

# Alkylbenzènesulfonates

par **Lucien MARCOU**

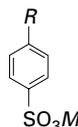
*Ingénieur ESPCI (École supérieure de physique et chimie industrielles de Paris)  
Président du comité technique « Agents de surface » du CEN (Comité européen de normalisation)*

*Président honoraire du Syndicat français des producteurs d'agents de surface et produits auxiliaires industriels (ASPA)*

*Ancien président du Comité international de la détergence (CID)*

<b>1. Synthèse des alkylbenzènes</b>	J 6 125 -	2
1.1 Évolution	—	2
1.2 Principe de fabrication	—	2
1.3 Alkylation	—	2
1.4 Qualités des alkylbenzènes obtenus	—	3
1.5 Procédé global de fabrication	—	3
1.6 Économie du procédé	—	4
<b>2. Synthèse des alkylbenzènesulfonates</b>	—	4
2.1 Sulfonation des alkylbenzènes	—	4
2.2 Qualités des acides alkylbenzènesulfoniques et de leurs sels	—	4
2.3 Impact sur l'environnement	—	5
<b>Références bibliographiques</b>	—	6

**L**es alkylbenzènesulfonates, ou sels des sulfophényl-4-alcanes, sont des **agents de surface anioniques** de formule :



*R étant un radical hydrocarboné aliphatique et M un métal, le plus souvent du sodium.*

*Comme la plupart des agents de surface, les alkylbenzènesulfonates sont des mélanges complexes d'isomères et d'homologues, les produits les plus courants comportant des chaînes aliphatiques comprenant de 10 à 13 atomes de carbone.*

*La synthèse des alkylbenzènesulfonates est faite en deux étapes :*

- production d'alkylbenzènes par condensation de paraffines (alcanes) ou d'oléfines (alcènes) sur le benzène ;*
- sulfonation des alkylbenzènes et neutralisation des acides sulfoniques.*

# 1. Synthèse des alkylbenzènes

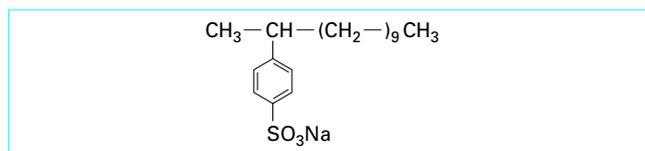
## 1.1 Évolution

La production industrielle des alkylbenzènes a démarré dans les années 30 (brevets américains 2.220.099 de IG Farben en 1934 et 2.134.711 de National Aniline en 1938) ; elle était alors réalisée par condensation du dérivé monochloré du tétramère du propylène sur le benzène par réaction de Friedel et Crafts.

Ce tétrapropylbenzène (ou dodécylbenzène) a été, après sulfonation, la matière première de base des premiers détergents ménagers en poudre pour le lavage du linge. La croissance considérable et rapide de ces détergents ménagers fut telle que la teneur de certaines eaux de surface en tétrapropylbenzènesulfonate de sodium provoqua la formation de mousses persistantes et gênantes, en particulier au niveau des déversoirs existants sur certaines rivières. Ces mousses furent le révélateur du degré de pollution des eaux par le produit et à l'origine de très nombreuses études d'impact sur l'environnement.

Il fallait trouver, pour remplacer ce tétrapropylbenzènesulfonate, un agent de surface qui ne s'accumule pas dans les eaux, un produit qui soit détruit, *digéré* par les micro-organismes présents dans les eaux, un produit « biodégradable ».

Les études sur la biodégradabilité ont montré que celle-ci était liée à la structure de la chaîne aliphatique : elle diminue avec le nombre de ramifications et elle est fonction de la position de celles-ci sur la chaîne carbonée. Le tétrapropylbenzènesulfonate, dont la chaîne est très ramifiée, est particulièrement résistant à la biodégradation, alors qu'un alkylbenzènesulfonate à chaîne linéaire et dont le groupe méthyle terminal est loin du cycle benzénique, est rapidement dégradé ; c'est le cas du 2-(4-sodiumsulphényl) dodécane :



En avril 1963, les producteurs américains d'alkylbenzènes décidèrent de remplacer le tétrapropylbenzène par un produit biodégradable : un **alkylbenzène à chaîne linéaire LAB**, appelé (de l'anglais *linear alkylbenzene*). C'était la première fois au monde qu'un changement industriel pour une production de cette importance (200 000 t/an) était lié à la protection de l'environnement et non à la supériorité d'un procédé ou à un intérêt économique.

Pour cette même raison, la loi française du 16 décembre 1964 interdit, pour la formulation des détergents, l'emploi d'agents de surface dont la biodégradabilité primaire (taux de disparition des propriétés tensioactives) est inférieur à 90 % selon les tests normalisés. Les alkylbenzènes sont donc actuellement fabriqués par **condensation de paraffines (alcanes) ou d'oléfines (alcènes) linéaires sur le benzène**.

## 1.2 Principe de fabrication

Quatre procédés ([1] [2] [3] [4]) sont actuellement utilisés pour la fabrication industrielle des alkylbenzènes linéaires :

1) transformation de paraffines linéaires en chloroparaffines et condensation de celles-ci sur le benzène en présence de trichlorure d'aluminium ;

2) transformation de paraffines linéaires en oléfines linéaires (ou *n*-alcènes) et condensation de celles-ci sur le benzène en présence de trichlorure d'aluminium ;

3) déshydrogénation de paraffines linéaires en oléfines linéaires et condensation de celles-ci sur le benzène, en présence d'acide fluorhydrique ou d'un catalyseur acide en lit fixe (procédé *DETAL* d'UOP) ;

4) condensation d' $\alpha$ -oléfines (ou alcènes-1) sur le benzène en présence d'acide fluorhydrique.

Depuis 1968, la déshydrogénation des paraffines linéaires et la condensation des oléfines sur le benzène est le procédé prédominant, du fait de son coût et de la qualité obtenue.

## 1.3 Alkylation

■ L'installation selon le procédé *DETAL* (figure 2) fonctionne de la manière suivante.

Les oléfines et le benzène (*neuf* et recyclé) sont introduits dans les réacteurs qui fonctionnent en phase liquide et sont munis de lits fixes de catalyseur ; l'alkylation donne des alkylbenzènes contenant 2 à 5 % de dialkylbenzènes, du benzène et des paraffines.

Le benzène qui n'a pas réagi est séparé dans une première colonne à distiller, récupéré et recyclé ; une seconde colonne permet de récupérer les paraffines qui sont recyclées dans l'unité de déshydrogénation ; enfin, un ensemble de deux colonnes permet de purifier les alkylbenzènes et de récupérer les dialkylbenzènes (alkylats lourds), utilisés, après sulfonation et transformation en sels de calcium, comme additifs pour lubrifiants.

■ Traitement des matières premières

L'unité d'alkylation consomme deux matières premières : le **benzène** et des **oléfines linéaires**. La qualité du benzène commercial est satisfaisante ; par contre, les oléfines issues de l'unité de déshydrogénation contiennent des impuretés (dioléfines et dérivés aromatiques) auxquelles le catalyseur du procédé *DETAL* est sensible. Ces impuretés ont également une influence néfaste sur la qualité des alkylbenzènes produits, quel que soit le procédé.

Au cours de l'alkylation, les dioléfines forment des polymères, des diphenylalcanes et des dialkyltétralines ; les polymères et les diphenylalcanes conduisent à une perte de rendement ; quant aux dialkyltétralines, elles se retrouvent dans les alkylbenzènes et constituent une impureté gênante.

Afin d'éliminer ces impuretés des oléfines, celles-ci sont traitées dans deux unités auxiliaires, avant alkylation, comme indiqué ci-après.

● Les **dioléfines** peuvent être **éliminées** selon un procédé d'hydrogénation sélective (procédé *DEFINE* d'UOP) à l'aide d'un catalyseur en lit fixe, l'hydrogène utilisé provenant de ce qui se dégage au cours de la déshydrogénation des paraffines ; ce traitement augmente le rendement en alkylbenzènes de 4 à 6 % et diminue d'environ 50 % la production de dialkyltétralines.

● L'**élimination des impuretés aromatiques** peut être réalisée, après l'unité *DEFINE* et avant l'alkylation, selon le **procédé PEP** d'UOP, série d'adsorptions, de désorptions et d'épurations, qui permet de séparer les composés aromatiques ; une unité de distillation servant à récupérer le désorbant et les produits d'épuration, qui sont réutilisés. Cette purification augmente le rendement en alkylben-

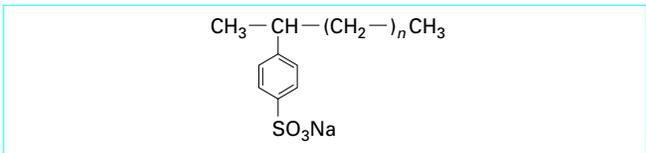
zènes, les produits aromatiques réagissant au cours de l'alkylation pour donner des alkylats lourds.

Ces deux traitements des oléfines avant l'alkylation augmentent la durée de vie du catalyseur *DETAL* et améliorent le rendement en alkylbenzènes, également dans le cas des catalyses à l'acide fluorhydrique.

### 1.4 Qualité des alkylbenzènes obtenus

Les alkylbenzènes sont des mélanges d'homologues et d'isomères. En effet, non seulement les coupes de paraffines linéaires utilisées contiennent des chaînes ayant 10, 11, 12 et 13 atomes de carbone, mais, au cours de la déshydrogénation, ces paraffines conduisent à des oléfines dont la double liaison est située en un point quelconque de leur chaîne.

Les isomères les plus intéressants, après sulfonation, sur les plans des propriétés tensioactives, de la solubilité et de la biodégradabilité, sont les **sulfonates des phényl-2-alcane** :



Le dernier procédé, à base d' $\alpha$ -oléfines, n'est utilisé que lorsque celles-ci sont disponibles en quantités suffisantes sur le marché ; ce procédé conduit à des alkylbenzènes à teneur élevée en (2-phényl) alcanes.

La production mondiale actuelle des alkylbenzènes est réalisée :

- à 73 % selon le procédé 3 ;
- à 10 % selon le procédé 1 ;
- à 9 % selon le procédé 2 ;
- à 8 % selon le procédé 4.

### 1.5 Procédé global de fabrication

Les différentes étapes de fabrication des alkylbenzènes (LAB) selon le procédé 3 (déshydrogénation des paraffines linéaires et fixation sur le benzène par catalyse acide), procédé le plus courant, sont résumées sur la figure 1, d'après [1] et [2].

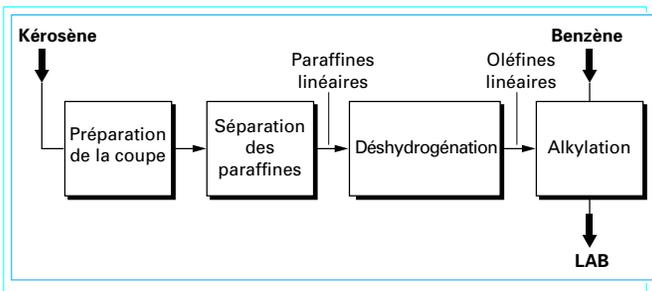


Figure 1 – Fabrication des alkylbenzènes linéaires

Les deux matières premières sont le **kérosène** et le **benzène**.

Le kérosène est soumis à un fractionnement par distillation afin d'obtenir une coupe de carbures ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 10 et 13. Cette coupe est ensuite traitée afin d'en extraire les paraffines linéaires, par exemple à l'aide de chlratres d'urée.

**Nota** : les structures dans lesquelles une molécule est incluse à l'intérieur d'un cristal d'une autre substance, sans autre liaison que les forces de Van der Waals, sont appelées **chlratres**.

Les paraffines obtenues sont linéaires à plus de 97 %. Elles sont alors déshydrogénées en oléfines, lesquelles sont condensées sur du benzène en présence d'acide fluorhydrique, ou, dans le procédé *DETAL* (figure 2), sur un catalyseur acide en lit fixe. Ce dernier procédé a l'avantage de ne pas faire appel à un catalyseur corrosif et permet d'utiliser un matériel en acier au carbone.

**Exemple : À titre d'exemple**, la répartition des homologues et des isomères d'un alkylbenzène en C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>, obtenu par catalyse HF, est donné ci-dessous (en % molaire ou massique) :

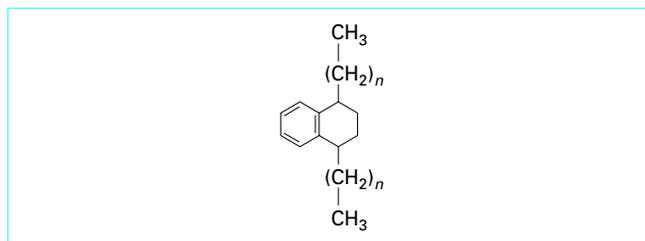
— homologues :

	R en C <sub>10</sub> .....	environ 10 %
	R en C <sub>11</sub> .....	environ 35 %
	R en C <sub>12</sub> .....	environ 35 %
	R en C <sub>13</sub> .....	environ 20 %

— isomères :

- phényl-2-alcane ..... environ 18 %
- phényl-3-alcane ..... environ 18 %
- phényl-4-alcane ..... environ 18 %
- phényl-5-alcane ..... environ 27 %
- phényl-6-alcane } ..... environ 19 %
- phényl-7-alcane }

La principale impureté des alkylbenzènes est constituée par des **dialkyltétralines** :



Les **spécifications** des alkylbenzènes commerciaux varient selon leur composition ; elles sont situées dans les limites ci-dessous :

— teneur en *n*-alkylbenzènes : 93 à 99 % en masse

dont phényl-2-alcane (procédé HF) ..... 15 à 18 % en masse  
 (procédé *DETAL*) ... 25 à 30 % en masse

- teneur en dialkyltétralines : 0,3 à 1 % en masse ;
- teneur en alkylats ramifiés : 0,5 à 3,5 % en masse ;
- masse moléculaire : 233 à 258 ;
- masse volumique : 0,86 g/cm<sup>3</sup> ;
- température d'ébullition : 271 à 331 °C.

Taux d'*insulfonables* inférieur à 1,5 % en masse.

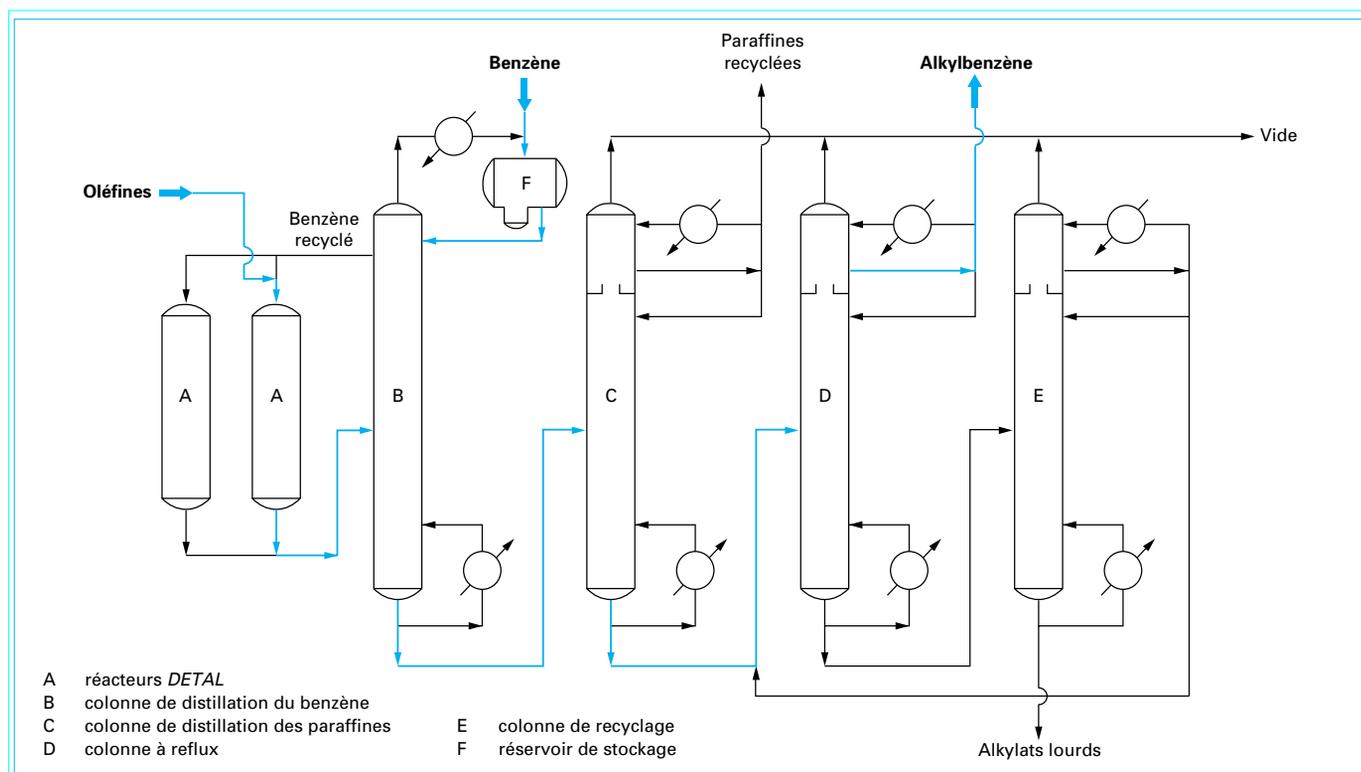


Figure 2 – Schéma du procédé DETAL, d'après [1]

## 1.6 Économie du procédé

Le rendement de l'alkylation est actuellement de 1 molécule d'alkylbenzène pour 1,17 molécule (procédé HF) ou de 1,12 molécule (procédé DETAL) de paraffine linéaire.

L'investissement pour une unité de production de 80 kt/an, selon UOP/Petresa [3], serait, en 1996, de 72 millions de dollars pour une unité avec catalyse HF et de 67 millions de dollars pour une unité DETAL, y compris les unités DEFINE et PEP de purification des oléfines.

Les éléments variables du prix de revient (matières premières, énergie, main-d'œuvre, entretien...) représenteraient environ 550 \$/t, dont environ 75 % pour les matières premières. Les charges fixes et l'amortissement varient selon les sociétés et ne peuvent pas être estimées ici.

## 2. Synthèse des alkylbenzènesulfonates

### 2.1 Sulfonation des alkylbenzènes

La sulfonation des alkylbenzènes [5] est aisée ; elle est réalisée, en continu, à l'aide de **trioxyde de soufre** ( $\text{SO}_3$ ), dilué avec de l'air sec. Elle conduit aux acides alkylbenzènesulfoniques, et, après neutrali-

sation, aux alkylbenzènesulfonates ; le plus courant est le **sel de sodium LAS** (*linear sodium alkylbenzenesulfonate*).

La sulfonation des alkylbenzènes est une réaction exothermique ; les installations de sulfonation sont donc conçues afin d'éliminer rapidement l'énergie thermique produite ; il s'agit, le plus souvent, de réacteurs verticaux, dans lesquels les alkylbenzènes, introduits par le haut, s'écoulent en films minces sur des parois refroidies ;  $\text{SO}_3$  dilué avec de l'air est également introduit en haut du réacteur ; l'acide sulfonique est recueilli en bas du réacteur (se reporter à l'article J 5 740 *Sulfonation et sulfatation*, dans le présent traité).

Les conditions de sulfonation d'un alkylbenzène linéaire, dans un réacteur de ce type (réacteur Ballestra) sont les suivantes :

- rapport molaire  $\text{SO}_3$ /alkylbenzène : 1,03 ;
- concentration (en volume) de  $\text{SO}_3$  dans l'air sec : 5 à 8,5 % ;
- température de l'eau de refroidissement : 34 à 36 °C ;
- température de sortie de l'acide sulfonique : 45 °C.

Les acides alkylbenzènesulfoniques sont stables ; ils peuvent être commercialisés sous leur forme acide, la neutralisation étant réalisée par le client au moment de la formulation. Lorsque la neutralisation est faite en continu après la sulfonation, il est souhaitable de laisser *mûrir* au préalable l'acide sulfonique pendant 30 min afin de parfaire la sulfonation.

### 2.2 Qualité des acides alkylbenzènesulfoniques et de leurs sels

Les acides alkylbenzènesulfoniques sont des liquides visqueux, de couleur brune ; leurs **principales caractéristiques** (teneurs en masse) sont :

- acides sulfoniques supérieure à 96 % ;
- acide sulfurique inférieure à 1 % ;
- insulfonés inférieure à 2 % ;
- eau inférieure à 0,5 % ;
- indice d'acide : 180 ;
- pH en solution aqueuse à 3 % : 1,6 ;
- masse volumique : 1,04 g/cm<sup>3</sup> ;
- concentration critique pour la formation des micelles : 0,5 g/L ;
- tension superficielle de la solution aqueuse à 0,5 g/L à 20 °C : 34,6 mPa/s.

Les **sels de sodium des acides alkylbenzènesulfoniques** sont les plus courants ; toutefois, étant principalement utilisés comme détergent dans les **poudres à laver**, ils sont rarement séparés, mais rentrent dans la formulation des « **slurries** », pâtes destinées au séchage et préparées à partir d'acides alkylbenzènesulfoniques et d'agents alcalins : soude, carbonate de soude, silicates...

Lorsqu'ils sont commercialisés, les alkylbenzènesulfonates de sodium sont présentés soit sous forme de poudre, soit en pâtes ou solutions aqueuses.

Les alkylbenzènesulfonates de sodium sont des **agents de surface** doués de bonnes propriétés détergentes à chaud, de pouvoirs mouillant et moussant élevés ; ces propriétés sont maximales lorsque la chaîne alkyle comprend 12 atomes de carbone.

Leur stabilité à l'eau dure est faible.

Les principales **caractéristiques des alkylbenzènesulfonates de sodium**, présentés sous forme de solutions aqueuses à 30-31 % sont les suivantes :

- aspect à 20 °C : celui d'un liquide limpide ;
- couleur (échelle Gardner) : 3 ;
- pH en solution à 10 % : 6,5 à 8 ;
- teneur en sulfate de sodium inférieure à 0,6 % ;
- tension superficielle de la solution aqueuse à 1 g/L à 25 °C : 36 mPa/s ;
- concentration critique pour la formation de micelles à 25 °C : 2.10<sup>-3</sup> mole/L.

#### Biodégradabilité :

- selon la méthode OCDE 302A ..... 90 à 97 %
- selon la méthode OCDE 302B ..... > 95 %
- selon le test de confirmation 303A ..... 95 à 99 %
- test de confirmation 303B ..... 96 à 99 %

Les **alkylbenzènesulfonates de triéthanolamine**, plus solubles que les sels de sodium, sont utilisés pour la formulation des détergents liquides.

Les **sels de calcium**, solubles dans les solvants organiques, sont des émulsionnants rentrant dans la formulation des produits phytosanitaires présentés sous forme de concentrés autoémulsionnables.

Les sels de calcium des acides sulfoniques des alkylats lourds (queues de distillation) sont des additifs pour lubrifiants.

Les **données économiques** (prix, consommation, producteurs, sont données en fin de volume (pages à bande magenta).

## 2.3 Impact sur l'environnement

Les alkylbenzènesulfonates étant, de loin, les agents de surface les plus utilisés, leur impact sur l'environnement a fait l'objet de **très nombreuses études** ; les plus récentes, en Europe, sont patronnées par le groupe **ERASM** (Environmental Risk Assessment Steering Committee), créé par l'**AISE** (Association internationale de la savonnerie, de la détergence et des produits d'entretien) et le **CESIO** (Comité européen des agents de surface et leurs intermédiaires).

Ces études [6] [7] [8] [9] [10] ont été réalisées en laboratoire, sur des stations d'épuration, en rivière et en mer.

L'impact sur l'environnement est estimé par comparaison entre trois valeurs de concentration :

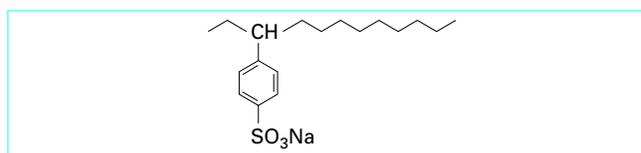
- la **NOEC** (*No Observed Effect Concentration*), déterminée expérimentalement sur divers organismes aquatiques et correspondant à l'apparition d'effets néfastes sur ces derniers ;
  - la **PNEC** (*Predicted No Effect Concentration*), égale à la plus faible NOEC ;
  - la **PEC** (*Predicted Environmental Concentration*), calculée d'après les consommations du produit, sa biodégradabilité et l'importance de la dilution dans les eaux de surface) ;
- et les concentrations réelles, effectivement mesurées.

La concentration des eaux de surface en alkylbenzènesulfonates est beaucoup plus faible que celle qui résulte des calculs faits à partir de leur consommation ; cette différence est liée :

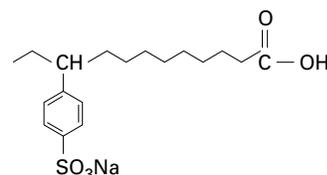
- à leur adsorption sur les solides en suspension et les colloïdes présents dans les eaux ;
- à leur biodégradabilité qui non seulement réduit leur concentration, mais les transforme en produits moins *écotoxiques* du fait de l'attaque préférentielle des micro-organismes sur les chaînes les plus longues des homologues et des isomères.

La **biodégradation des alkylbenzènesulfonates** se fait [11] selon le processus décrit ci-après.

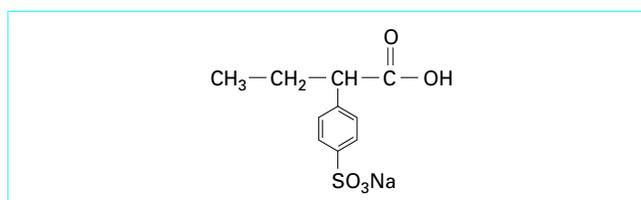
L'exemple choisi est le processus de biodégradation du 3-(4-sodiumsulphophényl) dodécane :



Ce produit est tout d'abord transformé par  $\omega$ -oxydation en acide carboxylique :

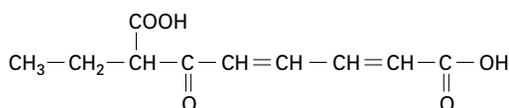


puis par  $\beta$ -oxydation en sulfonate de l'acide 3- (4-sodiumsulphophényl) butyrique :



Ces oxydations sont suivies de la désulfonation et de l'ouverture du cycle, ce qui conduit à un dérivé aisément dégradé en eau et gaz carbonique (CO<sub>2</sub>).

À noter que l'attaque débute sur la chaîne alkyle et en réduit tout de suite la longueur ; cette attaque est d'autant plus rapide que le groupe méthyle terminal est loin du cycle et, qu'en conséquence, la



tensioactivité et la toxicité pour la faune aquatique chutent très rapidement, l'une et l'autre étant maximales pour les chaînes alkylées longues.

Les nombreuses études faites sur la faune aquatique (on dispose actuellement de 44 valeurs de NOEC sur 23 espèces différentes : bactéries, algues, crustacés, mollusques, poissons) ont montré que la NOEC des alkylbenzènesulfonates était de l'ordre de 250 à 500 µg/L [6].

Ces résultats ont permis de définir la valeur de la PNEC : 250 µg/L.

Des études, effectuées sur les effluents de stations d'épuration ont montré que, compte tenu de la biodégradation des alkylbenzènesulfonates qui y atteint 98 à 99 %, leur concentration dans les effluents était en moyenne de 39 µg/L. Il en résulte que la PEC dans les rivières est de l'ordre de 4 à 10 µg/L (ordre de grandeur des résultats des analyses effectuées sur des eaux de surface et qui sont de  $30 \pm 10$  µg/L), donc très inférieure à la PNEC.

La conclusion du groupe ERASM est donc que les alkylbenzènesulfonates sont **écologiquement acceptables pour la formulation des détergents**, leur concentration dans les eaux étant nettement inférieure à la PNEC (concentration sans effets prévisibles), ce qui correspond au fait que leur emploi continu depuis plus de 25 ans n'a pas révélé d'effets néfastes sur l'environnement.

## Références bibliographiques

- [1] ERICKSON (L.C.), BANERJI (A.), FRITSCH (T.R.) et BERNA (J.L.). – *New solid-bed alkylation technology*. Compte rendu du 4<sup>e</sup> congrès du CESIO, Barcelone, 1996. Vol. I, p. 177-189.
- [2] BERNA (J.L.), RENTA (C.) et MORENO (A.). – *The use of life cycle inventory (L.C.I.) as a tool to evaluate the new LAB technology*. Compte rendu du 4<sup>e</sup> congrès du CESIO, Barcelone, 1996. Vol. III, p. 321-331.
- [3] BERNA (J.L.), MORENO (A.), BANERJI (A.), FRITSCH (T.R.) et VORA (B.V.). – *Growth and developments in linear alkylbenzene technology. Thirty years of innovation and more to come*. Compte rendu de la 3<sup>e</sup> conférence mondiale sur les détergents, Montreux, 1993. Am. Oil Chemists Society, p. 127-134.
- [4] IMAI (T.). – *The U.O.P. / CEPESA DETAL Process*. Science and technology in catalysis, 1994, p. 339-342.
- [5] MORETTI (G.F.) et ADAMI (I.). – *Properties application and production technology of pure anionic surfactants in dry form*. Compte rendu du 4<sup>e</sup> congrès du CESIO, Barcelone, 1996. Vol. I, p. 321-338.
- [6] *Environmental risk assessment of detergent chemicals*. Proceeding of the AISE/CESIO Limelette III Workshop, 28-29 nov. 1995. AISE 49 square Marie-Louise B-1040 Bruxelles.
- [7] NIELSEN (A.M.), BRITTON (L.N.), CAVALLI (L.) et BERNA (J.L.). – *Environmental fate of commercial LAS, an overview on the fate of the iso-branched and dialkyltetraline co-products*. Compte rendu du 4<sup>e</sup> congrès du CESIO, Barcelone, 1996. Vol. III, p. 177-191.
- [8] *United Kingdom Department of the Environment*. 2nd report of technical committee on detergents and the environment, 1994, p. 53-60.
- [9] FEIJTEL (T.C.J.) et Van der PLASSCHE (J.). – *Environmental risk characterisation of four major surfactants used in Netherlands*. National Institute of Public Health and the Environment. The Netherlands. Report n° 679 101-025 (1995) (79 p.).
- [10] MIEURE (J.P.), TREHY (M.L.) et KIMERLE (R.A.). – *Factors which influence surfactant (LAS) toxicity in aquatic ecosystems*. Compte rendu de la 3<sup>e</sup> conférence mondiale sur les détergents, Montreux, 1993. Am. Oil Chemists Society, p. 245-247.
- [11] CAVALLI (L.), CASSANI (G.) et MARASCHIN (C.). – *Linear alkylbenzenesulphonate (LAS). Structure elucidation of the biodegradation intermediates*. Compte rendu du 4<sup>e</sup> congrès du CESIO, Barcelone, 1996. Vol. IV, p. 448-462.