

Tensioactifs à base de substances renouvelables

Nicolas Noiret, Thierry Benvegna et Daniel Plusquellec

Summary

Surfactants from renewable resources

The development of surfactants based on natural renewable resources is a concept that is gaining recognition from detergent and cosmetic industries. This new class of biocompatible and biodegradable surfactants should be a response to the increasing consumer demand for products that are both greener and more powerful. These amphiphilic molecules are derived from natural oils and fats (lipophilic moiety) and could incorporate sugar- and polyol-type residues as the polar headgroups. The following survey on natural resource-based surfactants covers various aspects on natural raw materials, synthesis, industrial production, applications and prospects.

Mots-clés

Tensioactifs, matières premières renouvelables, lipides, sucres, polyols.

Key-words

Surfactants, renewable resources, lipids, carbohydrates, polyols.

Connu depuis l'Antiquité, le savon est resté jusqu'au XX^e siècle le seul agent de lavage et de nettoyage. Il faut attendre la fin du XVIII^e siècle pour que celui-ci devienne un produit de grande consommation. Ce développement est notamment lié aux travaux de N. Leblanc (1742-1806) qui découvre en 1790 un procédé de préparation du carbonate de sodium et de E. Chevreul (1786-1889) qui analyse les corps gras et isole les acides correspondants. Le développement de nouveaux agents tensioactifs est parallèle à la croissance de la pétrochimie et à la découverte des fibres synthétiques. La pénurie de corps gras pendant le dernier conflit mondial accentue encore le phénomène. Le savon se voit remplacé par des tensioactifs de synthèse dans les formulations détergentes à partir des années 50. Les deux leaders mondiaux sont alors Henkel (Allemagne) et Procter & Gamble (États-Unis).

Les exigences de biodégradabilité et de respect de l'environnement conduisent à la substitution des premiers sulfonates d'alkylbenzène ramifiés par leurs homologues linéaires, au développement des alcools gras éthoxylés et plus récemment des tensioactifs à base de sucres.

En 2001, l'Europe utilise 2,4 millions de tonnes de tensioactifs, soit en tant que matières premières pour la formulation, soit en tant que produits auxiliaires. Environ 50 % de la production est consommée pour la formulation de produits de nettoyage ou de lavage sous forme de détergents liquides ou en poudre, d'adoucissants ménagers et de divers produits d'entretien. La cosmétologie et l'hygiène corporelle représentent environ 10 % de la production à ce jour. Enfin, 40 % des besoins sont liés au développement de secteurs industriels aussi variés que l'industrie textile, le forage et le raffinage du pétrole, les industries métallurgique et minière, l'émulsification des bitumes, etc.

Des applications aussi diverses nécessitent une variété d'agents de surface généralement classés en fonction :

- de la nature de la tête polaire (non ionique, anionique, cationique ou amphotère). Les composés non ioniques

représentent désormais 51 % de la consommation en Europe, suivis par les tensioactifs anioniques (40 %) (*encadré 1*) ;

- de la longueur de la partie lipophile qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C₈-C₁₀), détergents (C₁₂-C₁₆), émulsionnants ou adoucissants (C₁₈-C₂₂) (*encadré 2*).

L'essentiel de la production mondiale d'agents de surface reste actuellement d'origine pétrochimique. Le taux de pénétration des tensioactifs d'origine végétale est aujourd'hui d'environ 20 %. L'accroissement de la part des matières premières renouvelables dans ce domaine permettra à terme de réduire les émissions de gaz carbonique, de sauvegarder les ressources fossiles et de répondre à l'image verte souhaitée par le consommateur.

Les matières premières principales

La synthèse de tensioactifs à partir uniquement de matières renouvelables passe par la connexion d'une partie hydrophile et d'une partie lipophile. Nous limiterons cette présentation aux composés représentant un marché significatif ou en devenir pour des molécules « 100 % naturelles ».

Partie lipophile

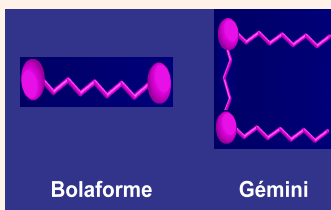
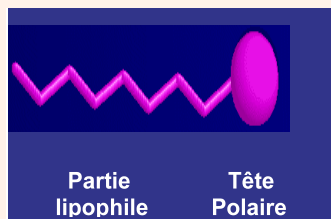
La partie lipophile est constituée à la base de triglycérides issus de sources végétales (80 %) ou animales (20 %). A l'heure actuelle, les sources lipidiques animales sont en pleine régression du fait, entre autres, des problèmes liés à l'encéphalopathie spongiforme bovine (ESB).

La variété des acides gras disponibles dans la nature est très grande et est spécifique de la source considérée (nature, localisation...). Néanmoins, les acides les plus courants représentent à eux seuls près de 95 % des acides gras totaux disponibles (*tableau 1*) : ils sont saturés (laurique, myristique, palmitique et stéarique) ou insaturés (oléique et linoléique). À côté de ceux-ci, de nombreux acides sont utilisables. Très

Encadré 1

Agents de surface, tensioactifs ou surfactants

Structures moléculaires



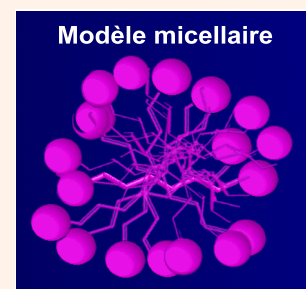
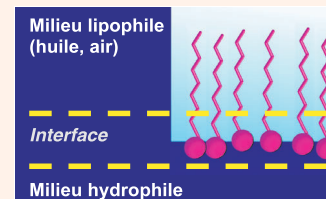
Ces molécules présentent au moins deux parties de polarités différentes (amphiphiles). Elles sont classées en fonction de la nature de la tête polaire : anioniques lorsque la tête polaire présente une charge négative (carboxylates CO_2^- , sulfonates SO_3^- , sulfates OSO_3^-), cationiques pour une charge positive (amines R_3NH^+ , ammoniums quaternaires R_4N^+), zwitterioniques lorsque une fonction anionique et une fonction cationique sont présentes (bétaines, phospholipides...) et enfin, les

tensioactifs non ioniques (éthoxylats, polyols...).

Différents agencements géométriques ont été proposés et étudiés (bolaformes, géminis, polymères, dendrimères) en extension des structures classiques monocaténares.

Propriétés aux interfaces

La propriété fondamentale des tensioactifs est de s'adsorber aux interfaces. Ainsi, mis en solution dans l'eau, ils se partagent entre l'interface eau/air (ou le cas échéant eau/huile) et le milieu. La partie hydrophile est alors orientée vers la phase aqueuse et la partie lipophile vers l'huile ou l'air. Lorsque la concentration est suffisante pour saturer l'interface, les molécules en excès s'autoassocient en petits agrégats dynamiques dont le cœur rassemble des chaînes hydrophobes et la face externe est constituée des têtes polaires. La nature des tensioactifs, la température, la concentration, les additifs..., déterminent la forme des agrégats observés.



Encadré 2

Notion de HLB

Le concept de la HLB (hydrophilic/lipophilic balance) rend compte de l'hydrophilie d'un tensioactif donné. Basée sur l'échelle de Griffin [10], fixant une valeur de HLB = 1 pour l'acide oléique et de HLB = 20 pour l'oléate de potassium, elle conduit à une classification des tensioactifs à partir de l'équilibre existant entre la partie hydrophile et la partie lipophile : pour une HLB < 9, le tensioactif sera lipophile tandis qu'au-dessus de 11, il sera hydrophile. Ceci permet d'orienter rapidement un amphiphile donné vers telle ou telle application.

Propriétés de base du tensioactif	HLB
Antimousse	1,5-3
Émulsifiant eau dans huile	3-6
Mouillant	7-9
Émulsifiant huile dans l'eau	8-13
Détergent	13-15
Peptisant-solubilisant	15-18

Segmentation des domaines applicatifs en fonction de la HLB des tensioactifs.

minoritaires globalement, ils sont en général isolés à partir de sources végétales originales dans lesquelles ils sont souvent majoritaires. Leur intérêt provient de particularités structurales (longueur de chaînes particulières, fonctions chimiques originales...). Dans ce cas, leur utilisation représente souvent un marché restreint en volume.

Les huiles issues de la trituration des graines sont obtenues, après raffinage, principalement sous forme de triglycérides, transformés en intermédiaires de bases pour les synthèses de tensioactifs : esters méthyliques, alcools ou amines (figure 1).

Partie hydrophile d'origine végétale : sucres et polyols

La partie hydrophile est issue de coproduits de l'industrie de l'amidon ou de sucres (maïs, betteraves à sucre ou céréales), de (poly)glycérol(s), de peptides, d'acides aminés (hydrolysats de protéines).

L'intérêt des sucres de faible poids moléculaire en tant que substrats pour l'industrie est basé sur leur disponibilité en quantités importantes, leur faible coût de production et leur

Tableau I - Répartition et composition moyenne des principales huiles végétales de la production mondiale (d'après [14]).

		Palmiste	Coprah	Palme	Olive	Arachide	Colza standard	Tournesol standard	Soja	Coton
% production mondiale (huiles végétales)		3 %	3 %	23 %	3 %	5 %	15 %	10 %	28 %	4 %
Caprylique	$\text{C}_8:0$	2-5 %	6-10 %	-	-	-	-	-	-	-
Caprique	$\text{C}_{10:0}$	3-5 %	6-10 %	-	-	-	-	-	-	-
Laurique	$\text{C}_{12:0}$	44-51 %	39-54 %	traces	-	-	-	-	-	-
Myristique	$\text{C}_{14:0}$	15-17 %	15-23 %	1-2 %	-	-	0-1 %	-	traces	0-2 %
Palmitique	$\text{C}_{16:0}$	7-10 %	6-11 %	43-46 %	8-14 %	8-13 %	1-5 %	5-7 %	8-13 %	17-31 %
Stéarique	$\text{C}_{18:0}$	2-3 %	1-4 %	4-6 %	3-6 %	3-4 %	0-2 %	4-6 %	2-5 %	1-3 %
Oléique	$\text{C}_{18:1}$	11-18 %	4-11 %	37-41 %	61-80 %	43-66 %	50-65 %	15-25 %	17-26 %	13-21 %
Linoléique	$\text{C}_{18:2}$	1-4 %	1-2 %	9-12 %	3-14 %	14-28 %	15-30 %	62-70 %	50-62 %	34-60 %
autres		traces	traces	traces	<2 %	<5 %	<15 %	<5 %	<10 %	<1 %

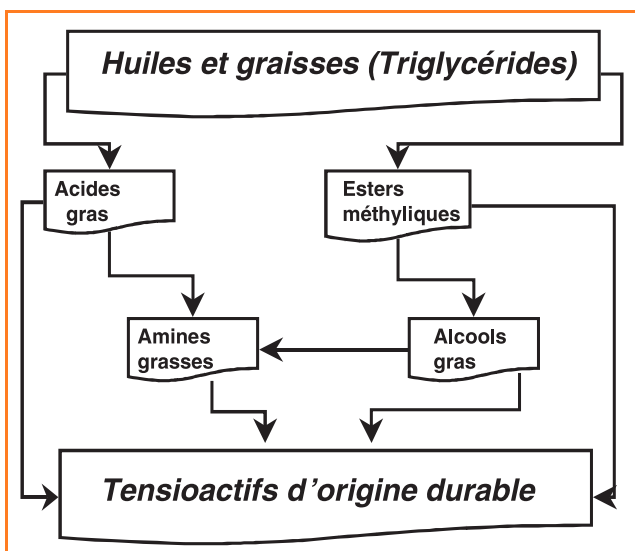


Figure 1 - Filières d'obtention d'intermédiaires pour la synthèse de tensioactifs d'origine durable à partir des triglycérides.

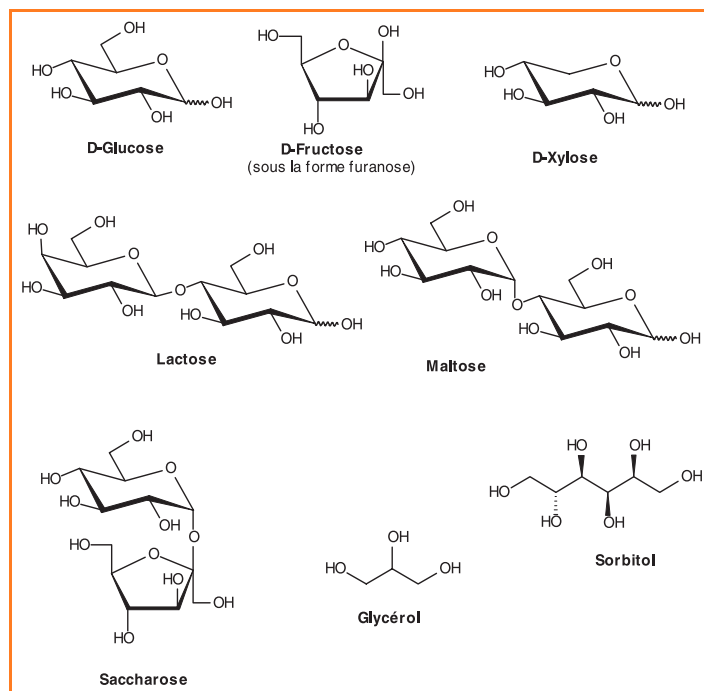


Figure 2 - Structures chimiques des sucres et polyols naturels les plus abondants.

Tableau II - Sucres et polyols : accessibilité et prix au marché mondial.

	Production mondiale ^a (t/an)	Prix ^b (/kg)
Saccharose	110 000 000	0,5
D-Glucose	5 000 000	0,6
Glycérol	660 000	1,2
Sorbitol	650 000	0,7
Lactose	180 000	0,7
D-Fructose	50 000	1,3
Maltose	3 000	2,5
D-Xylose	1 000	6,0

^aEstimation basée sur les informations fournies par les producteurs ; ^bles prix indiqués sont les prix pratiqués au marché mondial pour des quantités délivrées à la tonne, éventuellement après correction des aides européennes. A titre de comparaison : aniline et benzaldéhyde (6 /kg) ; toluène (0,7 /kg).

pureté énantiomérique [1]. Les prix, au marché mondial, des sucres les plus abondants (tableau II) se comparent favorablement aux matières premières de base et aux solvants issus de l'industrie pétrochimique.

Le saccharose reste le produit organique pur produit à la plus grande échelle dans le monde, suivi par l'un de ses monosaccharides constitutifs, le D-glucose ou dextrose. Celui-ci est obtenu par ailleurs par hydrolyse de l'amidon, et peut être réduit par hydrogénation catalytique en sorbitol. Le glycérol, coproduit de la fabrication du biocarburant diesel, constitue une autre source abondante de polyol naturel (figure 2).

Enfin, la glycine bêtaïne, coproduit de l'industrie sucrière et les hydrolysats de protéines constituent par ailleurs des précurseurs intéressants pour l'élaboration de tensioactifs cationiques ou zwitterioniques, dont nous ne développerons pas ici davantage la synthèse et l'utilisation.

Grâce à leur disponibilité, les sucres et les polyols ont trouvé, au cours des dernières décennies, leur place en tant que têtes polaires pour l'élaboration de nouveaux tensioactifs non ioniques biocompatibles et biodégradables.

Principaux tensioactifs « purement » d'origine végétale

Les alkyl polyglucosides (schéma 1)

Les tensioactifs à base de sucre les plus utilisés par les industries agrochimiques et de la détergence sont les alkyl polyglucosides (APG) [2] : ils représentent un marché mondial de 100 000 t/an dont 50 000 t/an pour l'Europe, en croissance rapide. Commercialisés pour la première fois vers la fin des années 1970, ils sont aujourd'hui produits principalement par Cognis, Seppic, ICI, Kao, Union Carbide et BASF. Cette nouvelle classe de tensioactifs comprend une partie lipophile dérivée d'alcools gras (huiles de coprah ou de palme) et une partie hydrophile constituée de glucose issu d'amidon de maïs ou de blé. La plupart des APG commercialisés sont des mélanges d'isomères dans lesquels l'unité polysaccharidique varie entre 1 et 6. Selon la nature de la matière première glucose utilisée, deux procédés de synthèse se sont avérés appropriés à la fabrication des APG à l'échelle industrielle :

- le procédé direct qui consiste à faire réagir le glucose avec l'alcool gras en présence d'un catalyseur acide (glycosidation de Fisher) [3] ;
- et un procédé de transacétalisation en deux étapes mettant en jeu du butanol [2]. Les APG trouvent des applications

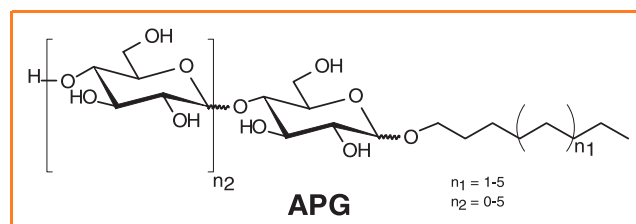


Schéma 1 - Alkyl polyglucosides.

principalement comme agents moussants et comme émulsifiants. Les dérivés à longues chaînes (C_{12-16}) sont utilisés comme co-tensioactifs en détergence et comme tensioactifs très doux pour les soins corporels nettoyants, tandis que les composés à chaîne plus courte (C_{8-11}) trouvent des applications comme agents mouillants dans l'industrie agrochimique. Les APG présentent un très faible potentiel d'irritation de la peau et améliorent d'autre part la compatibilité dermique des tensioactifs anioniques utilisés comme le lauryl éther sulfate de sodium, connus pour être plus agressifs.

Les sucroesters (schéma 2)

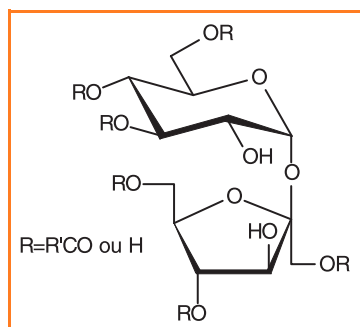


Schéma 2 - Sucroesters.

Les tensioactifs d'origine naturelle les plus connus sont probablement les esters de saccharose et d'acides gras ou sucroesters. La chimie du saccharose reste encore difficile à mettre en œuvre, du fait de la présence de 8 hydroxyles dont les réactivités sont voisines et d'une liaison glycosidique (donc acétalique) facilement hydrolysable.

La synthèse de sucroesters de structure bien définie a été envisagée par voie enzymatique [4] ou par l'utilisation de réactifs sélectifs [5], mais les procédés correspondants restent actuellement trop coûteux pour envisager leur utilisation dans le domaine des tensioactifs. Les sucroesters sont produits industriellement par une réaction de transestérification impliquant le saccharose et une coupe d'esters méthyliques d'acides gras [6]. Un tel procédé conduit à la formation de mélanges complexes de mono-, di- et polyesters, chaque degré d'acylation du saccharose étant constitué de mélanges de régioisomères.

La nature et le nombre de chaînes grasses introduites sur le saccharose permettent cependant de moduler les propriétés des sucroesters et de les adapter à un système colloïdal approprié. Les mono- et diesters du saccharose présentent 6 ou 7 hydroxyles libres et sont, de ce fait, hydrophiles (HLB élevées). Ces esters se prêtent donc à la stabilisation d'émulsions H/E (huile dans l'eau), par exemple des produits lactés.

L'accroissement du degré d'acylation du saccharose conduit à des composés lipophiles (HLB faibles) qui stabilisent des émulsions E/H (eau dans l'huile), par exemple des margarines, des vitamines lipophiles, etc.

La plupart des sucroesters étant des composés sans saveur (ou légèrement amers) et sans odeur, ils se prêtent à la fois au domaine alimentaire et en cosmétologie. Par ailleurs, il a été démontré que les sucroesters possèdent des propriétés bactériostatiques antimicrobiennes et non irritantes. De ce fait, ils trouvent des applications dans les produits de soins. Enfin, des palmitates de saccharose mis au point pour les



Schéma 3 - Esters de (poly)glycérol.

stéarinerie Dubois en France devraient être exploités rapidement pour élaborer des microcapsules sous forme de vésicules multilamellaires pour la libération contrôlée de principes actifs.

Au Japon, les sucroesters sont autorisés dans tous ces domaines ; aux États-Unis, la Food and Drug Administration (FDA) autorise l'utilisation des sucroesters comme émulsifiants et agents de texture dans l'alimentation ou comme couche protectrice pour la conservation des fruits. En Europe, la consommation alimentaire de sucroesters (E473) est limitée à 25 mg/j/kg.

Les principaux producteurs de sucroesters sont MCF et Dai-ichi Kogno Seiyaku (groupe DSK) au Japon, Croda, Sisterna (représenté en France par Unipex) et le groupe SKW en Europe et en Amérique du Nord. La production globale est estimée à 6 000 t/an. La demande et la valeur marchande des sucroesters devrait cependant s'accroître avec la découverte de nouveaux procédés plus sélectifs de fabrication des composés les moins substitués.

Les esters de (poly)glycérol (schéma 3)

Les esters de (poly)glycérol sont des composés entièrement végétaux qui rivalisent par leur performance et leur polyvalence avec les dérivés de l'oxyde d'éthylène (alcools et alkylphénols éthoxylés). La modulation possible de l'hydrophilie des têtes polaires en fonction du degré d'oligomérisation du glycérol (diglycérol, triglycérol, etc.) [7] couplée à la variabilité de la nature et du nombre de chaînes grasses conduit à une gamme étendue d'esters de polyglycérol qui couvrent une plage de valeurs HLB comprise entre 1 et 17. Les applications de ces tensioactifs sont nombreuses et variées et concernent aussi bien la dépollution des sols, les industries agroalimentaires que la cosmétique. Un des obstacles au développement des esters de polyglycérol en formulation est d'ordre technique. La cause de cette désaffection réside dans leur mode de production conduisant à des mélanges hétérogènes de différents polymères linéaires mais également ramifiés et cycliques dont la composition est mal définie (figure 3). Les performances des tensioactifs ainsi que leur biocompatibilité et leur biodégradabilité sont donc mal contrôlées [7]. Néanmoins, depuis une dizaine d'années, sont apparus sur le marché des polyglycérols obtenus par un autre procédé, dont la composition chimique est mieux définie comme la

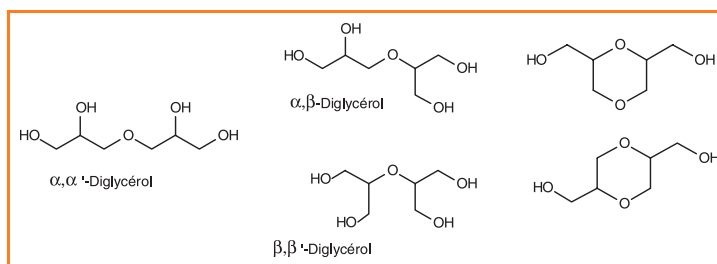


Figure 3 - Isomères linéaires, ramifiés et cycliques du diglycérol.

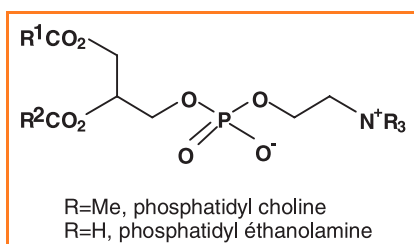


Schéma 4 – Phospholipides.

gamme de produits Di-, Tri-, Poly-3 et Poly-4 glycérols commercialisés par Solvay.

Les phospholipides (schéma 4)

Tensioactifs naturels par excellence, ils sont en effet extraits de matières premières naturelles et peuvent être utilisés directement sans transformation ultérieure. Commercialement parlant, les sources de phospholipides sont le soja, le colza, le tournesol et les œufs. Totalement biocompatibles, ils peuvent être utilisés dans toutes les applications en contact direct avec l'homme. Le marché demeure néanmoins relativement faible, par rapport aux APG par exemple.

Orientations et perspectives actuelles

A l'heure actuelle, les débouchés des tensioactifs d'origine végétale demeurent limités à des marchés de niches, à forte valeur ajoutée. Le challenge du futur proche est de grignoter des parts de marché sur les tensioactifs d'origine pétrolière

et donc de conquérir les marchés de masse de la détergence et des agents de surface. Au niveau moléculaire, l'apparition de nouvelles molécules originales « à potentiel commercial » est envisageable, dans le cadre fixé par cet article, autour de variations (bolaformes, géminis [8], catanioniques [9]...) des fonctionnalités existantes et maîtrisées. De plus, l'attrait des consommateurs pour les composés « naturels » et la restriction, à terme, de l'utilisation de l'oxyde d'éthylène ouvrent encore la voie pour de nouvelles recherches pour substituer les éthoxylats par, par exemple, des polyols (encadré 3). Les autres enjeux du chimiste se situent autour du développement de méthodes de synthèses industrielles plus performantes (sélectivité, rendement...).

Sur la partie lipidique, de nombreux efforts ont aussi été entrepris pour améliorer les sources végétales traditionnelles et obtenir des productions régulières en volume et en qualité d'une année à l'autre en maintenant des prix compétitifs. En parallèle, de nouvelles sources sont en développement pour augmenter le panel d'acides gras disponibles et l'adapter en particulier aux besoins de la grande détergence. Néanmoins, les contraintes liées à l'introduction d'une nouvelle culture sont nombreuses et limitent les perspectives de développements à court terme : adaptation aux conditions climatiques européennes, nécessité de pouvoir mécaniser les récoltes, constances de la production, création de filières de valorisation des tourteaux, volonté politique...

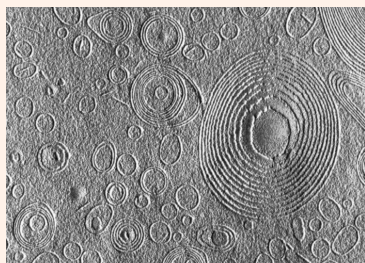
Au bilan, le développement industriel des tensioactifs d'origine durable (TOD) est encore limité. Le passage obligé du marché de niches aux grands marchés traditionnels n'est pas seulement un problème de chimistes : la difficulté est qu'il implique une maîtrise complexe et intégrée de la filière, de la production agricole à l'utilisateur. Là sont les enjeux du futur pour un développement durable...

Encadré 3

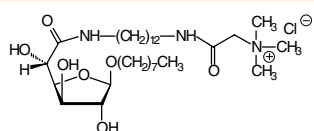
Développer de nouveaux tensioactifs à potentiel applicatif

Proposer de nouveaux tensioactifs « commercialisables » apparaît de plus en plus difficile. Nous nous sommes attachés depuis plusieurs années à développer différentes familles de tensioactifs selon deux approches ayant en commun, d'une part, d'intégrer dès la conception des molécules et des synthèses, la possibilité d'étendre le volume des synthèses et, d'autre part, d'évaluer rapidement les propriétés physico-chimiques intrinsèques des tensioactifs et de leur comportement général en formulations.

Bolaamphiphiles pour la vectorisation et l'encapsulation



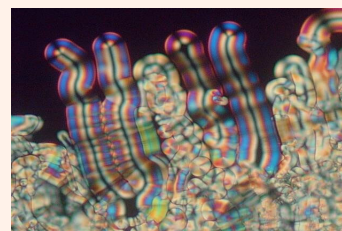
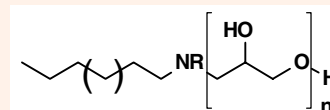
Vésicules spontanées à partir de bolaformes cationiques dissymétriques en conformation transmembranaire (microscopie électronique par cryofracture).



A partir de modèles issus de la nature, des structures bolaformes simplifiées sont développées et montrent des propriétés d'autoassociation originales. Dans cette approche, la volonté affichée est, d'une part, d'étudier les modes d'agrégation et le comportement général de ces amphiphiles en préparant les modèles nécessaires, et d'autre part, de proposer au développement les molécules d'accès rapide [11].

Amines polyglycérillées définies

La recherche de nouveaux débouchés pour le glycérol et de molécules de substitution aux éthoxylats nous a conduits à étudier les possibilités des amines polyglycérillées à cet effet. Dans cette approche orientée explicitement vers des tensioactifs de grande consommation, la synthèse doit être simple et les caractérisations sont orientées en premier lieu vers l'applicatif afin de comparer, dans ce cas, les nouvelles molécules avec leurs homologues éthoxylés [12-13].



Cristaux liquides (myélines) lyotropes d'amines polyglycérillées (microscopie à polarisation).

Références

- [1] *Carbohydrates as Organic Raw Materials*, F.N. Lichtenthaler (ed.), VCH, Weinheim, Germany, **1991**.
- [2] *Alkylpolyglycosides – Technology, Properties and Applications*, K. Hill, W. von Rybinski, G. Stoll (ed.), VCH, Weinheim, Germany, **1997** ; von Rybinski W., Hill K., *Novel Surfactants, Preparations, Applications, Biodegradability*, K. Holmberg, (ed.), Marcel Dekker, New-York, **1998**, p. 31.
- [3] Fischer E., *Ber. Deutsch Chem. Ges.*, **1893**, *26*, p. 2400.
- [4] Riva S., Chopineau J., Kieboom A.P.G., Klibanov A.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, p. 584.
- [5] Kahn R., *Pure Appl. Chem.*, **1984**, *56*, p. 833 ; Chauvin C., Baczo C., Plusquellec D., *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, p. 2291 ; Baczo C., Nugier-Chauvin C., Banoub J., Thibault P., Plusquellec D., *Carbohydr. Res.*, **1995**, *269*, p. 79.
- [6] Hill K., Falkowski J., Biermann S., Brand C., DE 4212155, **1992**, Henkel KgaA, Zucker-Aktiengesellschaft Uelzen-Braunschweig in Uelzen, CA 120 : 194484, **1994**.
- [7] Cassel S., Debaig C., Benvegno T., Chaimbault P., Lafosse M., Plusquellec D., Rollin P., *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, p. 875 ; Programme FAIR CT 97-1829.
- [8] Zana R., Gemini surfactants, *Specialist surfactants*, T.D. Robb (ed.), Chapman Hall, London, **1996**, p. 81 ; In M., Gemini Surfactants and Surfactant Oligomers, *Reactions and Synthesis in Surfactant Systems*, J. Texter (ed.), Marcel Dekker, New-York, États-Unis, **2001**, p. 59.
- [9] Khan A., Marques E., Catanionic surfactants, *Specialist surfactants*, T.D. Robb (ed.), Chapman Hall, London, **1996**.
- [10] W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chem.*, **1954**, *1*, p. 311 ; *ibid*, **1954**, *5*, p. 249.
- [11] Guilbot J., *thèse de doctorat* (Rennes I/ENSCR), **1999**.
- [12] Rivaux Y., *thèse de doctorat* (Rennes I/ENSCR), **1996**.
- [13] Algarra L., *thèse de doctorat* (Rennes I/ENSCR), **1999**.
- [14] Karleskind A., Wolff J.-P., *Manuel des corps gras*, Association Française pour l'Étude des Corps Gras, Paris, Lavoisier, **1992**.



T. Benvegno

Thierry Benvegno¹ est maître de conférences et **Nicolas Noiret²** est chargé de recherches CNRS à l'ENSC de Rennes*.

Daniel Plusquellec³ est professeur des universités et directeur de l'ENSC de Rennes*.



D. Plusquellec



N. Noiret

* École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, UMR CNRS 6052 « Synthèses et activations de biomolécules », Institut de Chimie de Rennes, avenue du Général Leclerc, 35700 Rennes-Beaulieu.

¹ Tél. : 02 23 23 80 60. Fax : 02 23 23 80 46.
E-mail : Thierry.Benvegno@ensc-rennes.fr

² Tél. : 02 23 23 80 61. Fax : 02 23 23 80 46.
E-mail : Nicolas.Noiret@ensc-rennes.fr

³ Tél. : 02 23 23 80 02. Fax : 02 23 23 81 11.
E-mail : Daniel.Plusquellec@ensc-rennes.fr