositifs d'étanchéité en faisant toutefois davantage référence aux sollicitations mécaniques et aux incendies qu'au vieillissement (sans doute plus abstrait ?). Le rapport de P. Bonte pour l'ADSE est l'un des plus documentés.

"Pas de décharges sûres

En principe les décharges ("centres d'enfouissement techniques") sont maintenant normalisées. Elles comprennent une protection passive avec une couche d'argile de 5 m, une couche d'argile compactée d'un mètre, une géomembrane plastique étanche, puis une couche drainante de 50 cm sur laquelle reposent les déchets. Le suivi de nombreux sites montre que toutefois c'est insuffisant: la géomembrane est souvent abîmée pendant le remplissage du site, les liquides d'écoulement ne sont pas tous récupérés et peuvent finalement rejoindre des cours d'eau et les polluer gravement car ils contiennent des taux importants de produits toxiques

(métaux lourds entre autres). Le biogaz qui se forme (entre 40 et 60 % de méthane) peut contenir de l'hydrogène sulfuré (explosif et malodorant), et susceptible de provoquer des incendies... qui mettent le feu à la géomembrane... d'où pollution souterraine après une pollution aérienne".

**Référence : <http://resosol.org/controverses/News/NewsEnv01.html>**

"Les décharges sont coutumières des incendies provoqués par les émanations de gaz et les étincelles créées par les chargeuses et compresseurs. Ces incendies, difficiles à circonscrire, génèrent des quantités de dioxine qui se déposent aux alentours, mettant en danger la santé des riverains. De plus, les incendies peuvent atteindre la géomembrane, la détériorer avec risques de pertes de lixiviats (voir photos sur le site internet de l'association)."

"Les déchets stockés et compressés produisent un jus de fermentation. Ce jus (lixiviat) est amplifié par l'eau de pluie percolant au travers de la nappe de déchets. Ce jus attaque la mince géomembrane, sensée assurer l'étanchéité de la décharge avec une couche d'argile (nos experts disent que sur le site, elle n'est pas en quantité suffisante pour la création de l'installation) et une couche de marnes (ici devant être extraites et recompressées pour atteindre le niveau de perméabilité réglementaire)."

**Référence : Association VAG (Aisne), (source : projet ADEME COPRODIS)**

"jus de poubelles toxiques" - "«La problématique des lixiviats» abordait la dangerosité du cocktail hautement toxique des lixiviats, la perméabilité des techniques employées dans les CSDU\* de dernière génération, vulnérables aux contraintes mécaniques, aux incendies fréquents, non stables dans le temps, qui laissent s'échapper 200 litres de lixiviats par hectare pour une journée, et tourne au ridicule la propagande des tenants du «centre d'enfouissement moderne sûr et bien géré»."

**Référence : Association COLSEB (Cantal) (source : projet ADEME COPRODIS)**

"Pollution de la nappe phréatique : celle-ci est causée par ruptures, perforations accidentelles et attaques chimiques de la bâche de protection sous-jacente, et donc sa mise en contact à terme avec les lixiviats. Cette bâche, malhabilement baptisée par contresens "géo-membrane" (les vraies membranes respirent !), est plutôt supposée garantir une imperméabilité absolue avec le sous-sol. Elle est réalisée préférentiellement dans un matériau tel que le PEHD (polyéthylène haute densité) qui résisterait à toutes les attaques chimiques et mécaniques, contrairement aux PVC (polychlorure de vinyle) et EPDM (éthylène-propylène diène monomère) et autres substituts tels que polyéthylènes chlorés ou chlorosulfurés que l'exploitant pourra préférer pour des impératifs de coût ou de disponibilité immédiate (sans que personne n'y trouve à redire !). (...)"

**Référence : Association Sauvegarde et avenir de Pommerit-le-Vicomte (Côtes d'Armor) (source : projet ADEME COPRODIS)**

"Les incendies souterrains qui se produisent régulièrement dans ce type de centre d'enfouissement endommagent les membranes, libérant les lixiviats qui, par infiltration, pollueront le Lez et les nappes phréatiques voisines. Et si les incendies ou les objets perforants déversés par les 38 T du haut des plateformes ne détruisent pas les membranes, les mouvements de terrain s'en chargeront."

**Référence : Association ADPEG (Vaucluse) (source : projet ADEME COPRODIS)**

Fuites de lixiviats - "Le système d'étanchéité proposé par SITA repose sur une géomembrane en PEHD de 2 millimètres d'épaisseur."



**Référence : Association CADEMOVI (Vosges) (source : projet ADEME COPRODIS)**

L'emploi de la géomembrane/géotextile dans un centre de stockage de ce type n'a pas été testé sur une longue durée. ces matériaux ne sont pas garantis à vie, ni même pour dix ans, au contact de substances corrosives mal définies et fermentations pouvant causer des coups de chaleur, voire des feux.

Les géocomposites, quelle garantie ?

Je ne suis pas chimiste, mais tous ces produits risquent d'endommager la géomembrane à court ou à long terme (50 ans, c'est long !)

Les fabricants garantissent pour une période de 5 à 10 ans selon la qualité et le fabricant; donc si le fabricant garantit son produit pour 10 ans, qui peut garantir que ces géosynthétiques résisteront pendant plus de cinquante ans ?

**Référence : <http://ww.decharge34.com/pages/page1r.html> (consulté le 28/01/2004)**

Le PEHD est lentement fragilisé par une exposition prolongée à différents types de résidus d'ordures ménagère...les protections contre les fuites de lixiviats par bâches plastiques et sous-couches argileuses sont totalement inadéquates lorsqu'il s'agit de garantir la sécurité de l'eau et de l'environnement à l'échelle de plusieurs décennies. Malgré le fameux "état de l'art" atteint en cette matière, les spécialistes s'accordent à dire que dans les meilleures conditions, ces protections ne font que retarder de quelques décennies la mise en contact inéluctable des lixiviats avec les nappes aquifères situées en-dessous des décharges.

**Référence : <http://www.sos-meulles-nature.org/meulles52.html> (consulté le 06/03/2008)**

De nombreuses incertitudes scientifiques demeurent par rapport à la durabilité des systèmes d'étanchéité.

Les géomembranes sont des produits minces qui possèdent de bonnes caractéristiques en terme de résistance aux agressions physiques, chimiques. Cependant, même si les mécanismes de dégradation sont connus, les scientifiques ne possèdent aucun recul sur le comportement à long terme des géomembranes en PEHD en contact avec des lixiviats et soumises à de nombreuses sollicitations (Cf. Partie II.3.2).

Les PEHD sont sensibles à la fissuration sous contrainte en présence de certains agents. L'oxydation (thermo-oxydation, photo-oxydation, oxydation chimique) est le principal mécanisme de dégradation de nature chimique en affectant l'intégrité des molécules de polyéthylène. Une stabilisation adéquate impliquant l'ajout d'additifs tels que les antioxydants ou des stabilisateurs UV permet juste d'améliorer la durabilité des géomembranes mais en aucun cas de garantir leur étanchéité sur le long terme.

Pour être valable en termes d'évaluation du risque, les modèles doivent se placer dans des conditions majorantes. Les modèles vont dans ce sens en ne tenant pas compte de la rétention des polluants au sein de la barrière argileuse mais aussi de leur dégradation dans le sol. Cependant, ils ne tiennent pas compte du manque de recul par rapport au comportement sur le long terme des dispositifs d'étanchéité. Ainsi, c'est le nombre de défauts estimés à la pose de la géomembrane (12 à 15 / Ha) qui détermine, sur le long terme, le débit de fuite sollicitant la barrière argileuse. Mais comment garantir que le nombre de défauts n'augmente pas dans le temps durant la phase d'exploitation et que ce débit ne grossisse pas compte tenu du vieillissement des géomembranes? Les défauts initiaux soumis aux sollicitations physico-chimiques des lixiviats et aux contraintes mécaniques de la masse de déchets, sont voués à prendre des dimensions importantes avec le temps. Par ailleurs, ne sont pas pris en compte les écoulements préférentiels qui peuvent se créer au sein même de l'argile. De plus, la charge

hydraulique utilisée pour la détermination du débit de fuite unitaire à travers la géomembrane est la valeur réglementaire de 0,3 m. Les calculs ne prennent pas en compte le colmatage possible du système de drainage des lixiviats qui peut entraîner une surcharge hydraulique. Enfin, les géosynthétiques bentonitiques qui voient globalement leurs propriétés diminuées dans le temps, peuvent-ils être considérés comme des dispositifs de renforcement ? Les lacunes scientifiques et la dégradation des barrières d'étanchéité n'apparaissent pas dans les calculs d'équivalence et d'évaluation des risques. Certes, la quantité de variables mises en jeu dans ce type d'évaluation est colossale et le manque de connaissances rend difficile leur compensation dans les modèles, mais le but de la réglementation est d'utiliser les connaissances scientifiques de manière rationnelle et objective pour garantir la sécurité des citoyens et de l'environnement sur le long terme. Ces incertitudes scientifiques semblent être volontairement écartées de manière à satisfaire aux exigences réglementaires au détriment du principe de précaution. Depuis 2000, l'union européenne a des principes bien établis sur lesquels elle a fondé son approche de la gestion des déchets. Le principe de précaution stipule que « nous devons anticiper les problèmes potentiels en tenant compte des incertitudes actuelles ». Les expériences du passé en termes de stockage de déchets montrent bien que nous ne prenons pas assez de mesures pour prévenir les risques. En effet, il y a seulement une vingtaine d'années encore, le stockage des déchets se faisait de manière sauvage et incontrôlée. La conception des centres d'enfouissement doit donc intégrer ces incertitudes de manière à respecter ce principe de précaution et assurer un niveau de protection fiable dans le long terme. Les centres de stockage de déchets sont soumis à de nombreux aléas qui remettent en cause leur efficacité.

#### **III.4 – La durabilité des dispositifs d'étanchéité : Un manque de garanties et de fiabilité**

La durabilité des géomembranes en PEHD constitue une propriété critique lors de leur utilisation dans les centres d'enfouissement techniques. Or en Europe, les propriétés de produits décrites dans les spécifications ou certifications encore courantes se limitent généralement au contrôle des propriétés géométriques ou mécaniques, mais ne couvrent pas la durabilité (Rencontres Géosynthétiques – 2006).

L'apparition des normes d'application NF EN 13361, NF EN 13491 et NF EN 13492 en 2005 constitue un bond en avant dans la direction de la maîtrise de la durabilité des géomembranes. Cependant, il paraît essentiel d'améliorer les exigences relatives aux fréquences de contrôle de la durabilité lors du processus de fabrication, la formulation actuelle semblant trop laxiste, du point de vue scientifique (Rencontres Géosynthétiques – 2006). Divers auteurs s'accordent pour écrire que dans le cas des fonds d'installations de stockage de déchets, aucun retour d'expérience en vraie grandeur n'est disponible. Les combinaisons de sollicitations auxquelles sont soumis les GSB et les géomembranes en PEHD (chimique, mécanique, thermique), leur faible épaisseur et l'absence de recul sur les performances à long terme, conduisent à de nombreuses interrogations sur leur durabilité. Les recherches menées au cours de la dernière décennie ont contribué à l'amélioration de la connaissance des produits et de leurs procédures d'installation. Cependant des interrogations demeurent quant à leur durabilité chimique et à la pérennité de leurs performances d'étanchéité. Les recherches doivent donc se poursuivre dans ce sens afin de fournir les garanties nécessaires à une utilisation plus large (Rencontres géosynthétiques (2003/2004)).

La littérature scientifique est marquée par une absence de garantie sur la durabilité des dispositifs d'étanchéité

**Référence : <http://www.adse-saintescobille.com/Documents/Bonte.pdf>**

## Valorisation du projet DURAGEOS

### Articles (6) :

- PAUMIER S., TOUZE-FOLTZ N., MAZEAS L., GUENNE A (2011), *Quantification of volatile organic compounds diffusion for virgin geosynthetic clay liners and for a GCL after contact with a synthetic leachate*. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, Vol. 137, Issue 11, pp. 1039-1046.
- AHARI M., TOUZE-FOLTZ N., MAZEAS L., GUENNE A (2011) *Quantification of the sorption of phenolic compounds on the geotextile and bentonite components of four geosynthetic clay liners*, revue Geosynthetics International, Vol. 18, no. 5, pp. 322 - 331.
- PONS C., FARCAS F., RICHAUD E., FAYOLLE B., BOUCHEZ T., MAZEAS L. (2011), *Influence de la préoxydation d'un PEHD sur l'extraction des carbonyles et la croissance d'un biofilm*, Matériaux et Techniques, DOI 10.1051/mattech/2012018 .
- PONS C., RICHAUD E., BOUCHEZ T., MAZEAS L., FARCAS F., FAYOLLE B. (2012), *The role of oxidation compounds in biofilm growth on polyethylene geo-membrane barriers used in landfill*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 124, Issue S1, pp. E251–E257.
- FARCAS F., BOUCHEZ T., DURRIEU C., FAYOLLE B., LANOË M., MARTINS J., MAZEAS L., MERY J., PIERSON P., PONS C., RICHAUD E., RICHAUD E., SAÏDI F., TOUZE-FOLTZ N. (2012) *La durabilité des géosynthétiques dans les installations de stockage de déchets : le projet Durageos*, Sciences Eaux & Territoires, « Géosynthétiques, un monde durable », n°8, pp. 30-35.
- TOUZE-FOLTZ N., AHARI M., MENDES M., BARRAL C., M. GARDONI M., MAZÉA L. (2012) *Diffusion of phenolic compounds through an HPDE geomembrane*, Geotechnical Engineering Journal of the SEAGS & AGSSEA, Vol. 43, n°4, ISSN 0046-58828.
- TOUZE-FOLTZ N., MENDES M., MÉRY J., MAZÉAS L., *Transfers of phenolic compounds through landfill bottom liners*, Indian Geotechnical Journal, soumise.

### Communications avec acte (7):

- PONS C., FARCAS F., RICHAUD E., FAYOLLE B., BOUCHEZ T., MAZEAS L. (2010) *Influence de la préoxydation d'un PEHD sur l'extraction des carbonyles et la croissance d'un biofilm*, Matériaux 2010, Nantes, France, 18-22 octobre 2010, thème 12 : Matériaux et environnement CdRom, référence 0136, 11p.
- FARCAS F., BOUCHEZ T., DURRIEU C., FAYOLLE B., LANOË M., MARTINS J., MAZE L., MERY J., PIERSON P., PONS C., RICHAUD E., RICHAUD E., SAÏDI F., TOUZE-FOLTZ N., (2011) *Durageos, Durabilité des géosynthétiques utilisés dans les installations de stockage de déchets non dangereux*, Rencontres Geosynthétiques 2011, Tour, France, 22-24 mars 2011, Thème 6, Proceeding (2011), pp. 295-302 .
- PONS C., FARCAS F., RICHAUD E., FAYOLLE B., BOUCHEZ T., MAZÉAS L. (2011) *Methodology to determine the service lifetime of HDPE geomembranes used in municipal solid waste landfills*, Thirteenth International Waste Management and Landfill Symposium, Sardinia, October 3 - 7.
- TOUZE-FOLTZ N., ROSIN-PAUMIER S., MAZÉAS L., GUENNE A. (2011) *Diffusion of volatile organic compounds through an HDPE geomembrane*. Proceedings Geofrontiers 2011, Dallas, Texas, USA, March 25-29.
- PONS C. FARCAS F., RICHAUD E., FAYOLLE B., BOUCHEZ T., MAZÉAS L. (2011) *Methodology to determine the service lifetime of HDPE geomembranes used in basal liner systems of municipal solid waste landfills, Sardinia 2011*, Thirteenth International Waste Management and Landfill Symposium, S. Margherita di Pula (Cagliari), Sardinia (Italy), 3 - 7 October 2011, session G13 “service lifetime of landfill barriers”.
- SOUSA J. MENDES, AHARI M, BARRAL C., GARDONI M., TOUZE-FOLTZ N. (2012) *Quantification of the impact of the transfer of phenolic compounds through landfill bottom liners*, Second Pan American Geosynthetics Conference & Exhibition, Geoamericas 2012, Lima, Peru, 1 - 4 May 2012.

### Communications sans acte (2)

FARCAS F., BOUCHEZ T., DURRIEU C., FAYOLLE B., LANOE M., MAZEAS L, MERY J, PIERSON P, PONS C, RICHAUD E, SAIDI F, TOUZE-FOLTZ N, (2011), *Durabilité des géosynthétiques utilisés dans les installations de stockage de déchets non dangereux – Projet DURAGEOS*, les entretiens du RGCU, Paris, 09 mars 2011.

PONS C., FARCAS F., FAYOLLE B., RICHAUD E., MAZEAS L., BOUCHEZ T. (2011) *Durabilité des géomembranes en PEHD dans les Installations de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND) - Extraction des produits carbonylés et croissance d'un biofilm*, Les entretiens du RGC&U, Paris, 09 mars 2011, Poster.

**Prix étudiants décernés par l'International Geosynthetic Society (IGS) (3) :**

- J. Sousa pour le Pérou (Geoamericas 2012) ;
- M. Mendes pour le Brésil (Geoamericas 2012) ;
- C. PONS pour la France (Eurogeo 2012).

**Thèse de doctorat :**

PONS C. (2009-2012), *Prédiction de la durabilité des géomembranes en PEHD utilisées dans les ISDND*, Thèse de l'Université Paris Est, école doctorale Science, Ingénierie et Environnement, thèse soutenue le 23 novembre 2012.