

Les esters de sucres : voies de synthèse et potentialités d'utilisation

Salvator Piccicuto ⁽¹⁾, Christophe Blecker ⁽¹⁾, Jean-Christophe Brohée ⁽²⁾,
Aimée Mbampara ⁽²⁾, Georges Lognay ⁽²⁾, Claude Deroanne ⁽¹⁾, Michel Paquot ⁽³⁾,
Michel Marlier ⁽²⁾

⁽¹⁾ Unité de Technologie des Industries agro-alimentaires. Faculté universitaire des Sciences agronomiques de Gembloux. Passage des Déportés, 2. B-5030 Gembloux (Belgique). E-mail : blecker.c@fsagx.ac.be

⁽²⁾ Unité de Chimie générale et organique. Faculté universitaire des Sciences agronomiques de Gembloux. Passage des Déportés, 2. B-5030 Gembloux (Belgique).

⁽³⁾ Unité de Chimie biologique industrielle. Faculté universitaire des Sciences agronomiques de Gembloux. Passage des Déportés, 2. B-5030 Gembloux (Belgique).

Reçu le 10 janvier 2001, accepté le 15 octobre 2001.

Les esters de sucres sont des tensioactifs non-ioniques présentant de nombreux avantages dont notamment la diversité des structures disponibles et le caractère inoffensif, tant pour la santé que pour l'environnement. Leurs applications potentielles touchent des domaines aussi variés que l'alimentation humaine (avec par exemple la mousse au chocolat), la formulation de médicaments et de produits phytosanitaires ou encore l'étude des protéines membranaires. Il faut également noter que d'intéressantes activités biologiques ont été mises en évidence dans certains groupes d'esters de sucres. Le nombre de publications relatives aux esters de sucres a considérablement augmenté depuis dix ans. Ces textes décrivent essentiellement les multiples modes de synthèse envisageables pour la production de telles molécules, le plus souvent à l'échelle du laboratoire. Une méthode de synthèse a été la plus étudiée au cours de cette dernière décennie : la voie biotechnologique exploitant les capacités de synthèse d'enzymes. Pour toutes ces raisons, il a semblé opportun de rassembler les connaissances disponibles au sujet de ces molécules.

Mots-clés. Ester de sucres, sucroester, biosurfactant, synthèse chimique, synthèse enzymatique, applications, alimentation, activités biologiques, médicaments..

Sugar esters: ways of synthesis and potential applications. Sugar esters are nonionic surfactants and exhibit relevant properties as structural diversity and environmental and health safety. Their potential applications extend from human food to drugs formulation and biochemical studies. Some sugar esters also exhibit interesting biological activities. A lot of papers have been submitted during the last ten years. Those articles describe the various ways of synthesis of those compounds at the laboratory scale. During the last ten years, the most studied method was the biotechnological way using enzyme as a catalyser. For all those reasons, a review of available knowledge on these molecules has been envisaged.

Keywords. Sugar esters, surface active agents, chemical synthesis, enzymic synthesis, applications, food, biological activities, drugs.

1. INTRODUCTION

L'industrie des tensioactifs est à la recherche de nouvelles molécules possédant des caractéristiques fonctionnelles bien précises et répondant aux exigences de plus en plus strictes en termes de qualité environnementale. Les tensioactifs sont de plus en plus utilisés dans les formulations et, par conséquent, une quantité importante de tensioactifs est produite et se retrouve ensuite dans la nature. Ceci implique la

production de composés à la fois économiques (matières premières et procédés de fabrication) et respectueux de l'environnement. Les végétaux constituent une source inépuisable et diversifiée de matériaux de base. Chaque année, la photosynthèse permet la fixation d'environ 10^{10} T de gaz carbonique soit environ 10 fois l'énergie utilisée durant cette période dans le monde. Il faut absolument envisager d'utiliser cette biomasse dans des applications autres qu'énergétiques afin de rentabiliser au mieux son potentiel.

Les esters de sucres sont arrivés dans ce contexte, apportant de nouvelles solutions aux industriels du secteur des tensioactifs (Sin *et al.*, 1998). Les avantages des esters de sucres (**Tableau 1**) seront sans doute décisifs dans un avenir proche. Constitués d'un groupement osidique hydrophile et d'une chaîne grasse hydrophobe, les sucroesters possèdent un caractère amphiphile (**Figure 1**). Cette caractéristique leur confère une affinité particulière pour les interfaces de type air/eau et eau/huile et, en conséquence, la capacité d'abaisser l'énergie libre de ces interfaces. Ce phénomène est à la base de la stabilisation de systèmes dispersés.

Les premiers esters de sucres commercialisés sont les esters de saccharose. Tout d'abord autorisés en 1959 au Japon, ces composés ont ensuite été agréés

Tableau 1. Avantages des esters de sucres en tant que tensioactifs — *Advantages of sugar esters as surface active molecules* (Ducret *et al.*, 1995; 1996).

- matières premières peu coûteuses et renouvelables
- biodégradabilité complète tant en aérobiose qu'en anaérobiose
- molécules ne présentant ni toxicité (lors de la digestion, les sucroesters sont convertis en sucres et en acides gras, donc en molécules métabolisables), ni caractère irritant
- absence de goût et d'odeur
- molécules non-ioniques
- large gamme de structures disponibles

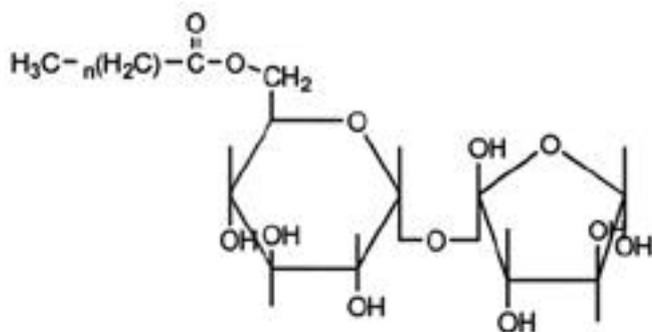


Figure 1. Ester de saccharose — *Sucrose ester*.

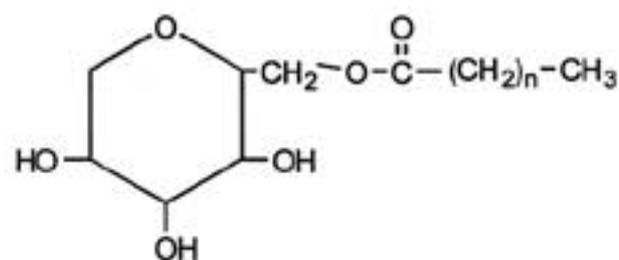


Figure 2. Monoesters de sorbitan — *Sorbitan monoesters*.

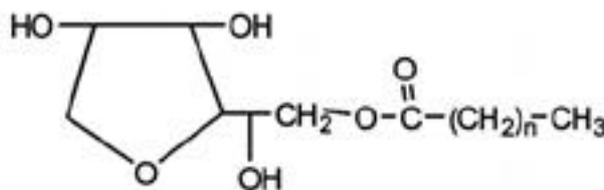
par la *Food and Drug Administration* (USA) en 1983 (Nakamura, 1997). Parmi les sucroesters disponibles dans le commerce, on retrouve les esters de saccharose et également les esters de sorbitan, mieux connus sous les appellations commerciales *Tween* et *Span* (**Figure 2**). Une troisième famille de tensioactifs dérivés de sucres mérite d'être citée : les alkylpolyglycosides (**Figure 3**). Ces molécules, issues de la transformation de l'amidon, ne sont pas des esters de sucres mais dérivent du glucose.

Les esters de sucres amphiphiles et de structure simple ne sont pas disponibles dans la nature. Leur synthèse est réalisée par voie chimique, entraînant la production d'une quantité non négligeable de produits secondaires. Ces derniers doivent être éliminés, ce qui implique des coûts de purification relativement importants. Ce problème peut être contourné en optant pour une voie de synthèse beaucoup plus spécifique : la biocatalyse (Sarney, Vulfson, 1995). L'utilisation de lipases permet d'envisager le greffage d'un acide gras sur un sucre grâce à une liaison ester. Dans le présent article, l'accent sera placé sur cette dernière voie de synthèse tout en gardant à l'esprit que seule la voie chimique est exploitée à ce jour.

2. VOIES DE SYNTHÈSE DES ESTERS DE SUCRES

2.1. Synthèse chimique

D'un point de vue général, la réaction envisagée est une estérification (**Figure 4**) ou une transestérification (**Figure 5**) réalisée à haute température en présence d'un catalyseur alcalin (Fregapane *et al.*, 1994). Les substrats nécessaires sont tout d'abord la source de sucre et ensuite un chlorure ou un anhydride d'acide gras. Ce type de synthèse ne permet de contrôler ni le site de réaction, ni le nombre de groupements hydroxyles qui seront estérifiés (Plou *et al.*, 1995 ; Sin *et al.*, 1998 ; Spiliotis *et al.*, 2000). Toutefois, un choix judicieux du catalyseur alcalin et des conditions de réaction permet d'orienter la réaction : Liu *et al.* (1996) ont employé un mélange d'oléate de sodium et



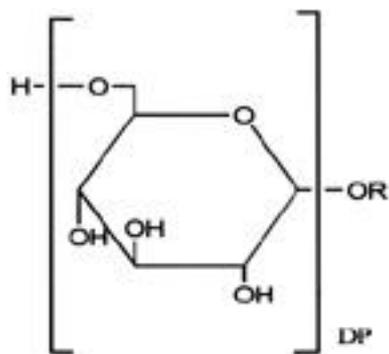


Figure 3. Alkylpolyglycoside — *Alkylpolyglycoside*.



Figure 4. Équation générale de la réaction d'estérification — *General equation of the esterification reaction*.



Figure 5. Équation générale de la réaction de transestérification — *General equation of the transesterification reaction* (Met = méthyl).

d'oléate de lithium leur permettant d'obtenir un produit constitué de 33 % de monoesters et de 36 % de diesters. Le **tableau 2** reprend quelques exemples de synthèses chimiques.

Trois systèmes se partagent l'essentiel de la production des esters de sucres (Wagner *et al.*, 1990, 1991) :

- la transestérification à partir d'esters méthyliques d'acides gras et de sucres, catalysée par une base dans un milieu anhydre ;

- l'émulsion transparente qui consiste à réaliser une transestérification par une base à partir d'esters méthyliques d'acides gras et d'un sucre dans une microémulsion sous vide (afin d'évacuer le méthanol formé au cours de la réaction) ;
- l'utilisation de chlorures d'acide comme donneurs d'acyle dans les solvants anhydres.

Les principaux inconvénients de ces méthodes, en dépit des nombreuses améliorations apportées et brevetées, sont l'obtention de sous-produits (provoquant une coloration), l'utilisation de solvants toxiques qu'il faut éliminer et la production en mélange d'esters portant un nombre variable de chaînes grasses (Cao, Fisher, 1997). La protection et la déprotection de groupements hydroxyles permettent de choisir le site de réaction et le degré d'estérification mais ces étapes sont souvent complexes et fastidieuses (Khaled *et al.*, 1992 ; Rich *et al.*, 1995 ; Shibatani *et al.*, 1997) et donc peu attractives pour l'industrie qui leur préfère les synthèses chimiques sans réel contrôle du site d'estérification.

Historiquement, la synthèse chimique de sucroesters fut pour la première fois réalisée par Herzfeld. Dès les années 50, suite à la mise en évidence de leurs principaux avantages, l'industrie voyait en eux les tensioactifs du futur. Le procédé de synthèse développé alors est une transestérification requérant l'usage d'un solvant (diméthylsulfoxyde ou diméthylformamide) et d'un catalyseur alcalin. Des rendements avoisinant 30 % de mono- et diesters étaient ainsi obtenus. La réactivité des groupements hydroxyles portés par le sucre lors de cette synthèse suit l'ordre suivant : 6 > 6' > 1' > OH secondaires (Allen, Tao, 1999). Ces sites de réactions sont illustrés à la **figure 6**.

Tableau 2. Exemples d'esters de sucres produits par voie chimique — *Examples of sugar esters produced by a chemical process*.

Sucre	Ester réactif	Solvant	Catalyseur	Référence
Saccharose	Stéarate d'éthyle	DMSO	Carbonate de potassium	Farone, Serfass, 1998
	Stéarate de méthyle	DMSO	Lactate de potassium	Matsumoto <i>et al.</i> , 1992
	Chlorure de palmitoyle	DMF	Carbonate de potassium	Kea, Charles, 1986
	Palmitate de méthyle	NC	Oléate de lithium et de sodium	Liu <i>et al.</i> , 1999
Maltose	Octanoate de méthyle	Pyridine	NC	Philippe, 1996
	Oléate de méthyle	Pyridine	NC	Philippe, 1996
Fructose	Octanoate de méthyle	Pyridine	Triméthylamine	Philippe, 1994
	Oléate de méthyle	Pyridine	Triméthylamine	Philippe, 1994
Glucose	Oléate de méthyle	NC	Sodium métallique	Kuang <i>et al.</i> , 2000
	Stéarate de méthyle	NC	Sodium métallique	Kuang <i>et al.</i> , 2000

DMSO : diméthylsulfoxyde ; DMF : diméthylformamide ; NC : non communiqué.

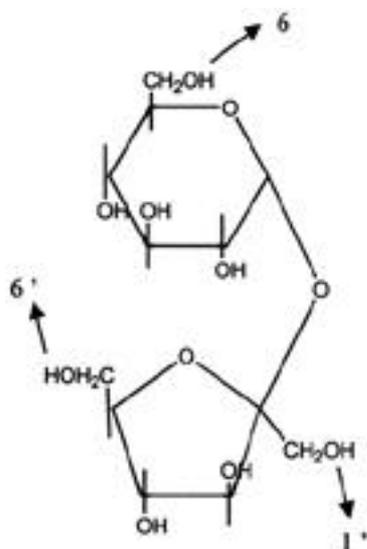


Figure 6. Sites préférentiels d'estérification chimique sur le saccharose — *Preferential sites of esterification on a sucrose molecule.*

Ces dernières années, une alternative a été évoquée par de nombreux groupes de recherche : l'utilisation d'enzymes afin d'orienter les réactions de synthèse (Ferrer *et al.*, 1999). De nombreux essais de synthèse d'esters de sucres par voie enzymatique ont été réalisés à l'échelle du laboratoire (**Tableau 3**) et pourraient constituer une alternative à la production chimique classique. Remarquons tout de même que malgré ses désavantages, la voie de synthèse chimique reste actuellement la seule envisagée industriellement.

2.2. Synthèse enzymatique

L'utilisation d'enzymes pour catalyser les réactions de synthèse permet de cibler le site de réaction et aussi d'opérer dans des conditions plus douces, limitant ainsi les réactions secondaires comme la caramélisation. Les seuls contaminants présents suite à la synthèse enzymatique sont le sucre et l'acide gras résiduels (Cao *et al.*, 1998). Il faut cependant noter que la gamme de substrats accessibles par cette approche est plus limitée (Cheetam, 1993 ; Sarney, Vulfson, 1995 ; Leblanc *et al.*, 1998). Le **tableau 4** présente les avantages et inconvénients des deux voies de synthèse.

Le principe de la synthèse enzymatique est d'utiliser une enzyme hydrolytique (le plus souvent une lipase, nom abrégé d'une triacylglycéról acylhydrolase) dans un milieu non aqueux. Dans ces conditions, l'activité de la lipase est inversée, passant de l'hydrolyse à l'estérification (Ferrer *et al.*, 1999). La biocatalyse permet d'envisager la production sélective de structures complexes et originales. Citons par exemple des esters de sucres de polymères

branchés de 2 ou 3 unités de base qui présentent potentiellement une activité interfaciale inhabituelle et donc ouvre la voie à de nouvelles formulations (Gao *et al.*, 1999).

L'optimisation d'une réaction biocatalysée doit tenir compte de nombreux paramètres (Coulon, Ghoul, 1998 ; Krishna *et al.*, 1999).

L'activité d'eau. Une teneur minimale en eau est nécessaire afin de maintenir l'enzyme dans sa conformation active (Gorman, Dordick, 1992 ; Blecker, 1993 ; Liaquat, Owusu Apenten, 2000). Cette teneur varie en fonction du type de lipase (Svensson *et al.*, 1994 ; Wehtje, Adlercreutz, 1997).

La nature de solvant organique. Trois aspects sont à prendre en compte, à savoir le rendement réactionnel, la rentabilité et le respect de la législation concernant l'utilisation des solvants dans le domaine alimentaire. De plus, le solvant doit pouvoir solubiliser les substrats. Le volume de solvant doit également être optimisé afin de ne pas diminuer le contact des réactifs avec l'enzyme.

La nature du donneur acyle.

La quantité de lipase, la forme de l'enzyme (immobilisation).

Les conditions de réactions. Température, pH, temps de réaction et rapport molaire entre les substrats.

Lors du choix du solvant, le critère à prendre en compte est sa polarité (Carrea *et al.*, 1995 ; Coulon, Ghoul, 1998). Celle-ci peut être évaluée par le logarithme du coefficient de partition ($\log P$) du solvant dans un système biphasique octanol/eau (Laane *et al.*, 1986). Les solvants peu ou non polaires ne modifient pas l'hydratation de l'enzyme mais peuvent ne pas être suffisamment polaires pour solubiliser les sucres. Le problème de solubilité des sucres peut alors être contourné en utilisant des dérivés ou des complexes obtenus par :

- acétalisation (Sarney *et al.*, 1994 ; Sarney *et al.*, 1996),
- complexation notamment par les acides organoboroniques (Ikeda, Klivanov, 1993 ; Schlotterbeck *et al.*, 1993 ; Scheckermann *et al.*, 1995),
- alkylation chimique ou enzymatique (Mutua, Akoh, 1993 ; Ljunger *et al.*, 1994 ; Ismail, Ghoul, 1996 ; Coulon, Ghoul, 1998 ; Otto *et al.*, 1998).

L'utilisation de fluides supercritiques tels que le CO_2 (Marty *et al.*, 1992 ; Castillo *et al.*, 1994 ; Habulin *et al.*, 1996) constitue une alternative intéressante aux solvants organiques. Le changement des conditions de

Tableau 3. Exemples d'esters de sucres produits par voie enzymatique — *Examples of sugar esters produced by an enzymatic process.*

Sucre	Acide	Enzyme	Solvant	Temps de réaction	Rendement	Référence
Sorbitol	oléique	Novozym 435	2-méthyl-2-butanol	24 h	58 %	Ducret <i>et al.</i> , 1996
	caprylique	Novozym 435	2-méthyl-2-butanol	7 h	42 %	Ducret <i>et al.</i> , 1996
	myristique	lipase d' <i>Aspergillus niger</i>	hexane	24 h	55 %	Gulati <i>et al.</i> , 2000
Fructose	oléique	Novozym 435	2-méthyl-2-butanol	24 h	58 %	Ducret <i>et al.</i> , 1996
	stéarique	SP 382	Tert-butanol	48 h	24 %	Oguntimein <i>et al.</i> , 1993
	palmitique	lipase d' <i>Aspergillus terreus</i>	hexane	24 h	70 %	Gulati <i>et al.</i> , 2000
	myristique	CAL-B-EP 100	Tert-butylméthyléther	24 h	75 %	Cao <i>et al.</i> , 1997
Glucose	oléique	Novozym 435	2-méthyl-2-butanol	24 h	78 %	Ducret <i>et al.</i> , 1996
	palmitique	Novozym 435	acétone	72 h	86 %	Cao, Fisher, 1997
	stéarique	SP 382	Tert-butanol	48 h	10 %	Oguntimein <i>et al.</i> , 1993
	linoléique	lipase de <i>Byssochlamys fulva</i> NTG9	Tert-butanol	24 h	48 %	Ku, Hang, 1995
	palmitique	Novozym 435	Tert-butanol	24 h	46 %	Cao, Fisher, 1998
	laurique	SP435	acétone	72 h	98 %	Arcos <i>et al.</i> , 1998
divinylapinique	protéase de <i>Streptomyces</i> sp.	diméthylformamide	168 h	56 %	Shibatani <i>et al.</i> , 1997	
Galactose	laurique	Lipozym IM-60	“solvent free”	NC	86 %	Fregapane <i>et al.</i> , 1994
Lactose	myristique	Lipozym IM-60	toluène	NC	77 %	Sarney <i>et al.</i> , 1994
Maltose	myristique	Lipozym IM-60	toluène	NC	77 %	Sarney <i>et al.</i> , 1994
	linoléique	lipase de <i>Byssochlamys fulva</i> NTG9	Tert-butanol	24 h	67 %	Ku, Hang, 1995
Saccharose	linoléique	lipase de <i>Byssochlamys fulva</i> NTG9	Tert-butanol	24 h	37 %	Ku, Hang, 1995
	myristique	lipase d' <i>Aspergillus terreus</i>	hexane	24 h	46 %	Gulati <i>et al.</i> , 2000
	caprique	lipase de <i>Mucor miehei</i>	“solvent free”	48 h	25 %	Kim <i>et al.</i> , 1998

pression et/ou de température du CO₂ permet de faire varier les propriétés du CO₂ supercritique. Cependant, la solubilité de composés très polaires reste faible. Une solution consisterait à employer des fluides supercritiques plus polaires (impliquant une température critique plus élevée) ou un co-solvant polaire (éthanol, acétone, eau). Notons également que la solubilité de l'eau dans le CO₂ supercritique tend à augmenter avec la pression, ce qui cause une déshydratation de l'enzyme préjudiciable à son activité. Une solution originale au problème de solubilité a été proposée par Stamatis *et al.* (1998) : ils adsorbent d'abord le sucre

sur un gel de silice avant de le mettre en présence des acides gras et de la lipase.

L'avenir de la voie de synthèse enzymatique semble assuré : un grand nombre de dépôts de brevets à ce sujet a été enregistré durant ces dix dernières années. Citons notamment le brevet déposé par la société Novo Nordisk en 1990 qui décrit la synthèse d'esters d'acides gras et de méthyl-glycosides en présence de lipases produites par des organismes variés (Kirk *et al.*, 1990). D'autres brevets peuvent être cités, apportant des innovations plus ou moins marquées au procédé de synthèse enzymatique : Pauly (1997), Brenkman *et al.* (1997), Pauly (1999).

Tableau 4. Comparaison entre la synthèse chimique et la synthèse enzymatique — *Comparison between chemical and enzymatic ways of synthesis.*

Synthèse chimique	Synthèse enzymatique
Avantages	
– Économique	– Sélectivité
– Rapide	– Conditions de réaction douces
– Bons rendements	– Label “naturel”
– Réalisable avec de nombreuses molécules	– Purification aisée
	– Conditions “solvent free” possibles
	– Composition du produit définie
Inconvénients	
– Toxicité (solvant et catalyseur)	– Coûteuse au niveau industriel
– Faible sélectivité	– Problèmes de solubilité des substrats
– Température élevée (caramélisation, formation d’artéfacts, cyclisation, etc.)	– Rendements fort variables
– Composition du produit non définie	– Temps de réaction longs (> 24 h)

3. APPLICATIONS POTENTIELLES DES ESTERS DE SUCRES

3.1. Applications dans le domaine agro-alimentaire

Les esters de sucres possèdent un avantage fonctionnel important : la large gamme de structures et donc de propriétés disponibles (Akoh, 1994 ; Nakamura, 1997 ; Liu *et al.*, 1999). De plus ces composés sont non ioniques et, par conséquent, relativement peu sensibles au pH et à la force ionique de leur environnement (Oguntimein *et al.*, 1993). Les normes EC et FDA ont classé les esters de sucres sous le code *E473* et *E474*. La législation alimentaire belge décrit les esters de sucres comme suit :

- **les sucroesters d’acides gras *E473*** sont des monoesters et diesters de saccharose et d’acides gras. Ils peuvent être préparés par transestérification ou par extraction à partir de sucroglycérides (A.R. 25.10.1991 et 10.12.1992).
- **les sucroglycérides *E474*** sont produits par réaction de saccharose avec des huiles ou graisses alimentaires. Il en résulte un mélange de monoesters et diesters ainsi que des mono- et des triglycérides (A.R. 22.12.1983).

Les seuls composés décrits dans la législation sont les esters de saccharose. La littérature présente pourtant la production de sucroesters à partir d’autres sucres comme le glucose et le fructose. L’emploi des composés désignés par les codes *E473* et *E474* est

réglé par les Arrêtés Royaux du 4.8.1986 et du 14.10.1991 concernant respectivement les alimentations particulières autres que pour nourrissons et les additifs pouvant être employés dans les denrées alimentaires destinées à l’alimentation humaine. La gamme des produits dans lesquels ces molécules sont autorisées est large, allant du café liquide conditionné aux chewing-gums en passant par les produits boulangers et les boissons.

Pratiquement toutes les propriétés fonctionnelles des sucroesters et donc leurs applications sont liées à leur caractère tensioactif, lié à leur amphiphilie. C’est pourquoi leur classement doit être envisagé en termes d’équilibre entre les tendances hydrophile et hydrophobe. Pour ce faire, une notion s’impose dans le domaine des agents de surface, ou plutôt d’interface : la balance hydrophile/lipophile, plus communément appelée HLB. Ce paramètre représente l’équilibre entre les groupements hydrophiles et lipophiles au sein d’une structure moléculaire (Puisieux, Seiller, 1983). Elle peut être déterminée expérimentalement (sur base de données chromatographiques) ou par calcul (sur base de la formule développée de la molécule). La valeur de HLB d’un sucroester dépend du type de sucre ainsi que du type et du nombre de chaînes grasses (**Tableau 5**). Une valeur comprise entre 1 et 10 indique une tendance lipophile et une valeur comprise entre 11 et 20 indique une tendance hydrophile. Aux valeurs de HLB correspondent des gammes d’applications attendues des molécules (**Tableau 6**). Un point intéressant à noter est que les esters de saccharose sont, avec les esters de sorbitan éthoxylés et les alkylnpolyglycosides, les seuls tensioactifs non ioniques à présenter des HLB supérieures à 8.

Dans le domaine de la diététique, une application particulière doit être citée, ne relevant pas du caractère tensioactif des esters de sucres : l’Olestra. Constitué d’un mélange d’hexa-, hepta-, et octaester de saccharose, ce produit commercialisé par la firme Procter et Gamble est employé en tant que substitut non-digestible de corps gras (Plou *et al.*, 1995).

Les applications potentielles des esters de sucres sont nombreuses et touchent tant le secteur agro-alimentaire que les domaines cosmétiques ou pharmaceutiques. Actuellement, les esters de sucres sont principalement employés en tant qu’agents émulsifiants ou dans la formulation de microémulsions (Garti *et al.*, 2000a, 2000b).

On peut notamment répertorier les applications suivantes (source en ligne : Mitsubishi-Kagaku Foods Corporation, 2000) :

- les pains auxquels les esters de sucres confèrent une résistance mécanique et un volume accru. Les sucroesters augmentent également l’homogénéité de répartition des alvéoles ;

Tableau 5. HLB de quelques esters de sucres — *HLB of some sugar esters.*

Famille	Formule	HLB
Esters de sorbitan polyéthoxylés		
Laurate de sorbitan polyéthoxylé	C12	16,7
Palmitate de sorbitan polyéthoxylé	C16	15,6
Stéarate de sorbitan polyéthoxylé	C18	14,9
Tristéarate de sorbitan polyéthoxylé	C18	10,5
Esters de sorbitan		
Laurate de sorbitan	C12	8,6
Palmitate de sorbitan	C16	6,7
Stéarate de sorbitan	C18	4,7
Trioléate de sorbitan	C18 : 1	1,8
Esters de saccharose		
Caproate de saccharose	C6	14,7
Caprylate de saccharose	C8	13,8
Caprate de saccharose	C10	13,2
Laurate de saccharose	C12	12,4
Myristate de saccharose	C14	11,6
Palmitate de saccharose	C16	11,0
Stéarate de saccharose	C18	10,6
Esters de glucose		
Caproate de glucose	C6	11,6
Caprylate de glucose	C8	10,6
Caprate de glucose	C10	9,8
Laurate de glucose	C12	8,8
Myristate de glucose	C14	8,2
Palmitate de glucose	C16	7,6
Stéarate de glucose	C18	7,2

Tableau 6. Relations entre HLB et propriétés fonctionnelles — *Relationships between HLB and functional properties.*

HLB	Propriétés
1,5 – 3	Anti moussant
3 – 6	Émulsifiant eau dans huile
7 – 9	Moussant
8 – 13	Émulsifiant huile dans eau
13 – 15	Détergent
15 – 20	Solubilisant

- la limitation du phénomène d'adhérence lors de la production de nouilles, tant sur l'appareillage qu'entre elles lors de leur cuisson ;
- les esters de sucres facilitent la fabrication de cakes et permettent d'accroître le volume et l'homogénéité du produit ;
- ils permettent de stabiliser l'émulsion des matières grasses lors de la production de biscuits et limitent le phénomène d'adhérence de la pâte ;
- dans les caramels, les bonbons et les nougats, les sucroesters permettent de limiter l'adhérence lors de la fabrication, sur l'emballage et dans la bouche.

Ils contribuent également à l'amélioration de l'émulsion ;

- dans la formulations de chewing-gums, ils facilitent le mélange initial ainsi que l'émulsification et la dispersion des arômes. Le produit fini est moins collant et plus élastique ;
- les sucroesters permettent de réduire la viscosité du chocolat, facilitant son étalement. Ils ralentissent la séparation de phases et la cristallisation du sucre ;
- dans les crèmes glacées, les sucroesters stabilisent l'émulsion, limitant la cohésion des matières grasses lors de la congélation. Ils améliorent le caractère onctueux du produit ;
- les esters de sucres préviennent la dénaturation de l'amidon dans les produits congelés et en stabilisent la texture ;
- ils améliorent l'émulsion dans les laits concentrés et les boissons lactées ;
- ces molécules sont très efficaces en tant qu'émulsifiant dans les margarines, les shortenings et autres émulsions de type eau dans huile, même si le contenu en matières grasses est limité. Ils sont également utilisables dans les émulsions de type huile dans eau ;
- dans l'industrie sucrière, ils permettent de rendre la masse cuite plus fluide ;
- utilisés dans la formulation de sauces au soja, ils empêchent la formation de résidus flottants (formés par la combinaison des mélanines et de protéines) ;
- ils empêchent la précipitation des protéines lors de la stérilisation des laits de soja ;
- en enrobage des fruits, ils en préservent la fraîcheur et prolongent la durée de stockage ;
- les sucroesters peuvent être utilisés pour le nettoyage de fruits et de légumes mais aussi pour celui des biberons.

3.2. Les applications dans le domaine de la biochimie

L'étude des interactions des esters de sucres avec les protéines semble constituer une voie d'avenir pour ces molécules. Plusieurs applications relatives à ce type d'interaction ont déjà été décrites. Leur capacité à englober les structures protéiques a été exploitée par Basheer *et al.* (1996) afin de protéger l'activité synthétique d'une lipase dans un milieu organique apolaire. Dans le même ordre d'idée, Naoe *et al.* (1999) emploient des micelles inverses formées par des sucroesters dans l'hexane afin d'extraire le cytochrome C de la membrane interne des mitochondries. Les esters de sucres possèdent deux caractéristiques importantes qui en feront des auxiliaires de choix pour la bio-extraction des protéines : leur large gamme de structure (**Tableau 7**) et leur caractère non-ionique. Cette dernière

Tableau 7. Utilisation des esters de sucres pour la bio-extraction — *Use of sugar esters in bioextraction.* (Rabilloud *et al.*, 1993)

HLB	Utilisation
12 à 20	Solubilisation non dénaturante de protéines membranaires
12 à 14,5	Extraction et solubilisation de protéines membranaires intrinsèques
18 à 20	Solubilisation de protéines extrinsèques

caractéristique permet d'éliminer les problèmes de dénaturation faisant suite aux interactions électrostatiques entre les protéines et les tensioactifs ioniques.

3.3. Les applications pharmaceutiques et médicales

L'emploi des esters de sucres en tant qu'agents émulsifiants dans l'industrie pharmaceutique est favorisé par l'innocuité envers la peau et les muqueuses. Ces molécules, à l'inverse des émulsifiants polyéthoxylés, ne réduisent pas l'activité des composés phénoliques et antibiotiques. Ils sont particulièrement sollicités pour la mise en solution et la stabilisation de molécules liposolubles comme des vitamines ou des antibiotiques. Il a notamment été montré que les microémulsions stabilisées par des sucroesters constituent d'intéressants auxiliaires dans le transport transdermique (Thevenin *et al.*, 1996 ; Ferrer *et al.*, 1999). Bolzinger *et al.* (1998) ont décrit l'utilisation de microémulsions stabilisées par des sucroesters en tant que vecteur de transport de l'acide niflumique, un agent anti-inflammatoire.

La synthèse d'esters de sucres est également valorisable dans le domaine médical. Battaglia *et al.* (2000) exploitent l'existence de transporteur de glucose dans le sang : en greffant sur le glucose l'acide kynurénique, la migration de ce dernier du sang vers le cerveau est améliorée. Cet acide possède un potentiel anticonvulsant. Il a également été démontré que des esters de sucres et d'acide valproïque permettent de réduire l'intensité de crises d'épilepsie (Armand *et al.*, 1998 ; Redecker *et al.*, 2000).

3.4. Les applications en tant qu'agents bactéricides et insecticides

Les esters de sucres possèdent des activités biologiques. Riháková *et al.* (2000) ont montré que des esters de saccharose et de glucose possèdent une activité antimicrobienne. Celle-ci est particulièrement marquée dans le cas de monoesters. L'acide gras greffé sur la partie sucre est dans ce cas l'acide n-dodécanoïque.

Cette activité s'exerce sur divers microorganismes comme *Bacillus subtilis* ou *Penicillium expansum* et pas à l'encontre des bactéries lactiques. Les deux composés testés présentent également une action antifongique, notamment à l'encontre d'*Aspergillus* sp.

Les esters de sucres sont produits par certains végétaux pour se protéger des insectes. C'est notamment le cas des plants de tabac *Nicotiana glauca* dont les feuilles secrètent différents polyesters de sucres de structure complexe (Puterka, Severson, 1995). Le sucre employé par la plante peut être le saccharose ou le glucose. La synthèse d'esters de sucres possédant une activité insecticide a été envisagée avec pour modèle les sucroesters naturellement présents sur les feuilles de tabac (Oscarson, Ritzen, 1996 ; Liu *et al.*, 1996).

4. CONCLUSIONS

Les esters de sucres présentent des atouts majeurs qui en feront sans doute une famille de tensioactifs très prisée dans un futur proche. Tout d'abord, ils sont rapidement biodégradables et ne présentent ni toxicité, ni caractère irritant. Mais leur avantage principal est sans doute la diversité de structure.

La pleine exploitation des potentialités des esters de sucres est bloquée par les inconvénients inhérents à la voie chimique (Zhang, Marchant, 1996). Le nombre impressionnant d'articles relatant les synthèses enzymatiques menées à l'échelle du laboratoire ainsi que les projets de production à l'échelle pilote lancés par quelques entreprises permettent d'entrevoir le passage à une production industrielle des esters de sucres par cette voie biotechnologique. Ceci pourrait élargir considérablement leur horizon d'utilisations.

Les coûts de production de molécules comme les esters de sucres par une voie enzymatique restent élevés et limitent les applications envisageables à des domaines où la valeur ajoutée de la formulation est élevée comme dans les domaines des cosmétiques et particulièrement des produits pharmaceutiques.

Remerciements

Cette synthèse bibliographique a été réalisée dans le cadre du projet "Action de Recherche Concertée" financé par le Ministère de la Communauté Française de Belgique.

Bibliographie

Akoh CC. (1994). Enzymatic synthesis of acetylated glucose fatty acid esters in organic solvent. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **71**, p. 319–323.

- Allen DK., Tao BY. (1999). Carbohydrate-alkyl ester derivatives as biosurfactants. *J. Surfact. Deterg.* **2**, p. 383–390.
- Arcos JA., Bernabé M., Otero C. (1998). Quantitative enzymatic production of 6-O-acylglucose esters. *Biotechnol. Bioeng.* **57**, p. 505–509.
- Armand V., Looovel J., Pumain R., Heinemann U. (1998). Effects of new valproate derivatives on epileptiform discharges induced by pentylentetrazole or low Mg²⁺ in rat entorhinal cortex-hippocampus slices. *Epilepsy Res.* **32**, p. 345–355.
- Basheer S., Cogan U., Nakajima M. (1996). Sugar ester-modified lipase for the esterification of fatty acids and long-chain alcohol. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **73**, p. 1475–1479.
- Battiglia G., La Russa M., Bruno V., Arenare L., Ippolito R., Copani A., Bonina F., Nicoletti F. (2000). Systematically administered D-glucose conjugates of 7-chlorokynurenic acid are centrally available and exert anticonvulsant activity in rodents. *Brain Res.* **860**, p. 149–156.
- Blecker C. (1993). La catalyse en milieu organique : potentialité d'utilisation des lipases. *Bull. Rech. Agron. Gembloux* **28**, p. 51–85.
- Bolzinger MA., Thevenin C., Carduner C., Poelman MC. (1998). Bicontinuous sucrose ester microemulsion: a new vehicle for topical delivery of niflumic acid. *Int. J. Pharm.* **176**, p. 39–45.
- Brenkman T., Macrae AR., Moss RE. (1997). *Sugar-ester manufacturing process*. US Patent 5756716.
- Cao L., Fisher A. (1997). Lipase-catalysed solid-phase synthesis of sugar ester. *Biocatal. Biotransform.* **14**, p. 269–283.
- Cao L., Borscheuer UT., Schmid RD. (1998). Lipase-catalysed solid-phase synthesis sugar ester. IV: selectivity of lipase towards primary and secondary hydroxyl group carbohydrates. *Biocatal. Biotransform.* **16**, p. 249–257.
- Castillo E., Marty A., Combes D., Condoret JS. (1994). Polar substrates for enzymatic reactions in supercritical CO₂: how to overcome the solubility limitation. *Biotechnol. Lett.* **16**, p. 169–174.
- Carrea G., Ottolina G., Riva S. (1995). Role of solvent in the control of enzyme selectivity in organic media. *Trends Biotechnol.* **13**, p. 63–70.
- Cheetam PSJ. (1993). The use of biotransformations for the production of flavours and fragrances. *Trends Biotechnol.* **11**, p. 478–488.
- Coulon D., Ghoul M. (1998). The enzymatic synthesis of non ionic surfactants: the sugar esters – an overview. *Agro. Food Ind. Hi Tech.* **9**, p. 22–26.
- Ducret A., Giroux A., Trani M., Lortie R. (1995). Enzymatic preparation of biosurfactants from sugars or sugar alcohols and fatty acids in organic media under reduced pressure. *Biotechnol. Bioeng.* **48**, p. 214–221.
- Ducret A., Giroux A., Trani M., Lortie R. (1996). Characterization of enzymatically prepared biosurfactants. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **73**, p. 109–113.
- Farone W., Serfass RW. (1998). *Sugar-ester manufacturing process*. US Patent 5756716.
- Ferrer M., Angeles Cruces M., Bernabé M., Ballesteros A., Plou FJ. (1999). Lipase-catalysed regioselective acylation of sucrose in two-solvent mixtures. *Biotechnol. Bioeng.* **65** (1), p. 10–16.
- Fregapane G., Sarney DB., Greenberg SG., Knight DJ., Vulfson EN. (1994). Enzymatic synthesis of monosaccharide fatty acid esters and their comparison with conventional products. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **71**, p. 87–91.
- Gao C., Whitcombe MJ., Vulfson EN. (1999). Enzymatic synthesis of dimeric and trimeric sugar-fatty acid esters. *Enzyme Microb. Technol.* **25**, p. 264–270.
- Garti N., Aserin A., Fanun M. (2000a). Non-ionic sucrose esters microemulsions for food applications. Part 1. Water solubilization. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **164**, p. 27–38.
- Garti N., Aserin A., Tiunova I., Fanun M. (2000b). A DSC study of water behavior in water-in-oil microemulsions stabilized by sucrose esters and butanol. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **170**, p. 1–18.
- Gorman LAS., Dordick JS. (1992). Organic solvents strip water off enzymes. *Biotechnol. Bioeng.* **39**, p. 393–397.
- Gulati R., Saxena RK., Gupta R., Yadav RP. Davidson WS. (2000). Parametric optimisation of *Aspergillus terreus* lipase production and its potential in ester synthesis. *Process Biochem.* **35**, p. 459–464.
- Habulin M., Krmelj V., Knez Z. (1996). Synthesis of oleic acid esters catalyzed by an immobilized lipase. *J. Agric. Food Chem.* **44**, p. 338–342.
- Ikeda I., Klibanov AM. (1993). Lipase-catalysed acylation of sugars solubilized in hydrophobic solvents by complexation. *Biotechnol. Bioeng.* **42**, p. 788–791.
- Ismail A., Ghoul M. (1996). Enzymatic synthesis of butylglycosides by glycosidases. *Biotechnol. Lett.* **18**, p. 1199–1204.
- Kea S., Charles W. (1986). *Separation and purification of sugar esters*. GB Patent 2163425.
- Khaled N., Montet D., Farines M., Pina M., Graille J. (1992). Synthèse de mono-esters de sucre par biocatalyse. *Oléagineux* **47**, p. 181–189.
- Kim JE., Han JJ., Yoon JH., Rhee JS. (1998). Effect of salt hydrate pair on lipase-catalysed regioselective monoacylation of sucrose. *Biotechnol. Bioeng.* **57**, p. 121–125.
- Kirk O., Godfredsen SE., Björkling F. (1990). *Sugar-ester manufacturing process*. US Patent 5200328.
- Krishna SH., Manohar B., Divakar S., Karanth NG. (1999). Lipase-catalysed synthesis of isoamyl butyrate: optimisation by response surface methodology. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **76**, p. 1483–1488.
- Ku MA., Hang YD. (1995). Enzymatic synthesis of esters in organic medium with lipase from *Bussoclamys*

- fulva*. *Biotechnol. Lett.* **17**, p. 1081–1084.
- Kuang D., Obaje OJ., Kjassim A., Ee GCL, Suhaimi H. (2000). Nuclear magnetic resonance characterization of reaction products of interesterification of periacetylated -D-glucopyranose and fatty acid methyl esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **77**, p. 43–47.
- Laane C., Boeren S., Vos K., Veerger C. (1986). Rules of optimization of biocatalysis in organic solvents. *Biotechnol. Bioeng.* **30**, p. 81–87.
- Leblanc D., Morin A., Gu D., Zhang XM., Bisailon JG., Paquet M., Dubeau H. (1998). Short chain fatty acid esters synthesis by commercial lipases in low-water systems and by resting microbial cells in aqueous medium. *Biotechnol. Lett.* **20**, p. 1127–1131.
- Liaquat M., Owusu Apenten RK. (2000). Synthesis of low molecular weight flavour esters using plant seedling lipase in organic media. *J. Food. Sci.* **65**, p. 295–299.
- Liu TX., Stansly PA., Chortyk OT. (1996). Insecticidal activity of natural and synthetic sugar esters against *Bemisia argentifolii* (Homoptera: Aleyrodidae). *J. Econ. Entomol.* **89** (5), p. 1234–1239.
- Liu X., Gong L., Xin J. (1999). The synthesis of sucrose ester and selection of its catalyst. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **147**, p. 37–40.
- Ljunger G., Adlercreutz P., Mattiasson B. (1994). Lipase catalysed acylation of glucose. *Biotechnol. Lett.* **16**, p. 1167–1172.
- Marty A., Chulalaksananukul W., Willemot RM., Condoret JS. (1992). Kinetics of lipase-catalyzed esterification in supercritical CO₂. *Biotechnol. Bioeng.* **39**, p. 273–280.
- Matsumoto S., Hatakawa Y., Nakajima A. (1992). *Method for producing powdery HLB sugar fatty acid ester*. US Patent 5144022.
- Mitsubishi-Kagaku Foods Corporation. En ligne : <<http://www.mfc.co.jp>>, consulté le 8 mars 2000.
- Mutua LN., Akoh CC. (1993). Synthesis of alkyl glycoside fatty acid esters in non-aqueous media by *Candida* sp. lipase. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **70**, p. 43–46.
- Nakamura S. (1997). Using sucrose esters as food emulsifiers. *Inform* **8**, p. 866–874.
- Naoe K., Nishino M., Ohsa T., Kawagoe M., Imai M. (1999). Protein extraction using sugar ester reverse micelles. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **74**, p. 221–226.
- Oguntimein GB., Erdmann H., Schmid RD. (1993). Lipase catalysed synthesis of sugar ester in organic solvents. *Biotechnol. Lett.* **15**, p. 175–180.
- Oscarson S., Ritzen H. (1996). Synthesis of 6-O-acetyl-2,3,4-tri-O-[(S)-2-methylbutyryl]sucrose and the three regioisomers of 6-O-acetyl-2,3,4-O-[(S)-2-methylbutyryl]-di-O-[(S)-3-methylpentanoyl]sucrose, naturally occurring fatty acid esters of sucrose found in tobacco. *Carbohydr. Res.* **284**, p. 271–277.
- Otto RT., Bornsheuer UT., Sylodat C., Schmid RD. (1998). Synthesis of aromatic n-alkyl-glucoside esters in a coupled -glucosidase and lipase reaction. *Biotechnol. Lett.* **20**, p. 437–440.
- Pauly G. (1997). *Procédé de synthèse enzymatique de sucroesters*. FR Patent 2765888.
- Pauly G. (1999). *Method for enzymatic synthesis of sucrose esters*. WO Patent 99/02722.
- Philippe M. (1994). *Chemical preparation of fatty acid mono-ester(s) of D-Fructose – useful amphiphile(s) in cosmetic, buccal, dental, pharmaceutical and food compositions*. FR Patent 2696467.
- Philippe M. (1996). *Process for preparing monoesters predominantly in the 6 position of D-maltose, their use in cosmetic, buccal-dental, pharmaceutical and food compositions*. US Patent 5550225.
- Plou FJ., Cruces MA., Bernabe M., Martin-Lomas M., Parra JL., Ballesteros A. (1995). Enzymatic synthesis of partially acylated sucroses. *Enzyme Eng. XII - Ann. N Y Acad. Sci.* **750**, p. 332–337.
- Puisieux F., Seiller M. (1983). “*Galenica 5 : les Systèmes Dispersés – Agents de Surface et Émulsions*”, vol 1. Paris : Technique et Documentation Lavoisier. ISBN 2-85206-196-1.
- Puterka GJ., Severson RF. (1995). Activity of sugar esters isolated from leaf trichomes of *Nicotiana glauca* to pear *Psylla* (Homoptera : Psyllidae). *J. Econ. Entomol.* **88** (3), p. 615–619.
- Rabilloud T., Fath S., Vom Bau E., Egly JM., Relevant O. (1993). Détergents et protéines membranaires. *Biofutur* **126**, p. 2–12.
- Redecker C., Altrup U., Hoppe D., Hense T., Kreier A., Rabe A., Düsing R., Speckmann EJ. (2000). Effects of valproate derivatives II. Antiepileptic efficacy in relation to chemical structures of valproate sugar esters. *Neuropharmacology* **39**, p. 267–281.
- Rich JO., Bedell BA., Dordick JS. (1995). Controlling enzyme catalysed regioselectivity in sugar ester synthesis. *Biotechnol. Bioeng.* **45**, p. 426–434.
- Riháková Z., Filip V., Smidrkal J., Plocková M. (2000). Antimicrobial effect of saccharide esters with lauric acid. *Czech. J. Food Sci.* **18**, p. 263–265.
- Sarney DB., Kapeller H., Fregapane G., Vulfson EN. (1994). Chemo-enzymatic synthesis of disaccharide fatty acid esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **71**, p. 711–714.
- Sarney DB., Vulfson EN. (1995). Applications of enzymes to the synthesis of surfactants. *Trends Biotechnol.* **13**, p. 164–172.
- Sarney DB., Barnard MJ., MacManus DA., Vulfson EN. (1996). Application of lipase to the regioselective synthesis of sucrose fatty acid monoesters. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **73**, p. 1481–1487.
- Scheckermann C., Schlotterbeck A., Schmidt M., Wray V., Lang S. (1995). Enzymatic monoacylation of fructose by two procedures. *Enzyme Microb. Technol.* **17**, p. 157–162.
- Schlotterbeck A., Lang S., Wray V., Wagner F. (1993). Lipase-catalysed monoacylation of fructose. *Biotechnol. Lett.* **15**, p. 61–64.

- Shibatani S., Kitagawa M., Tokiwa Y. (1997). Enzymatic synthesis of vinyl sugar ester in dimethylformamide. *Biotechnol. Lett.* **19**, p. 511–514.
- Sin YM., Cho KW., Lee TH. (1998). Synthesis of fructose esters by *Pseudomonas* sp. lipase in anhydrous pyridine. *Biotechnol. Lett.* **20**, p. 91–94.
- Spiliotis N., Voustas E., Magoulas K., Tassios D. (2000). Recovery of fructose laurate produced through enzymatic esterification. *Separ. Purif. Technol.* **19**, p. 229–236.
- Stamatis H., Sereti V., Kolisis FN. (1998). Studies on the enzymatic synthesis of sugar esters in organic medium and supercritical carbon dioxide. *Chem. Biochem. Eng. Q.* **12**, p. 151–156.
- Svensson I., Wehtje E., Adlercreutz P., Mattiasson B. (1994). Effects of water activity on reaction rates and equilibrium positions in enzymatic esterification. *Biotechnol. Bioeng.* **44**, p. 549–556.
- Thevenin MA., Grossiord JL., Poelman MC. (1996). Sucrose esters / cosurfactant microemulsion systems for transdermal delivery: assessment of bicontinuous structures. *Int. J. Pharm.* **137**, p. 177–186.
- Vulfson EN. (1998). Enzymatic synthesis of surfactants. In Holmberg K. (ed.). *Novel surfactants: preparation, applications and biodegradability*. Surfactants Science Series. New-York: Marcel Dekker. ISBN 0-8247-0203-4, p. 279–300.
- Wagner FW., de la Motte RS., Dean MA. (1990). *Sugar ester synthesis*. US Patent 4927920.
- Wagner FW., de la Motte R.S., Dean MA., Stryker VH. (1991). *Separation and purification of sugar esters*. US Patent 4983731.
- Wehtje E., Adlercreutz P. (1997). Water activity and substrate concentration effects on lipase activity. *Biotechnol. Bioeng.* **55**, p. 798–806.
- Zhang T., Marchant RE. (1996). Novel polysaccharide surfactant: the effect of hydrophobic and hydrophilic chain length on surface active properties. *J. Colloid Interface Sci.* **177**, p. 419–426.

(77 réf.)