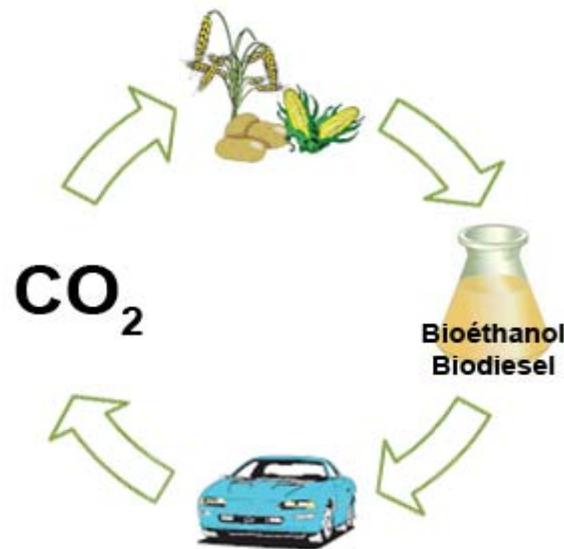


Recherche et Analyse de Données Scientifiques

Responsable : Laurence Gondet

Biodiesel / Bioéthanol

Quel avenir pour les biocarburants ?



Mélanie

1^{ère} année de Master

*Sciences Naturelles Végétales
d'Intérêts Economiques*

Sabrina

1^{ère} année de Master

*Biologie Cellulaire et
Moléculaire des Plantes*

Abréviations

ARD : Agro industrie Recherches et Développements

CGB : Confédération Générale des Betteraviers

COMORE : Contrôle et modélisation de ressources renouvelables

DME : Diméthyléther

EMHV : Ester Méthylique d'Huiles Végétales

ETBE : Ethyltertiobutyléther

GEPEA : Génie des procédés Environnement Agroalimentaire

GES : Gaz à Effet de Serre

IFP : Institut Français du Pétrole

INRA : Institut National de la Recherche Agronomique

LB3M : Laboratoire de Bioénergétique et Biotechnologie des Bactéries et Microalgues

LGPEB : Laboratoire de Génie des procédés et d'Elaboration de Bioproduits

LOV : Laboratoire d'Océanographie de Villefranche

LPPE : Laboratoire de Procédés Propres et Environnement

NILE : New Improvements for Ligno-cellulosic Ethanol

ONF : Office National des Forêts

PBA : Laboratoire Physiologie et Biotechnologie des Algues

Sommaire :

Introduction	1
I. Bioéthanol	2
A. Le bioéthanol de 1 ^{ère} génération	2
1. Ressources végétales utilisées.....	2
2. Procédés.....	3
B. 2 ^{ème} génération : la biomasse lignocellulosique	4
1. Ressources végétales utilisées.....	4
2. Procédés.....	4
C. Avantages / Inconvénients - Perspectives	5
II. Biodiesel	7
A. Le biodiesel de 1 ^{ère} génération	7
1. Ressources végétales utilisées.....	7
2. Procédés.....	7
B. Utilisation de la lignocellulose pour la 2 ^{ème} génération.....	8
1. Ressources végétales utilisées et procédés	8
C. Avantages/Inconvénients – Perspectives	9
D. 3 ^{ème} génération : des microalgues pour produire du biodiesel.....	9
III. Conclusion.....	10
A. Projets en cours.....	10
1. FUTUROL.....	11
2. NILE	11
3. Biodiesel 100% bio	11
B. Quel avenir pour les biocarburants ?	12



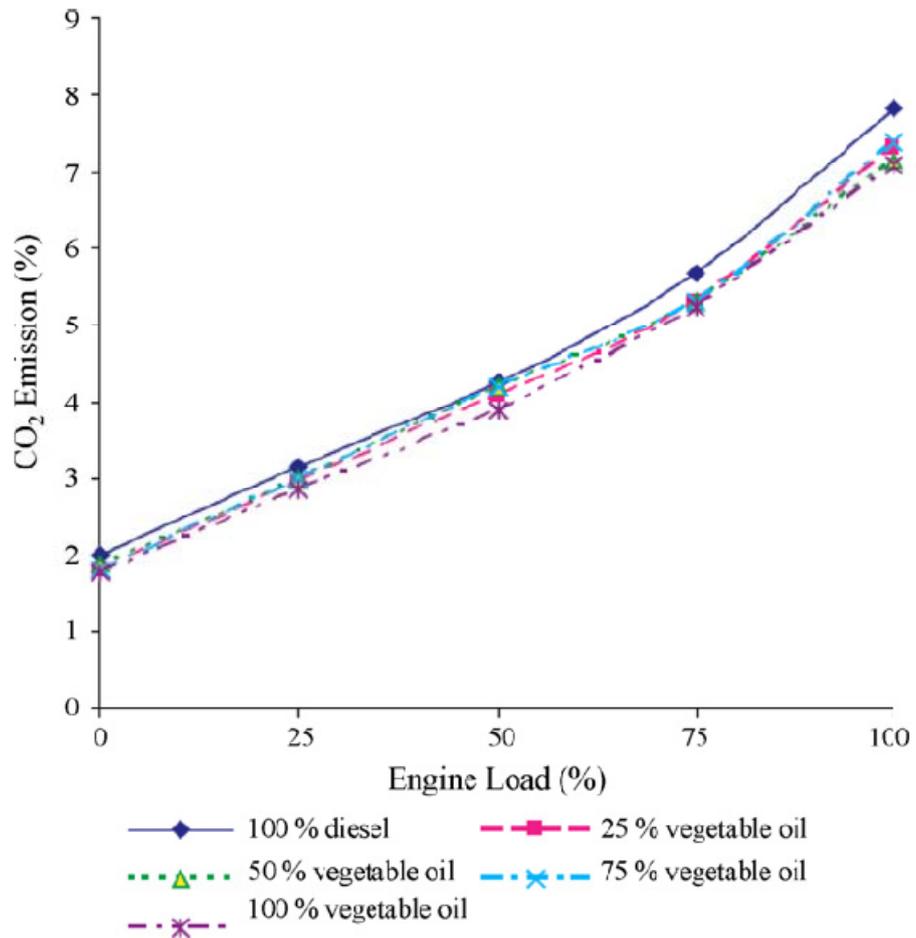


Figure 1 : variations de l'émission de CO₂ en fonction de la charge du moteur pour différents mélanges d'essences. [3]

Introduction

Les biocarburants sont complètement intégrés dans les préoccupations de développement durable et pour un avenir plus propre, ils s'inscrivent comme compléments aux produits pétroliers d'aujourd'hui. La récente augmentation du prix du baril de pétrole et la crise économique que traverse le monde, n'ont fait que relancer leur intérêt [1]. En effet, les biocarburants peuvent être utilisés et commercialisés dans les chaînes de distribution actuelles en mélange à des carburants traditionnels [2] alors que les autres alternatives comme le GPL (Gaz de Pétrole Liquéfié) demandent l'installation de nouvelles structures de distribution. L'intérêt écologique devient lui aussi de plus en plus grand. Initialement les biocarburants étaient utilisés pour leur capacité à réduire les émissions de polluants mais aujourd'hui, ils sont surtout développés pour leurs faibles rejets de gaz à effet de serre. Ils ont un bilan positif surtout en ce qui concerne le biodiesel (Figure 1). On voit par ailleurs que l'émission de CO₂ est diminuée lors de l'utilisation de mélange avec de l'huile végétale. Ils constituent donc une bonne alternative à la consommation de carburants traditionnels avec à moyen terme un des meilleurs ratios coût/efficacité [2].

De plus, on identifie les biocarburants de nos jours, comme de nouveaux débouchés pour le monde agricole. Cependant, l'exploitation des terres doit être très rigoureuse car certains biocarburants entrent directement en compétition avec l'agriculture d'intérêt alimentaire, du moins pour les biocarburants de 1^{ère} génération. Le développement des biocarburants de 2^{ème} génération voire de 3^{ème} génération essaient notamment de répondre positivement à ce problème.

A travers cette étude bibliographique, nous allons tout d'abord définir les deux types principaux de biocarburants liquides qui se déclinent sous la forme de bioéthanol et biodiesel. Nous décrirons leurs intérêts et les procédés par lesquels ils sont synthétisés.

Dans un deuxième temps, nous allons essayer de faire le point sur la situation à l'heure actuelle étant donné que parmi les mesures proposées, la directive européenne 2003/30/CE rend obligatoire l'expansion des biocarburants. Il serait question d'atteindre une consommation de 8% en 2020 dans les différents états membres [4], il est donc nécessaire de mettre en œuvre divers projets de recherche pour l'amélioration de leur utilisation.

Enfin, nous traiterons des perspectives que l'on peut attendre dans le futur.

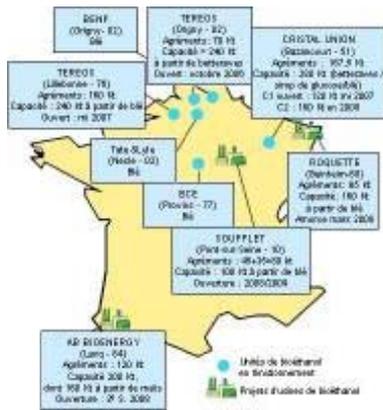


Figure 2 : Répartition en France des producteurs de Bioéthanol.

	Règne	<i>Plantae</i>		Règne	<i>Plantae</i>
	Sous-règne	<i>Tracheobionta</i>		Sous-règne	<i>Tracheobionta</i>
	Division	<i>Magnoliophyta</i>		Division	<i>Magnoliophyta</i>
	Classe	<i>Liliopsida</i>		Classe	<i>Liliopsida</i>
	Sous-classe	<i>Commelinidae</i>		Sous-classe	<i>Commelinidae</i>
	Ordre	<i>Cyperales</i>		Ordre	<i>Cyperales</i>
	Famille	<i>Poaceae</i>		Famille	<i>Poaceae</i>
	Genre	<i>Saccharum</i>		Genre	<i>Zea</i>
Espèce	<i>Saccharum officinarum</i> L., 1753	Espèce	<i>Zea mays</i> (L.) Iltis, 1980		
	Règne	<i>Plantae</i>		Règne	<i>Plantae</i>
	Sous-règne	<i>Tracheobionta</i>		Sous-règne	<i>Tracheobionta</i>
	Division	<i>Magnoliophyta</i>		Division	<i>Magnoliophyta</i>
	Classe	<i>Magnoliopsida</i>		Classe	<i>Liliopsida</i>
	Sous-classe	<i>Caryophyllidae</i>		Sous-classe	<i>Commelinidae</i>
	Ordre	<i>Caryophyllales</i>		Ordre	<i>Cyperales</i>
	Famille	<i>Chenopodiaceae</i>		Famille	<i>Poaceae</i>
	Genre	<i>Beta</i>		Genre	<i>Sorghum</i>
Espèce	<i>Beta vulgaris</i> L., 1753	Espèce	<i>Sorghum bicolor</i> (L.) Moench, 1794		
	Règne	<i>Plantae</i>	<p>Figure 3 : classification des différentes plantes généralement utilisées pour la synthèse de bioéthanol de 1^{ère} génération.</p>		
	Sous-règne	<i>Tracheobionta</i>			
	Division	<i>Magnoliophyta</i>			
	Classe	<i>Liliopsida</i>			
	Sous-classe	<i>Commelinidae</i>			
	Ordre	<i>Cyperales</i>			
	Famille	<i>Poaceae</i>			
	Genre	<i>Triticum</i>			
Espèce	<i>Triticum sp.</i> L., 1753				

I. Bioéthanol

Parmi les carburants de nouvelle génération, l'éthanol fait parti des bioénergies exploitables pour le transport, comme le biodiesel. Il possède des propriétés physiques et chimiques indispensables pour le bon fonctionnement d'un moteur à essence, tel qu'un indice d'octane très élevé (111 pour l'éthanol contre 95 pour l'essence standard), une densité proche de l'essence, etc... Cependant, certaines précautions sont à prendre en considérations, en effet, on ne peut utiliser le bioéthanol pur dans un moteur à essence sans quelques modifications préalables du véhicule. On peut tout de même le mélanger à de l'essence standard à hauteur de 5 à 10% sans avoir à changer son moteur. Mais cela entraîne malgré tout quelques inconvénients qui sont supprimés par l'utilisation d'ETBE. En effet, il s'agit d'une synthèse entre 49% de bioéthanol et 51% d'isobutylène, que l'on peut incorporer dans l'essence à teneur de 15% [5].

Le carburant le plus écologique de la filière bioéthanol qui existe aujourd'hui est l'E85 composé à 85% d'éthanol et 15% d'essence, cependant, celui-ci n'a pas été un grand succès de part le manque de pompes qui permettait de l'acheter. Depuis le 1^{er} avril, il est possible d'acheter dans certaines stations, de l'E10 composé à 10% de bioéthanol et 90% d'essence. Ce nouveau carburant n'a rien d'exceptionnel par rapport à ce qui se trouve sur le marché mais c'est un pas de plus vers une diminution du pétrole dans les carburants et par ce fait, une diminution de rejets de gaz à effet de serre.

Les matières premières d'origine végétales qui sont utilisées pour la fabrication du bioéthanol sont fonctions des progrès réalisés dans la recherche au cours de ces dernières années. Nous allons donc voir les différentes méthodes qui ont été mises en œuvre jusqu'à aujourd'hui ainsi que les avantages et les inconvénients de chacune d'entre-elles.

A. Le bioéthanol de 1^{ère} génération

Lorsque l'on parle de bioéthanol de première génération, on parle d'éthanol issu de la transformation de sucres à partir de plantes sucrières (canne à sucre, betterave), et de plantes amylacées (blé, maïs, sorgho). La filière canne à sucre est la plus valorisée en son coproduit, la bagasse. Le coproduit issu de la betterave ainsi que les drèches qui sont issues de la transformation des filières amylacées sont, quant à eux, valorisés sur le marché de l'alimentation animale.

1. Ressources végétales utilisées

Chaque pays fabricant de bioéthanol utilise différentes sources, par exemple, au Brésil, il s'agit de la canne à sucre, aux Etats-Unis de la transformation du maïs alors qu'en France, 70% se fait à partir de la betterave et 30% à partir de céréales. La fabrication est répartie sur différents sites, comme Roquette (<http://www.roquette.fr/>) en Alsace (Figures 2 & 3).

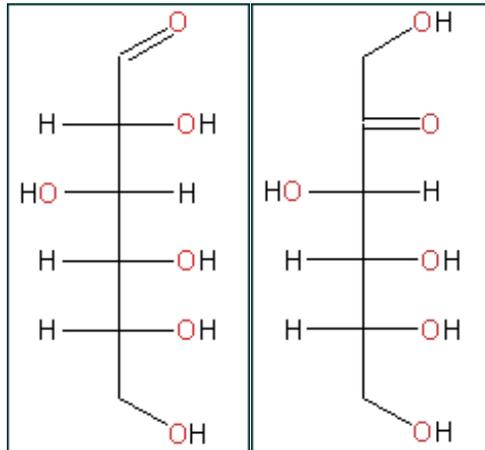


Figure 4 : Représentation de Fischer D-Glucose et D-Fructose

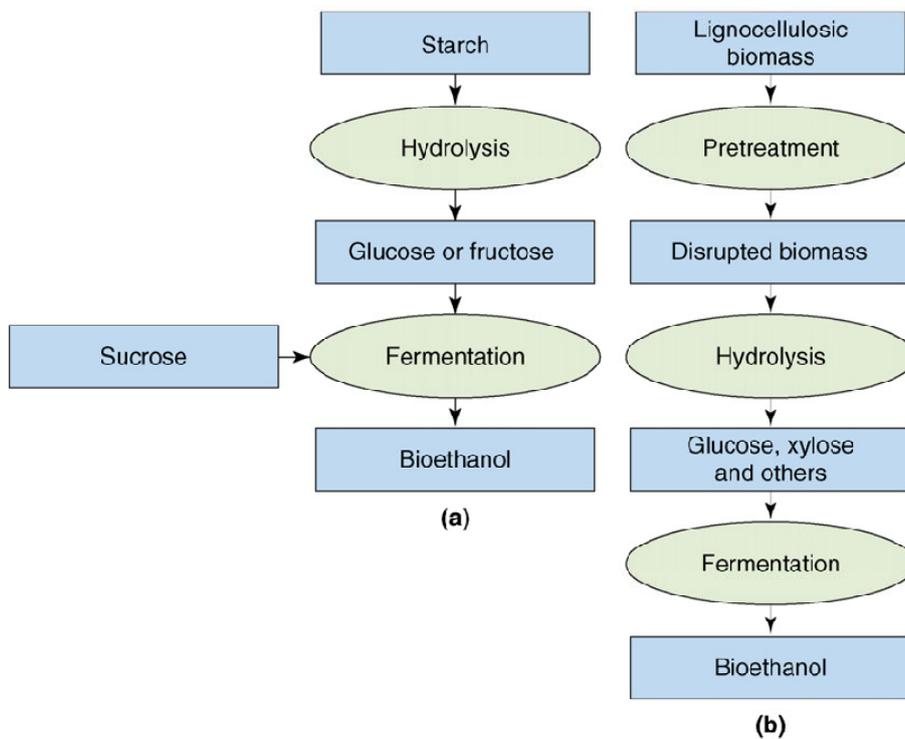


Figure 5 : procédés de fabrication de bioéthanol à partir d'amidon, de sucrose (a) ou à partir de biomasse lignocellulosique (b). [6]

Il existe donc plusieurs sortes de matières premières alcooligènes : tout d'abord les plantes sucrières comme la canne à sucre (*Saccharum officinarum*), la betterave sucrière (*Beta vulgaris*) ou encore le sorgho (*Sorghum bicolor*, « Sweet sorghum ») (Figure 3). Parmi ces plantes, celle qui présente de meilleur rendement pour la production d'éthanol, est la canne à sucre. En effet, elle peut produire entre 7,0 et 8,0 m³ d'éthanol/ha. De plus, le procédé de fabrication est assez simple puisque les sucres obtenus par extraction sont directement fermentés en éthanol (cf. paragraphe 2).

Les plantes amylacées telles que le blé (*Triticum sp.*) et le maïs (*Zea mays*) (Figure 3) contiennent également des sucres mais sous une forme différente qui nécessite une étape d'hydrolyse en plus par rapport aux plantes sucrières. En effet, ce sont les grains d'amidon contenus dans ces plantes qui sont utilisés puisqu'ils sont formés d'amylose et d'amylopectine, constitués de polymère d'unités D-glucose reliées entre elles. Parmi ces plantes amylacées, le maïs a le plus fort potentiel alcooligène (2,9 à 3,4 m³/ha) grâce à sa forte teneur en amidon (72 % du poids). [5,6]

2. Procédés

Lorsque l'on veut fabriquer du bioéthanol selon la première génération, on utilise donc différents procédés selon les ressources utilisées :

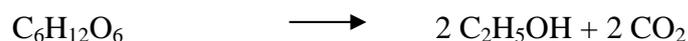
- S'il s'agit de plantes amylacées, une étape d'hydrolyse est nécessaire afin d'avoir des sucres sous forme de glucose ou fructose (Figure 4).
- S'il s'agit de plantes sucrières, on extrait directement le sucre.

Les sucres obtenus sont alors fermentés afin d'avoir du bioéthanol (Figure 5a).

L'hydrolyse acide de l'amidon extrait des plantes amylacées permet d'avoir des sucres, elle consiste en la dégradation de l'amidon par des ions H₃O⁺ ou HO⁻ qui proviennent de la dissociation de l'eau. Donnant la réaction :



Les sucres obtenus sont ensuite fermentés par un procédé de fermentation alcoolique qui conduit donc à la formation d'éthanol. Cette fermentation est réalisée par des microorganismes, des bactéries ou des levures, et la réaction se caractérise par :



puis l'éthanol est recouvré par une distillation où il se retrouve hydraté à 96% vol. La dernière étape consiste en une déshydratation qui amène l'éthanol anhydre à 99,7% vol.

En général, les levures appartenant aux genres *Saccharomyces* sont les plus utilisées, malgré les nombreuses espèces de microorganismes connues pour leur capacité à fermenter les sucres en éthanol. En effet, les souches telles que *S. cerevisiae* possèdent plusieurs avantages dont le plus important est leur haute tolérance à l'éthanol.

Il y a différents paramètres importants dont il faut tenir compte durant la fermentation éthanolique comme la température, l'oxygène, les éléments minéraux et le pH, pour que le procédé ait un rendement optimal. De plus, comme l'accumulation du glucose a un rôle inhibiteur pour la saccharification lors de l'utilisation de céréales, il est peut être utile de réaliser les deux étapes de manière simultanée. Dans ces conditions, le glucose obtenu lors de l'hydrolyse acide serait instantanément transformé en éthanol. Cette méthode permettrait de

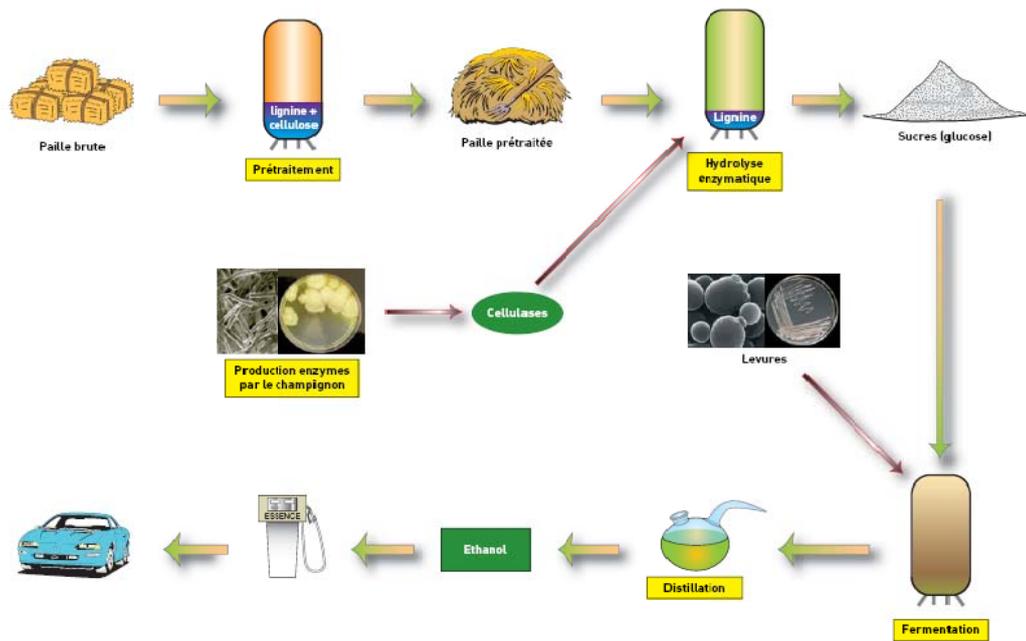


Figure 6 : schéma général de production de Bioéthanol à partir de biomasse cellulosique. Source IFP

	Règne	<i>Plantae</i>		Règne	<i>Plantae</i>
	Sous-règne	<i>Tracheobionta</i>		Sous-règne	<i>Tracheobionta</i>
	Division	<i>Magnoliophyta</i>		Division	<i>Magnoliophyta</i>
	Classe	<i>Magnoliopsida</i>		Classe	<i>Magnoliopsida</i>
	Sous-classe	<i>Dilleniidae</i>		Sous-classe	<i>Dilleniidae</i>
	Ordre	<i>Salicales/Malpighiales</i>		Ordre	<i>Salicales/Malpighiales</i>
	Famille	<i>Salicaceae</i>		Famille	<i>Salicaceae</i>
	Genre	<i>Populus</i>		Genre	<i>Salix</i>
	Espèce	<i>Populus sp.</i> L., 1753		Espèce	<i>Salix sp.</i> L., 1753
	Règne	<i>Plantae</i>		Règne	<i>Plantae</i>
	Sous-règne	<i>Tracheobionta</i>		Sous-règne	<i>Tracheobionta</i>
	Division	<i>Magnoliophyta</i>		Division	<i>Magnoliophyta</i>
	Classe	<i>Magnoliopsida</i>		Classe	<i>Liliopsida</i>
	Sous-classe	<i>Rosidae</i>		Sous-classe	<i>Commelinidae</i>
	Ordre	<i>Myrtales</i>		Ordre	<i>Cyperales/Poales</i>
	Famille	<i>Myrtaceae</i>		Famille	<i>Poaceae</i>
	Genre	<i>Eucalyptus</i>		Genre	<i>Miscanthus</i>
	Espèce	<i>Eucalyptus sp.</i> L'Hér., 1789		Espèce	<i>Miscanthus sp.</i> Andersson, 1855

Figure 7 : classification des différentes plantes généralement utilisées pour la synthèse de bioéthanol de 2^{ème} génération.

réduire le risque de contamination par d'autres microorganismes mais elle induirait un temps de traitement plus long avec la mise en place d'un plus grand nombre de réacteur en cascade.

B. 2^{ème} génération : la biomasse lignocellulosique

Le bioéthanol de 2^{ème} génération est obtenu à partir de biomasse lignocellulosique, abondante et renouvelable, sans concurrence avec l'utilisation alimentaire : paille de céréales, miscanthus, bois et résidus forestiers ainsi que des cultures dédiées [7]. En effet, les plantes ligneuses contiennent trois composants principaux : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. La filière de production de cet éthanol cellulosique est la filière biochimique que nous verrons un peu plus tard (Figure 6). Cette deuxième génération a un avantage considérable car elle utilise les différents constituants du végétal qui ne sont pas utilisés ailleurs.

1. Ressources végétales utilisées

Comme pour le bioéthanol de 1^{ère} génération, on retrouve diverses ressources végétales qui peuvent être utilisées. Dans le cas de la 2^{ème} génération, il a été nécessaire de trouver de la matière végétale non exploitée jusqu'à aujourd'hui telle que la lignocellulose. On peut en trouver dans les résidus agricoles ou forestiers, voire des cultures dédiées de plantes ligneuses ou herbacées comme le saule, l'eucalyptus, le miscanthus... (Figure 7) [6]. Dans le cas où l'on n'exploite que la partie lignocellulosique de la plante, on peut également utiliser le triticale dont les graines continueront tout de même à être exploitées comme céréale fourragère.

Un article a été publié par l'INRA en 2008, suite au lancement européen du programme ENERGYPOPLAR dont nous parlons dans la dernière partie, quant à l'utilisation du peuplier pour la fabrication de biocarburant de 2^{ème} génération. Son génome étant séquencé en entier, il est possible de réaliser des transformations offrant la possibilité d'aller vers une optimisation de la composition du bois en vue de la production de biocarburant. De plus, il pousse très rapidement et facilement dans des endroits non exploitables en agriculture, et il contribuerait à la phytoépuration.

2. Procédés

La biomasse lignocellulosique est composée de trois constituants : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Ces constituants sont présents dans la paroi cellulaire des plantes et sont structurellement liés entre eux. De ce fait, l'utilisation de la cellulose et l'hémicellulose est freinée par la présence de la lignine qui est très difficilement dégradable. Il est donc nécessaire de réaliser des prétraitements tels que la détoxification, la neutralisation et la séparation des composés liquides et solides avant de passer aux étapes suivantes [8].

Le bioéthanol de 2^{ème} génération est synthétisé par une voie biochimique qui se fait en 3 étapes. En général, on procède donc tout d'abord à l'extraction de la cellulose puis on la transforme en glucose par utilisation d'enzymes qui auront préalablement été produites par un champignon, *Trichoderma reesei*. Ces champignons ont la propriété de dégrader naturellement la cellulose en glucose. Le glucose obtenu va pouvoir être fermenté par des levures. Une fois l'éthanol obtenu, celui-ci est purifié dans une dernière étape par une distillation suivie d'une déshydratation (Figure 5b).

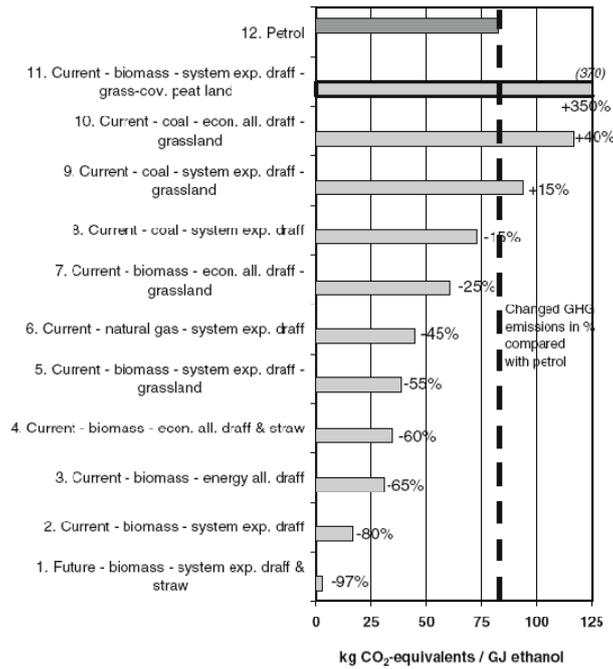


Figure 8 : émission de GES provenant d'une production d'éthanol à partir de grains, en comparaison avec le pétrole. [9]

Les différents exemples servent d'échelle pour déterminer un « bon » et un « mauvais » éthanol, en fonction de plusieurs systèmes de production et méthodes de calculs.

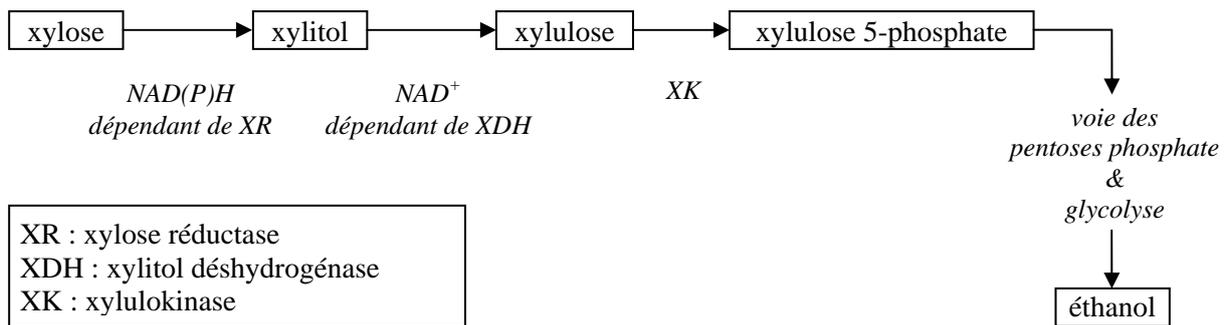


Figure 9 : réaction de fermentation du xylose en éthanol par la levure *Pichia stipitis*.

La fabrication de 2^{ème} génération est aujourd'hui en plein essor et des recherches sont actuellement en cours pour trouver des solutions principalement enzymatiques qui permettraient d'exploiter l'hémicellulose et la lignine.

C. Avantages / Inconvénients - Perspectives

Malgré toutes les études et les techniques mises en œuvre pour la fabrication d'un biocarburant propre à partir d'éthanol, il subsiste des inconvénients à propos des processus de fabrication ou de son utilisation. Nous allons donc voir rapidement les avantages (✓) et les inconvénients (✗) pour les deux générations de bioéthanol produites jusqu'à présent.

✓ L'avantage premier de la fabrication de biocarburants est que le carbone émis lors de la combustion avait été au préalable fixé par les plantes lors de leur photosynthèse, réduisant ainsi le rejet de gaz à effet de serre.

✗ Cependant, les biocarburants peuvent être produits de plusieurs manières, le procédé choisi aura donc également son importance au niveau de la quantité de GES rejetés (Figure 8).

✗ Ensuite, le principal inconvénient dans la fabrication de bioéthanol de première génération est sans conteste la compétition qui existe avec les plantes à usages alimentaires. Les terres sont aujourd'hui essentiellement cultivées pour l'usage alimentaire, donc en prenant des parcelles pour la fabrication de bioéthanol on réduit les stocks pour l'alimentation. De plus, ce phénomène entraîne un bilan socio-économique défavorable car cela provoque une hausse des prix des denrées alimentaires. [10]

✗ De plus, lorsque l'on prend l'exemple de l'E10, il subsiste toutefois un problème, car ce carburant est moins énergétique que l'essence et entraîne une surconsommation d'environ 3,5%, ce qui au final n'est pas avantageux pour l'automobiliste.

✓ Mais l'utilisation de la deuxième génération va augmenter la disponibilité en biocarburants et va augmenter leurs performances autant sur le plan énergétique que environnemental. Il en ressort néanmoins que les deux générations de fabrication devront aller de paire.

✗ D'autant plus que pour le moment, il reste encore des problèmes de valorisation totale de la biomasse lignocellulosique.

Tout d'abord, en ce qui concerne les problèmes liés à l'exploitation de l'hémicellulose : elle est composée de sucres en C5, tels que le xylose ou l'arabinose, qui peuvent être fermentés par certaines levures comme *Pichia stipitis* selon les réactions de la figure 9. Or, *P. stipitis* est sensible à l'éthanol, mais il s'avèrerait que les gènes codant pour les enzymes responsables de la fermentation du xylose en éthanol soit également présents chez des souches de *Saccharomyces cerevisiae*. Ces souches sont en général utilisées dans la production industrielle d'éthanol, mais elles ne sont pas capables d'utiliser directement le xylose. Des expériences ont donc été établies à partir de différentes souches qui ont été sélectionnées selon l'activité enzymatique de XR-XDH-XK, leur capacité de croissance en condition aérobie en présence de xylose, leur capacité à fermenter en éthanol le xylose ou un mélange xylose-glucose et enfin leur capacité à fermenter des hydrolysats lignocellulosiques. D'après Matsushika A. *et al.* [11], la meilleure efficacité de fermentation du xylose en éthanol a été

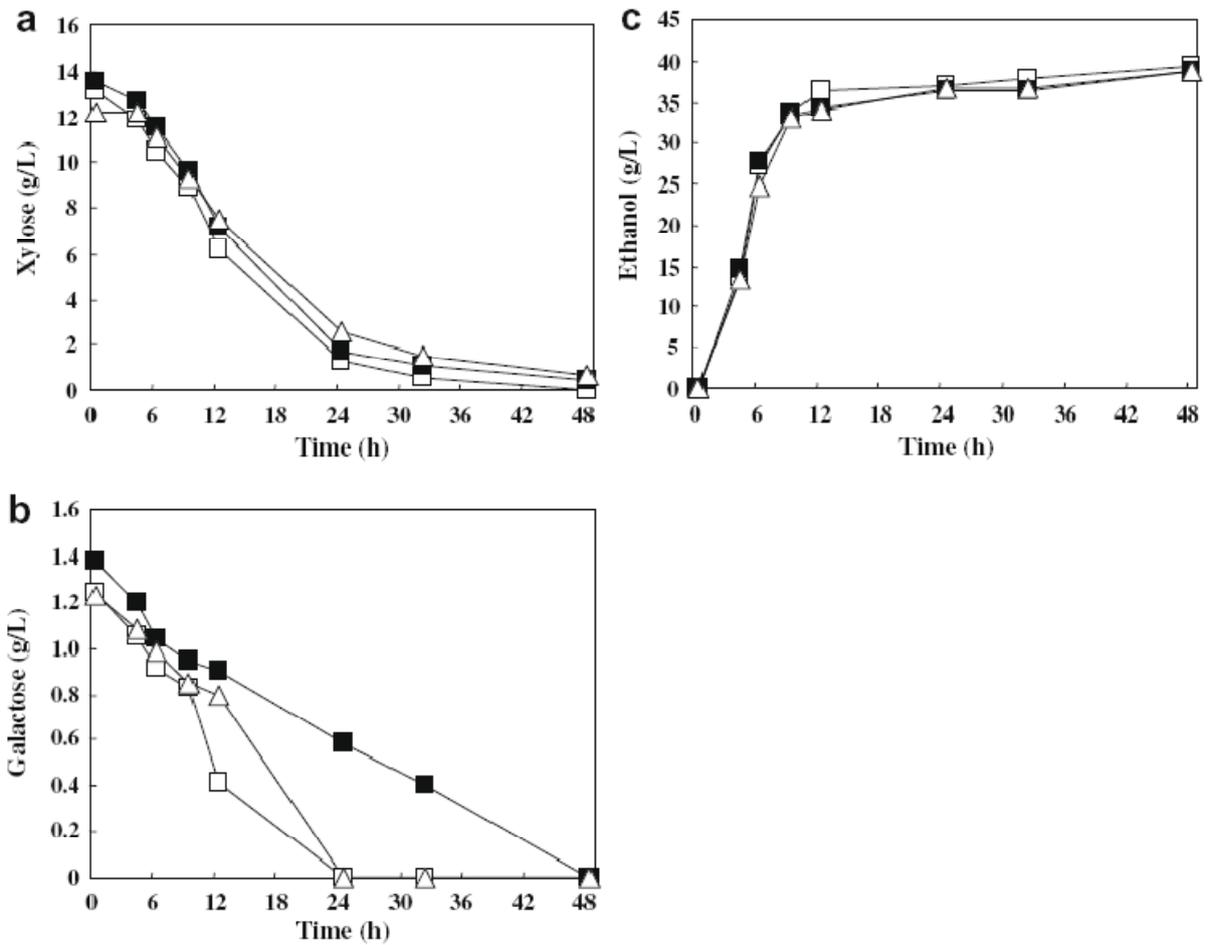


Figure 10 : Fermentation éthanolique en fonction du temps par des souches de levures recombinées dans un hydrolysate lignocellulosique. [11]

Profils de consommation du xylose (a) et du galactose (b) et profil de production d'éthanol (c) durant la fermentation en condition d'anaérobie.

Souches :

□MA-R4, ■MA-S4, △MA-T4

réalisée par la souche industrielle MA-R4. Certains de leurs résultats sont visibles sur la [figure 10](#).

☒ Ensuite, il existe encore des inconvénients au sujet de la présence et de la dégradation de la lignine.

Les processus de prétraitements pour dégrader la lignine sont chers, il est donc indispensable de réduire les coûts de production pour que la fabrication du bioéthanol et son utilisation soient rentables. Pour cela, plusieurs études sont réalisées afin de mettre en œuvre un processus de fabrication rapide, simple et donc peu coûteux à l'aide d'ingénierie génétique.

En effet, pour limiter l'utilisation des prétraitements dans la production de bioéthanol à partir de biomasse lignocellulosique, il est possible de sous-réguler la voie de biosynthèse de la lignine afin de modifier sa structure chimique ou réduire sa production. Pour cela, des constructions anti-sens ou des RNAi ont déjà été testés. Voici une liste non exhaustive d'expériences qui ont été citées par Sticklen M.B. [8] :

- on peut, par exemple, changer la structure de la lignine en sous-régulant la 4-coumarate-3-hydrolase (C3H)
- ou modifier les résidus de lignocellulose sans en diminuer la quantité grâce à la cinnamyl alcool déshydrogénase (CAD) dans alfalfa (*Medicago sativa L.*, la luzerne). Dans *Populus spp.*, cette dernière régulation permet d'améliorer la solubilité de la lignine dans un milieu alcalin et contribue de ce fait à une meilleure délignification.

D'autres stratégies, comme le détournement des ressources de la production de lignine pour l'amélioration de la quantité de biomasse, peuvent être réalisées :

- la sous-régulation de la 4-coumarate-CoA ligase (4CL) est responsable d'une diminution de 45 % en contenu ligneux et d'une augmentation de 15 % de la quantité de cellulose,
- de plus, l'ajout de la sous-régulation de la coniferaldéhyde 5-hydrolase (CALd5H) permet d'améliorer encore plus ces résultats : 52 % de lignine en moins et 30 % de cellulose en plus,
- enfin, la sous-régulation de cinnamoyl CoA reductase (CCR) dans le tabac permet également de diminuer la quantité de lignine au profit du xylose et du glucose.

Ces résultats ne suffisent pas à rendre les procédés totalement valables car il est nécessaire d'effectuer d'autres séries d'expériences sur d'autres plantes. De plus, il a été prouvé que ces changements peuvent bouleverser l'intégrité de la plante et ainsi la rendre plus sensible aux pathogènes.

Il existe une multitude d'autres expériences qui ont été réalisées pour améliorer la production de bioéthanol de 2^{ème} génération. Alors que certains chercheurs essayent de valoriser l'hémicellulose et la lignine, dernièrement Li H. *et al.* [12] ont tentés une nouvelle méthode pour faciliter l'accès à la cellulose. Elle consiste à combiner un solvant de la cellulose non volatile (l'acide phosphorique) avec un solvant organique volatile (l'acétone) qui permet de séparer les éléments lignocellulosiques tout en étant recyclables en fin de réaction. Ce traitement permet d'obtenir de la cellulose « propre » qui sera hydrolysée puis fermentée en vue de la production d'éthanol. De plus, couplée à un procédé de saccharification et de fermentation simultané, dans le cas du roseau pour cette expérience, cette stratégie permettrait d'obtenir un rendement en éthanol de 98,7 %.

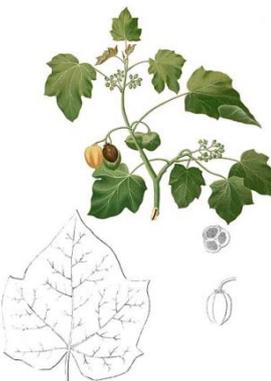
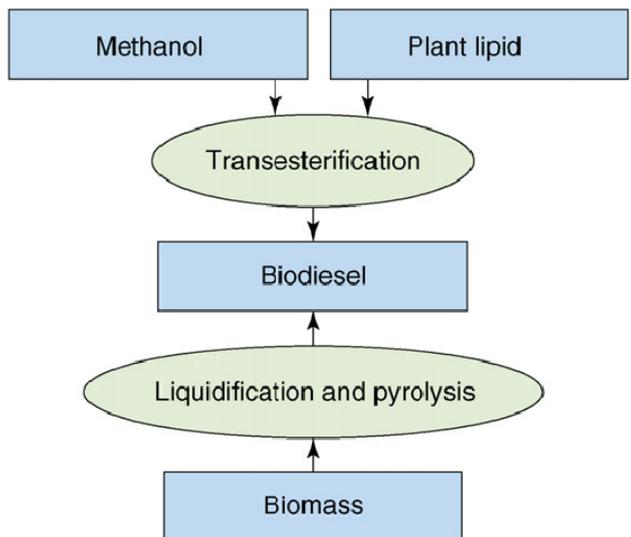
	Règne	<i>Plantae</i>		Règne	<i>Plantae</i>
	Sous-règne	<i>Tracheobionta</i>		Sous-règne	<i>Tracheobionta</i>
	Division	<i>Magnoliophyta</i>		Division	<i>Magnoliophyta</i>
	Classe	<i>Magnoliopsida</i>		Classe	<i>Magnoliopsida</i>
	Sous-classe	<i>Rosidae</i>		Sous-classe	<i>Asteridae</i>
	Ordre	<i>Fabales</i>		Ordre	<i>Asterales</i>
	Famille	<i>Fabaceae</i>		Famille	<i>Asteraceae</i>
	Genre	<i>Glycine</i>		Genre	<i>Helianthus</i>
	Espèce	<i>Glycine max</i> (L.) Merr, 1917		Espèce	<i>Helianthus annuus</i> L., 1753
	Règne	<i>Plantae</i>		Règne	<i>Plantae</i>
	Sous-règne	<i>Tracheobionta</i>		Sous-règne	<i>Tracheobionta</i>
	Division	<i>Magnoliophyta</i>		Division	<i>Magnoliophyta</i>
	Classe	<i>Magnoliopsida</i>		Classe	<i>Liliopsida</i>
	Sous-classe	<i>Dilleniidae</i>		Sous-classe	<i>Arecidae</i>
	Ordre	<i>Capparales</i>		Ordre	<i>Arecales</i>
	Famille	<i>Brassicaceae</i>		Famille	<i>Arecaceae</i>
	Genre	<i>Brassica</i>		Genre	<i>Elaeis</i>
	Espèce	<i>Brassica napus</i> L., 1753		Espèce	<i>Elaeis guineensis</i> Jacq., 1763
	Règne	<i>Plantae</i>	<p>Figure 11 : classification des différentes plantes généralement utilisées pour la synthèse de biodiesel de 1^{ère} génération.</p>		
	Sous-règne	<i>Tracheobionta</i>			
	Division	<i>Magnoliophyta</i>			
	Classe	<i>Magnoliopsida</i>			
	Sous-classe	<i>Rosidae</i>			
	Ordre	<i>Ephorbiales</i>			
	Famille	<i>Euphorbiaceae</i>			
	Genre	<i>Jatropha</i>			
	Espèce	<i>Jatropha curcas</i> L., 1753			

Figure 11 : classification des différentes plantes généralement utilisées pour la synthèse de biodiesel de 1^{ère} génération.

Figure 12 : Méthode de fabrication de Biodiesel par transestérification d'acides gras. [6]



Bien entendu, certaines recherches d'amélioration du bioéthanol de 2^{ème} génération sont effectuées en commun avec le biodiesel de 2^{ème} génération, puisque comme nous le verrons plus loin, il est issu des mêmes ressources végétales.

II. Biodiesel

Le biodiesel est un mélange de diesel avec des huiles provenant de plantes à graines, algues ou d'autres sources biologiques, comme les transformations des déchets animaux qui ont été transestérifiées pour éliminer le glycérol [6]. Les huiles végétales apparaissent d'ailleurs comme une alternative évidente à la production durable de carburant propre puisqu'elles sont disponibles partout dans le monde et sont totalement naturelles. Leur capacité à être ajoutées à du diesel ordinaire en font, comme pour le bioéthanol et l'essence, une bonne base de recherche jusqu'à ce qu'elles soient vraiment applicables à des moteurs diesel [3]. Le biodiesel peut aussi, dans une moindre mesure, être fabriqué à partir d'acides gras.

A. Le biodiesel de 1^{ère} génération

Les biodiesels de 1^{ère} génération appelés EMHV sont produits à partir d'huiles végétales issues de plantes oléagineuses. Lorsque l'on utilise la technique de broyage des graines, le résidu qui reste est réservé à l'alimentation animale. Le principal problème réside dans le fait, que les huiles extraites ne peuvent être directement utilisées, il y a nécessité d'une étape de transestérification avec un alcool qui donne donc l'EMHV. Parallèlement, il faut surveiller le marché qui peut être développé pour un coproduit de la production massive d'EMHV, la glycérine. Comme l'éthanol, l'EMHV peut être utilisé pur ou mélangé. Il est aujourd'hui utilisé en mélange à des teneurs variant de quelques % jusqu'à 30%. Tout doucement apparaît un autre procédé de fabrication de biodiesel : l'hydrogénation.

1. Ressources végétales utilisées

Pour la fabrication du biodiesel de 1^{ère} génération, on utilise principalement des plantes oléagineuses tel que le soja (*Glycine max*), le canola (*Brassica napus*), le tournesol (*Helianthus annuus*) etc... On retrouve quasiment toutes ces plantes dans l'alimentation de toute la population, animale comme humaine [6]. Une autre des solutions consisterait à extraire l'huile de palme (*Areceae*), en effet, elle possède un rendement de 6,3 t d'huile /ha avec environ 0,6 t d'huile supplémentaire extraite des amandes. Le colza et le tournesol par contre, ne présentent un rendement que de 1,2 et 0,7 t d'huile/ha respectivement. (Figure 11)

2. Procédés

Trois procédés différents sont mis en œuvre afin d'obtenir du biodiesel, il s'agit :

- de la transestérification par le méthanol qui consiste en la réaction d'un ester sur un alcool pour donner un autre ester. Dans le cas du biodiesel, par exemple en utilisant de l'huile de colza, il s'agit de la réaction du trilinoléate de glycéryle par le méthanol qui nous donne de l'EMHV et du glycérol (Figure 12).

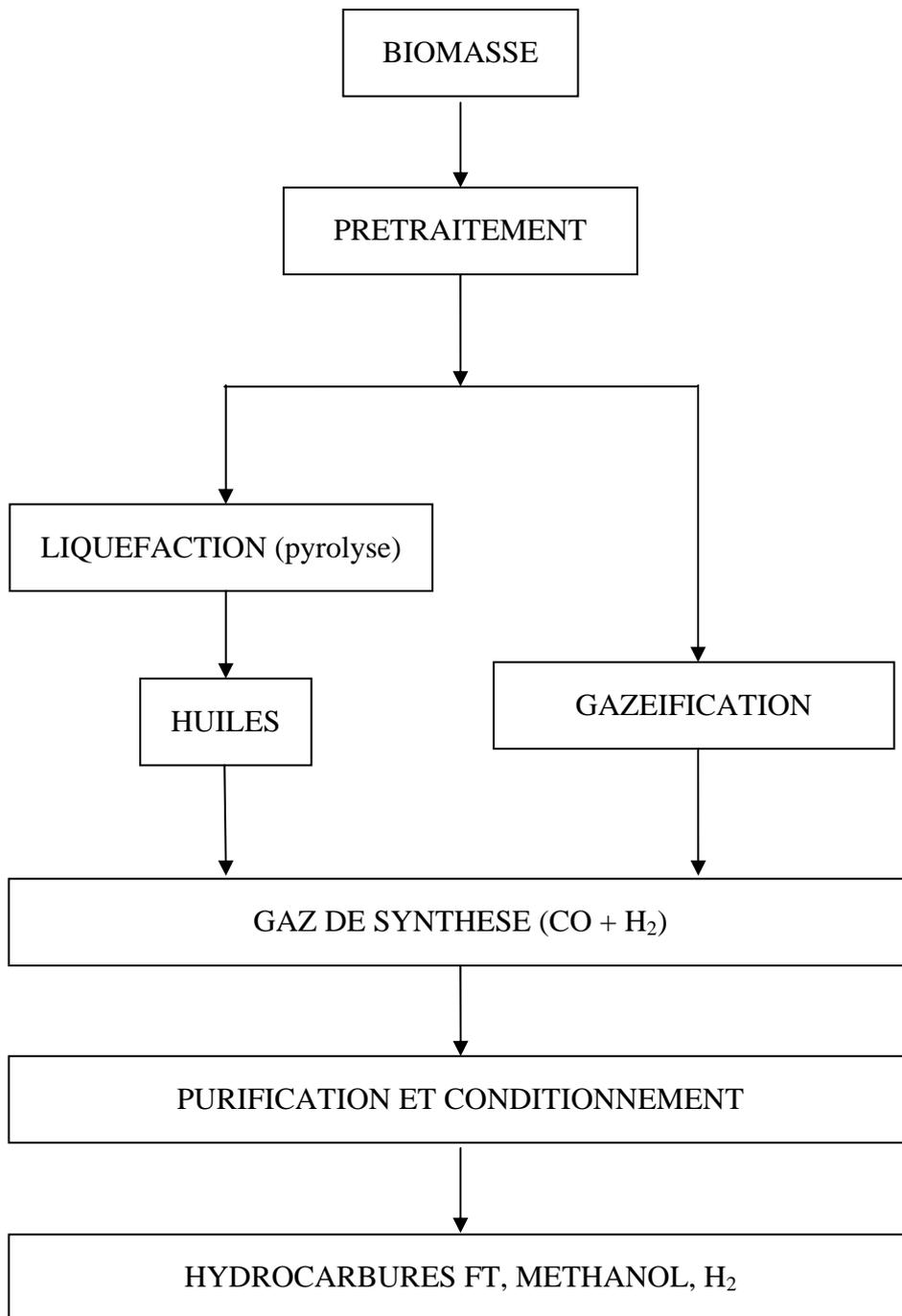


Figure 13: Schéma de production par voie thermochimique de biodiesel. [13]

- d'un procédé plus récent qui a été développé : la catalyse hétérogène diffère de la transestérification par l'absence de sels dans les produits de réaction, et du fait que le biodiesel et la glycérine obtenus sont plus purs. De plus, la glycérine obtenue peut être valorisée plus facilement, c'est le procédé Esterfip-H.
http://www.webstyle.fr/ifp/Panorama2007/ESTERFIP_H_L_BOURNAY_PANORAM//vid.html
- de l'hydrogénation qui transforme les triglycérides d'huiles végétales en leurs alcanes correspondant ; à la place du méthanol on utilise de l'hydrogène. C'est une entreprise finlandaise « Neste » qui détient le brevet de ce procédé.

B. Utilisation de la lignocellulose pour la 2^{ème} génération

Tout comme le bioéthanol, aujourd'hui se pose le problème de la compétition des ressources utilisées dans la 1^{ère} génération avec les ressources à usages alimentaires. C'est pourquoi, il existe aussi du biodiesel de 2^{ème} génération, ce que nous allons développer dans cette partie.

1. Ressources végétales utilisées et procédés

Lorsque l'on parle de 2^{ème} génération, les ressources végétales utilisées sont les mêmes dans le cas du biodiesel que pour le bioéthanol. Les pistes de recherches actuelles visent à être utilisées pour les biocarburants en général.

Le procédé de fabrication est quant à lui différent, en effet, pour aboutir à du biodiesel, on utilise la voie thermochimique de production de carburant diesel de synthèse BtL (Biomass to Liquid). Cette voie thermochimique se décompose en deux parties principales : la pyrolyse et la gazéification. (Figure 13)

La biomasse lignocellulosique va être transformée en huiles par la pyrolyse. La pyrolyse sera contrôlée à travers plusieurs paramètres, entre autres la température, la vitesse de réaction et la durée. Ces paramètres sont essentiels car ils dépendent directement de la qualité des huiles obtenues. En se plaçant à des températures entre 500 et 800°C, on va obtenir des huiles dites de pyrolyse, si ces températures ne sont pas respectées on aboutira à un tout autre produit comme le charbon végétal ou à du gaz qui seront utilisés pour fournir l'énergie nécessaire à la fabrication. Lorsque l'on se place en pyrolyse flash, c'est-à-dire à 100°C / seconde, on obtient le rendement maximal. Les rendements obtenus peuvent être de l'ordre de 50 à 80% pour le rendement massique et de l'ordre de 80% pour le rendement énergétique. Les huiles ainsi obtenues sont envoyées alors en gazéification.

La gazéification consiste en la production de gaz de synthèse qui par la réaction de Fischer-tropsch seront convertis en hydrocarbures. Le gaz de synthèse qui est produit l'est généralement à 1000°C et est composé principalement d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Cette voie permet la fabrication de méthanol et de DME. Ce procédé est qualifié de BtL (Biomass to Liquid)

L'utilisation de cette voie de synthèse permettrait de gagner environ 90% de CO₂ émis. [13]

L'IFP travaille aujourd'hui non seulement sur les procédés de fabrication du Biodiesel et du Bioéthanol mais aussi sur le BtL.

Comparison of some sources of biodiesel

Crop	Oil yield (L/ha)	Land area needed (M ha) ^a	Percent of existing US cropping area ^a
Corn	172	1540	846
Soybean	446	594	326
Canola	1190	223	122
Jatropha	1892	140	77
Coconut	2689	99	54
Oil palm	5950	45	24
Microalgae ^b	136,900	2	1.1
Microalgae ^c	58,700	4.5	2.5

^a For meeting 50% of all transport fuel needs of the United States.

^b 70% oil (by wt) in biomass.

^c 30% oil (by wt) in biomass.

Figure 14 : Comparaison de différentes sources de biodiesel [15]

C. Avantages/Inconvénients – Perspectives

Le biodiesel s'inscrit donc comme une niche et est beaucoup utilisé mais sa production est relativement faible.

Il contribue à une réduction des émissions qui sont à l'origine de la formation d'ozone, il permet ainsi de diminuer le smog (nuage de pollution) formé par les essences traditionnelles.

De plus, il permet de réduire les émissions de GES, ainsi que toutes autres particules polluantes de l'air comme les émissions de soufre, de monoxyde de carbone, d'aldéhydes, d'hydrocarbures, de particules et d'émissions totale de bioxyde de carbone.

Le biodiesel comporte un intérêt majeur, en effet, il peut être fabriqué à partir de résidus agro-industriels comme les déchets d'abattage, les huiles usagées et les huiles non comestibles, ceci permet de donner à ces produits une nouvelle valeur. Les sous-produits peuvent être quant à eux valorisés.

D'un point de vue économique, le biodiesel apporte un réel avantage par rapport au pétrole. En fait, son utilisation et sa production au niveau national permettrait de diminuer l'importation de pétrole. De plus, il est plus facile et moins dangereux à être transporté, car il est aussi biodégradable que le sucre et sa toxicité est très faible.

Cependant, le biodiesel pâtit de ces procédés de fabrication surtout au niveau de la 2^{ème} génération, car ils coûtent chers et demandent des investissements massifs.

Tout comme le bioéthanol, le biodiesel de 2^{ème} génération est en plein essor et en pleine recherche, cependant, au vu des différents articles et informations que nous avons pu lire, il semblerait qu'aux jours d'aujourd'hui, la 3^{ème} génération, issue de microalgues, soit la plus prometteuse.

D. 3^{ème} génération : des microalgues pour produire du biodiesel

Aujourd'hui on parle beaucoup des algues et de leur valorisation ; le développement de biocarburants à partir d'algues n'y échappe pas. Plusieurs projets sont en cours à ce sujet, un de ceux là est le projet Shamash débuté fin 2006, qui essaie de produire du biodiesel à partir de microorganismes capables d'accumuler jusqu'à 80% de leur poids sec en acides gras. Ce projet regroupe pas moins de 9 équipes et groupes français : COMORE, LOV, PBA, LB3M, VALCOBIO, LGPEB, GEPEA, LPPE et Alpha biotech. Il est financé en partie par le programme national de recherche sur les bioénergies.

Ce projet permet de mettre en avant tous les avantages qu'il y a à utiliser les microalgues. La biodiversité des microalgues est énorme (200000 à plusieurs millions d'espèces) [14], ce qui en fait une ressource non exploitée pour la recherche et l'industrie. En effet, les algues ont un rendement de croissance et de production bien supérieurs aux plantes oléagineuses utilisées dans les précédentes générations de biodiesel (Figure 14). Les algues peuvent faire beaucoup plus de photosynthèse et un des avantages non négligeable est que l'extraction des acides gras est rendu plus facile par la plasticité métabolique qui est plus importante. Les algues peuvent être cultivées dans des environnements surveillés, ouverts « étangs » ou fermés, où l'on peut contrôler tous les paramètres afin de maîtriser la production (diminution azote...). De plus, la culture d'algues ne nécessite pas d'action de produits phytosanitaires et

diminue leur impact sur l'environnement. Le procédé utilisé pour transformer les algues en biodiesel peut être exploité dans n'importe quel pays en voie de développement. Une autre solution de production des algues serait l'utilisation de photobioréacteurs qui sont souvent spécifiques de l'espèce que l'on cherche à cultiver.

Il existe plusieurs groupes d'algues parmi lesquelles :

- Dinophytes
- Chrysophytes
- Prymnesiophyta
- Xanthophytes
- Eustigmatophytes
- Raphidophytes
- Phaephytes
- Diatomées

Les microalgues peuvent être autotrophes pour le carbone et dans ce cas, elles puiseront leur énergie des photons reçus, ceci est important pour la suite du processus car si les espèces ne sont pas autotrophes, il faut d'abord avoir la source d'énergie nécessaire à leur transformation avant de commencer quoique ce soit. Ces espèces autotrophes peuvent contrôler leur capacité à fixer le CO₂. Il reste donc à récupérer ces algues afin d'en faire réellement du biodiesel.

Afin de récupérer les lipides on utilise le plus classiquement des solvants mais d'autres procédés notamment la transestérification ou la conversion thermochimique peuvent être utilisés.

Aux Etats-Unis, une société est pionnière dans ce genre de procédé : Solazyme. Cette start-up a mis sur le marché et testé un biofuel issu de la fermentation de microalgues. Ce biofuel a été breveté en septembre 2009 comme un fuel pouvant réellement servir à l'aviation. Aujourd'hui, il reste un dernier verrou à faire sauter pour permettre une production à grande échelle, les rendements et les coûts étant élevés actuellement.

III. Conclusion

A. Projets en cours

A l'heure actuelle, il existe deux projets majoritaires donc nous allons vous parler : FUTUROL, NILE et un biodiesel 100% Bio. Mais il y a une grande variété d'autres projets qui ont été mis en place au fur et à mesure des différentes découvertes en matière de bioénergies. Comme par exemple le programme de recherche européen ENERGYPOPLAR (Enhancing Poplar Traits for Energy Applications) lancé en mai 2008, qui souhaite exploiter le peuplier comme source de biomasse pour les biocarburants de deuxième génération. Sans oublier le projet Shamash dont nous avons parlé plus haut, qui tente de produire des biocarburants lipidiques par des microalgues.

EnergyPoplar : <http://www.energypoplar.eu/>

Shamash : <http://www-sop.inria.fr/comore/shamash/index.html>

1. FUTUROL

Ce projet regroupe l'INRA qui met ici en jeu ses compétences dans la ressource et la fermentation alcoolique, l'ARD pour le prétraitement et la gestion des coproduits et l'IFP pour l'hydrolyse enzymatique et l'intégration du procédé ainsi que la CGB, Champagne Céréales, le crédit Agricole du Nord-Est, Lesaffre, l'ONF ; Tereos, Total et Unigrains.

Ces trois entreprises se sont réunis pour tout ce qui est de la mise au point de la filière en totalité, des brevets et des produits, en un consortium nommé Procethol 2G. Ce projet a pour objectif de

- mettre au point des technologies, un procédé et des produits qui permettraient d'avoir un bioéthanol a prix compétitif,
- développer des technologies d'extraction de la cellulose, sélectionner des enzymes, bref tout ce qui est nécessaire à la prise en charge la plus appropriée à chaque matière première,
- d'avoir de meilleurs bilans énergétiques et de gaz à effet de serre.

L'objectif de FUTUROL est de mettre sur le marché un bioéthanol issu de la 2^{ème} génération d'ici 2015.

<http://www.ifp.fr/actualites/dossiers/1-ifp-acteur-majeur-du-projet-futurol/>

2. NILE

Le projet NILE consiste à produire de manière économique du bioéthanol à partir de lignocellulose en réduisant les coûts de production afin de rendre cette technologie commercialement abordable. Il a été mis en place le 6 octobre 2005 par l'IFP, pour lutter contre le changement climatique et développer des technologies permettant de diversifier les sources d'énergie et ainsi rentrer dans un mode de développement de bioénergies durables, abordables et sûres.

Pour cela, le projet réunit 21 entités (instituts de recherche, universités, industriels, fondations/associations) provenant de 11 pays, afin de couvrir la totalité de la chaîne de production et d'utilisation du bioéthanol et pouvoir obtenir des résultats fiables et certifiés à tous les niveaux.

Parmi les 7 sous-projets qui ont été établis, l'INRA s'occupe de l'hydrolyse enzymatique de la lignocellulose par des champignons filamenteux afin de réduire les coûts de fabrication.

<http://www.nile-bioethanol.org/index.html>

3. Biodiesel 100% bio

On pourrait se diriger aujourd'hui vers la production d'un biodiesel 100% bio en substituant l'éthanol issu de la biomasse au méthanol obtenu à partir de gaz. L'IFP teste l'EEHV (ester éthylique d'huile végétale) obtenu grâce au procédé *esterfip-Htm*.

Ce projet est mené en collaboration avec l'INRA et le CNRS et est à l'état d'étude de faisabilité en raison de la nécessité d'avoir un éthanol à moindre coût qui passerait par la l'utilisation de la biomasse.

B. Quel avenir pour les biocarburants ?

Lorsque l'on parle de biocarburants, il ne faut pas oublier la filière gaz comportant le dihydrogène, le méthane et le gazogène. Cette filière est aussi sujette à de nombreuses recherches.

A travers cette recherche bibliographique, nous avons pu nous rendre compte des bénéfices que pouvait apporter la seconde génération de biocarburants, mais il existe des bons et des mauvais biocarburants qui dépendent de la balance énergétique. Car lorsque l'on voit tout les inconvénients que l'on peut trouver sur le bioéthanol, il reste à déterminer si celui-ci est vraiment la bonne alternative aux carburants issus du pétrole. En effet, il est corrosif pour les tuyaux de transport tels que les pipe-lines donc son acheminement revient assez cher. Il serait donc possible d'étudier plus en détail le butanol qui a comme avantage de pouvoir être mélangé à de l'essence à plus grande teneur, comparé au bioéthanol actuel, sans entraîner de modifications de moteurs. Il est aussi moins volatil, moins corrosif et il est plus énergétique. D'ailleurs Dupont et BP, deux industriels, commencent à plancher sur l'idée de mettre au point un processus de fabrication plus efficace que celui du bioéthanol pour 2010. Le biobutanol peut être produit par hydrolyse enzymatique en utilisant *Clostridium beijerinckii* P260 qui permet de convertir la biomasse cellulosique en butanol, mais il est toxique pour les microbes utilisés en fermentation, mettant un frein à la production.

Comparé au bioéthanol, la biodiesel rencontre moins de problèmes. Il apparait clairement qu'il y a plus d'avantages à utiliser du biodiesel que du diesel issu de produits pétroliers, encore faut-il respecter quelques règles de fabrication fondamentale pour les personnes désireuses de fabriquer leur propre biodiesel. En effet, les huiles brutes obtenues ne permettent pas à un moteur classique de tourner normalement et ce surtout par grand froid. Il est dommage que la technologie de fabrication aujourd'hui utilisée soit si chère à mettre en œuvre mais gageons que les scientifiques sauront trouver une solution d'ici peu, rendant ainsi la fabrication du biodiesel moins onéreuse.

Références

1. **His S.**, Les biocarburants dans le monde. Panorama 2005 documents IFP. [en ligne] (consulté le 24/04/2009).
URL: http://www.ifp.fr/content/download/57522/1261758/file/IFP-Panorama05_07-BiocarburantVF.pdf (2004).
2. **Alazard-Toux N., Ballerini D., Dohy M., Montagne X., Sigaud J.B.**, La place des biocarburants dans le contexte énergétique mondial, IFP Publications - Editions Technip - Paris, *Les Biocarburants : Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement*, pp. 1-77. ISBN : 2-7108-0869-2 (2006).
3. **Murugesan A., Umarani C., Subramanian R., Nedunchezian N.**, Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **13**, 653-662 (2009).
4. **Colonna P., Montagne X.**, Biocarburants – Les carburants liquides, Lavoisier - Editions TEC & DOC - Paris, *La chimie verte*, pp. 419- 446 ISBN : 2-7430-0834-2 (2006).
5. **Ballerini D., Casenave D., Forestière A., Lacombe S., Montagne X.**, L'éthanol et l'ETBE, IFP Publications - Editions Technip - Paris, *Les Biocarburants : Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement*, pp. 79-134. ISBN : 2-7108-0869-2 (2006).
6. **Yuan J.S., Tiller K.H., Al-Ahmad H., Stewart N.R., Neal Steward C. Jr.**, Plants to power: bioenergy to fuel the future – A review. *Trends in Plant sciences* **13**, 421-429 (2008).
7. **Burzynski, J-P.** Quel avenir pour les biocarburants dits de 2ème génération? [en ligne] (consulté le 06/05/2009). URL : <http://www.ifp.fr/espace-decouverte-mieux-comprendre-les-enjeux-energetiques/tous-les-zooms/quel-avenir-pour-les-biocarburants-dits-de-2e-generation> (2008).
8. **Sticklen M.B.**, Plant genetic engineering for biofuel production: towards affordable cellulosic ethanol. *Nature Reviews – Genetics* **9**, 433-443 (2008).
9. **Börjesson P.**, Good or bad bioethanol from a greenhouse gas perspective – What determines this? *Applied Energy* **86**, 589-594 (2009).
10. EcoSources.info, Transport et carburants, les biocarburants de première génération. [en ligne] (consulté le 06/05/2009).
URL: http://www.ecosources.info/dossiers/Biocarburant_de_premiere_generation
11. **Matsushika A., Inoue H., Murakami K., Takimura O., Sawayama S.**, Bioethanol production performance of five recombinant strains of laboratory and industrial xylose-fermenting *Saccharomyces cerevisiae*. *Bioresource Technology* **100**, 2392-2398 (2009)
12. **Li H., Kim N-J., Jiang M., Kang J.W., Chang H.N.**, Simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulosic residues pretreated with phosphoric acid-acetone for bioethanol production. *Bioresource technology*. Doi:10.1016/j.biortech.2009.01.021 (2009).

13. **Ballerini D., Lemarchand J-L.**, Les biocarburants pour les moteurs diesel. In : Editions Ophry, *Le plein de biocarburants ? Enjeux et réalités*, pp. 78-106. ISBN : 2-7108-0882-4 (2007).
14. **Cadoret J-P., Bernard O.**, La production de biocarburant lipidiques avec des microalgues : promesses et défis. *Journal de la société de Biologie* **202 (3)**, 201-211 (2008).
15. **Chisti Y.**, Biodiesel from microalgae, *Biotechnology Advances* **25**, 294-306 (2007).

Référence pour les taxonomies :

1. Système d'information taxonomique intégré (SITI), [en ligne, consulté le 24/04/2009]
URL :
http://www.scib.gc.ca/pls/itisca/next?v_tsn=202422&p_format=&p_ifx=scib&p_lang=fr
(Données du 30-janvier -2009)