I. LES ÉNERGIES PRIMAIRES ET LEUR TRANSFORMATION

l'hydrogène, vecteur énergétique d'avenir

L'hydrogène sera la vedette énergétique du siècle qui débute, sans parler de l'implication de ses isotopes dans la fusion thermonucléaire contrôlée. Une fusion thermonucléaire qui, réalisée au cœur du Soleil, est d'ailleurs à la source de l'énergie solaire qui modifiera aussi peu ou prou le paysage énergétique.
Utilisée pour elle-même, sous forme thermique, thermodynamique et surtout photovoltaïque, elle peut présenter un avantage pour certaines applications, si son coût est estimé sur la base de l'énergie *distribuée* au lieu d'utilisation et non pas du seul coût de production. Abondante mais difficile à recueillir de par son caractère diffus (1 kW/m^2 au maximum), de l'alternance jour/nuit et des aléas météorologiques, elle reste inadaptée aux fortes intensités énergétiques. Elle n'en suscite pas moins un effort de R&D du CEA tandis que l'éolien, manifestation plus indirecte de l'énergie solaire, peut utiliser les compétences acquises dans le nucléaire.
L'autre lien entre énergie solaire et hydrogène est qu'elle permet aussi de produire celui-ci, indirectement *via* la photosynthèse, à partir des sous-produits de la transformation de la biomasse, ou plus directement par la "digestion" de cette biomasse par des enzymes. Or l'hydrogène assure une fonction de stockage de l'énergie qui devrait faire de lui un vecteur énergétique complémentaire de l'électricité, justifiant un effort particulier du CEA. Il pourra d'ailleurs être également produit, *via* l'électrolyse de l'eau, par une filière électrogène non polluante comme le nucléaire (aux heures creuses) ou le solaire. Avec l'oxygène de l'air, il assurera une conversion directe en énergie électrique et en chaleur dans les piles à combustible ou pourra même être utilisé directement comme carburant.

J. Demolin/DIAPHOR

Lac de montagne. L'atome d'hydrogène est extrêmement abondant sur Terre, dans l'eau des lacs, des rivières et des océans ainsi que dans les combustibles fossiles.

LES PROMESSES DE L'HYDROGÈNE

Un vecteur énergétique qui aurait les vertus de l'électricité et des énergies fossiles sans en avoir les inconvénients : seul l'hydrogène peut prétendre ressembler à ce portrait-robot et justifier un programme de recherche significatif comme celui que vient de lancer le CEA. Il devrait s'imposer à terme, couplé à des nouvelles technologies, dont celle de la pile à combustible. L'enjeu ? Apporter des réponses satisfaisantes aux quatre questions de sa production, de son utilisation comme combustible, de son stockage et de sa distribution.

Usine d'hydrogène liquide destiné aux lanceurs Ariane à Kourou, en Guyane française. En Europe, 65 milliards de m³ d'hydrogène sont déjà produits pour les besoins de la chimie et d'autres industries.

Le Square des photographes/AIR LIQUIDE

Si l'homme s'appuie aujourd'hui sur des vecteurs énergétiques bien maîtrisés (électricité et **combustibles** fossiles liquides et gazeux), le durcissement inéluctable des contraintes va imposer une évolution de la nature de ces vecteurs. Leurs limites apparaissent en effet clairement. L'électricité nécessite un réseau de distribution qui peut être vulnérable aux intempéries et qui a un impact sur l'environnement (électromagnétique et esthétique). Son inconvénient majeur est toutefois l'impossibilité de la stocker en grandes quantités. Les combustibles fossiles sont handicapés par leur raréfaction programmée à moyen terme et leur pollution, comme générateurs de CO_2, redoutable gaz à effet de serre visé par les accords de Kyoto (voir *Énergies d'aujourd'hui et de demain*).

Pour être compétitif, un nouveau vecteur, complémentaire de l'électricité, doit pouvoir répondre à plusieurs critères : pouvoir être produit à partir de différentes sources d'**énergie primaire**, fossiles et non fossiles, être facilement transporté, stocké et distribué. Enfin, il doit être facile à convertir sous des formes finales d'utilisation : mécanique, électrique, chimique, thermique…

L'idée d'utiliser l'hydrogène comme vecteur énergétique n'est pas nouvelle. Jules Verne, l'un de nos plus grands visionnaires, écrivait en 1874 dans *L'Île mystérieuse : "Je pense qu'un jour, l'hydrogène et l'oxygène seront les sources inépuisables qui fourniront chaleur et lumière."* Depuis, l'idée a poursuivi son chemin et fait maintenant l'objet d'un consensus de la majorité des acteurs énergétiques. La seule question qui reste réellement posée est de savoir à quelle échéance le changement s'opérera. La réponse dépendra de la façon dont seront relevés les quatre défis de l'hydrogène : sa production, son utilisation comme combustible, son stockage et sa distribution.

L'hydrogène, auquel colle trop souvent une image de danger (les accidents de l'*Hindenburg* et de *Challenger*, voire l'arme thermonucléaire), est pourtant paré de séduisantes qualités. Élément le plus abondant de notre univers, il est léger, abondant et énergétique : sa **densité d'énergie** (120 MJ/kg) est élevée comparée à celle de l'essence, par exemple (45 MJ/kg). Sa densité d'énergie volumique est en revanche plus faible, un litre d'essence équivalant, sur le plan énergétique, à 4,6 litres d'hydrogène comprimé à 700 bars.

C'est un carburant non polluant et non toxique dont la combustion ne rejette que de l'eau, et éventuellement un peu d'oxydes d'azote (si celle-ci se produit avec de l'air à haute température). Seule son explosivité, dans des conditions particulières (milieu confiné) pose des problèmes, parfaitement solubles par ailleurs. Mais quel vecteur d'énergie ne présente *aucun* risque ? Parmi tous les vecteurs existants ou imaginables, l'hydrogène est le plus sûr dès lors qu'ont été identifiés et pris en compte les paramètres à gérer. Comme il est plus léger que l'air et qu'il diffuse très rapidement, son absence d'accumulation réduit les risques. Son transport (des centaines de km de gazoduc à hydrogène fonctionnent sans la moindre défaillance depuis plus de 70 ans) et son utilisation (plus de 6 millions de tonnes par an dans le monde) s'appuient sur une longue expérience qui devrait effacer les dernières réticences. Rien qu'en Europe, pas moins de 65 milliards de m³ sont produits annuellement pour les besoins de la chimie et d'autres industries. Il faut aussi rappeler que l'hydrogène entrait pour moitié dans la composition du gaz de ville au milieu du siècle dernier.

Si le gaz hydrogène (sous sa forme moléculaire) n'existe quasiment pas dans la nature, l'atome d'hydrogène est extrêmement abondant sur notre terre, ne serait-ce que dans l'eau des lacs, des rivières et des océans et évidemment dans les combustibles fossiles. Aujourd'hui, 96 % de l'hydrogène produit et consommé dans le monde (essentiellement par les industries chimiques) proviennent de **reformage** du **gaz naturel**, c'est-à-dire d'une énergie fossile. Aussi longtemps que cette énergie primaire devra être utilisée pour satisfaire des besoins énergétiques, il n'est pas intéressant d'en transformer davantage en hydrogène. En effet, même si des gains de rendement de conversion (donc des gains d'émission de CO_2) sont envisageables *via* de nouvelles technologies comme les **piles à combustible**, ces gains seront presque annulés par l'effet multiplicatif du rendement du reformage du combustible fossile en hydrogène. En clair, tant que les combustibles fossiles seront indispensables, il semble préférable de conserver les techniques actuelles de transformation, mais au fur et à mesure de leur substitution par des **énergies renouvelables**, l'hydrogène s'imposera, couplé à ces nouvelles technologies. Il est indispensable d'utiliser l'hydrogène, produit sans gaz à effet de serre dans les piles à combustible pour conserver leur avantage en termes d'émission de gaz carbonique. En effet, une pile à combustible utilisant le reformage de gaz naturel émet un peu plus de gaz carbonique que les nouveaux moteurs diesels en préparation. Ceux-ci, couplés à une batterie (véhicules **hybrides**) sont encore plus intéressants en termes d'émission de gaz à effet de serre.

Pour rester cohérent avec l'utilisation d'une électricité propre pour produire le combustible hydrogène, le CEA entend donc, pour le futur, suivre préférentiellement la voie de l'utilisation directe de l'hydrogène dans les piles à combustible, même si la voie du reformage des **hydrocarbures** peut être une étape intermédiaire.

Trois grandes filières de production

Cet hydrogène sera nécessairement extrait de l'eau, mais comment sera-t-il fabriqué ? Trois grandes filières de production sont envisageables (et combinables entre elles) : l'oxydation de gaz ou de produits organiques d'origine fossile ou végétale, l'**électrolyse** de l'eau et la production directe à partir de la **biomasse** ou par l'utilisation de bactéries.

La voie la plus intéressante en termes d'émission de gaz à effet de serre apparaît celle de l'électrolyse de l'eau, sous réserve qu'elle soit économiquement compétitive et réalisée à partir de sources d'énergie électrique elles-mêmes non productrices de gaz à effet de serre. L'énergie nucléaire répond à ces conditions. Une autre famille de procédés nucléaires fait appel à la chaleur produite par des réacteurs à haute température (HTR) fournissant des calories vers 900 °C, pour alimenter des réactions thermochimiques et **endothermiques** de **craquage** de l'eau. Dans ce cas, des rendements de l'ordre de 60 % paraissent réalistes. Dans l'hypothèse d'un recours aux énergies solaires, *stricto sensu* ou au sens le plus large, le mode de production dépendra de la forme considérée. S'il s'agit d'**énergie photovoltaïque** ou **éolienne**, l'électricité produite et non consommée directement sur le réseau produira, par électrolyse de l'eau, de l'hydrogène stocké sur place ou injecté dans un réseau spécifique.

Pour utiliser la biomasse, deux voies sont envisagées : soit la production directe d'hydrogène par photobiochimie (enzymes hydrogénases), soit la production de gaz **méthane** ou d'alcool, ensuite transformés en hydrogène par reformage (voir *Produire de l'hydrogène à partir d'eau et de lumière grâce aux microorganismes* et *Produire du carburant par transformation thermochimique de la biomasse*).

Le rendement de production varie beaucoup selon l'énergie employée. Ainsi, pour produire 1 kWh d'hydrogène utilisable, il faut utiliser 3,3 kWh d'énergie hydraulique, 8 kWh d'énergie nucléaire (moins avec le nucléaire à haute température) et 20 kWh de solaire.

Quatre formes de stockage

Le problème du stockage se pose dès la production, centralisée ou décentralisée au niveau du distributeur, afin de l'adapter au mieux aux modes de consommation. Ce stockage peut être mis en œuvre de quatre manières, selon les masses en jeu et la durée. L'hydrogène peut être transformé en un produit hydrogéné (comme un alcool). Il peut être liquéfié, mais la très basse température nécessaire (20 K) exige alors une isolation thermique onéreuse et conduit à des pertes comprises entre 0,1 % et 1 % par jour selon la taille du réservoir. Il peut être comprimé dans un réservoir naturel (souterrain) ou artificiel, fixe ou transportable. Dans ce domaine, les travaux auxquels a participé le CEA ont notamment permis de développer des technologies de stockage sûr de l'hydrogène à 700 bars. L'hydrogène peut, enfin, être absorbé dans des matériaux *ad hoc* : les **hydrures** et les nanostructures de carbone (nanotubes) apparaissent particulièrement séduisants mais seront-ils un jour compétitifs ? L'arrivée, dès 2005, des premières séries industrielles de piles à combustible dans le domaine du transport nécessite d'évaluer rapidement les conditions de stockage de l'hydrogène (Voir *Comment stocker sûrement et efficacement l'hydrogène ?*). Le CEA, qui étudie la faisabilité des différentes formules, entend participer à l'évaluation d'infrastructures adaptées, à l'élaboration des normes et, d'une façon générale, à l'analyse de la sûreté des installations mettant en œuvre l'hydrogène comme combustible.

Une utilisation optimisée

Quant à l'utilisation elle-même de l'hydrogène, elle peut s'opérer soit par des voies connues et maîtrisées, comme les moteurs thermiques, les turbines à gaz, les chaudières, etc., sous réserve de certaines modifications, soit par des voies nouvelles, dont la pile à combustible, très bon **convertisseur d'énergie**, est la plus prometteuse pour la production d'électricité et de chaleur. L'hydrogène pourrait aussi être utilisé pour produire des carburants de synthèse par hydrogénation de la biomasse ou, ajouté au gaz naturel, pour accroître son pouvoir calorifique. Ces dernières années, de grands progrès ont été réalisés dans la conception de piles. Le CEA y a activement participé avec pour objectif constant une forte diminution du coût de réalisation des piles, dans deux filières privilégiées (voir chapitre II). Dans le cadre de son programme hydrogène, il entend en outre mettre l'accent sur l'optimisation de ce combustible pour chaque type de pile, mobile ou stationnaire, celle des systèmes globaux et, *in fine*, celle de l'ensemble du cycle de l'hydrogène.

Thierry Alleau

et **Christian Ngô**
Direction de la recherche technologique
CEA/Fontenay-aux-Roses

Produire du carburant par transformation thermochimique de la biomasse

Au moment où la société industrielle commence à entrevoir la fin du pétrole relativement bon marché et où la prise de conscience collective se tourne en faveur de la lutte contre l'**effet de serre** (encadré A, ***L'effet de serre***), l'utilisation de la **biomasse** et des déchets comme source d'énergie et/ou la fourniture d'hydrogène constitue une alternative particulièrement attrayante et un enjeu majeur pour l'avenir de la société. Les compétences, disponibles au Commissariat à l'énergie atomique (CEA), dans les domaines de la **thermohydraulique**, de la thermochimie ainsi que de la conduite et de l'optimisation des procédés sont des atouts déterminants pour assurer le développement et le transfert à l'industrie des technologies requises.

Les enjeux

La biomasse est constituée de tous les végétaux qui se développent à la surface de la Terre. Elle effectue le captage et le stockage de l'énergie solaire qu'il est ensuite possible de restituer sous forme de **combustibles** ou de **carburants**, sans impact sur l'effet de serre, par des transformations plus ou moins efficaces aux plans énergétique et économique (figure 1). Quatre voies principales sont envisageables.

La première, la *combustion* (ou l'incinération), produit essentiellement de la chaleur à un niveau de température qui est limité, autour de 650 °C, par la présence dans les fumées de l'azote introduit avec l'**air** et de vapeurs acides ou de goudrons(1) condensables, qui donnent lieu à des phénomènes de corrosion. Dans ces conditions, la **cogénération** d'électricité et de chaleur, au moyen d'un cycle à vapeur, ne conduit qu'à 30 % d'électricité et 70 % de chaleur, laquelle est un complément économiquement difficile à valoriser.

La deuxième voie est la *méthanisation*, réalisée par la fermentation anaérobie, c'est-à-dire la décomposition par action bactérienne en absence d'air, de substances très humides comme les algues, les déjections animales ou les déchets ménagers. Il est ainsi possible d'obtenir un mélange gazeux de **méthane** (50 à 60 %) et de **gaz carbonique** (35 à 40 %) rendant son utilisation compliquée et restreinte à une combustion *in situ* pour la production de chaleur et d'électricité.

Une troisième voie, la *fermentation alcoolique*, est adaptée aux produits saccharifères, contenant du sucre comme la betterave ou la canne à sucre, ou amylacés, comportant de l'amidon telles les céréales. Après hydrolyse et préparation d'une solution sucrée, soumise à la fermentation, de l'éthanol(2) est obtenu par **distillation**. Le rendement global est largement pénalisé par la consommation élevée d'énergie associée à la culture des plantes, et surtout par l'opération de distillation qui limite la production à environ 1,4 **kWh** pour 1 kWh consommé.

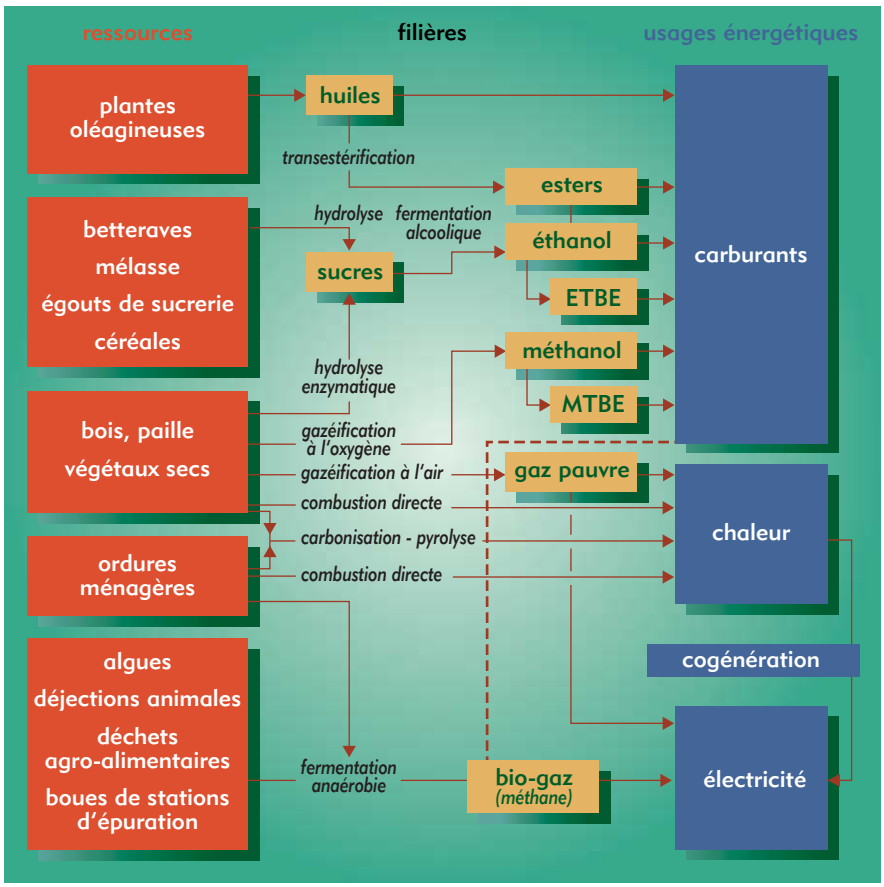
La *transformation thermochimique*, enfin, qui conduit à la gazéification des substances organiques et végétales, convient particulièrement bien à la valorisation des produits lignocellulosiques(3) comme le bois ou les pailles (encadré 1). C'est cette filière qui présente le plus fort potentiel énergétique pour la fabrication de carburants avec un taux de 2,5 à 3 kWh produits pour 1 kWh consommé.

Pour la France métropolitaine, la ressource de biomasse lignocellulosique mobilisable pourrait fournir 15 % (30 **Mtep**/an) de la

Jolyot/Campagne, Campagne

Vincent Kessler/SIPA PRESS

Ramassage et pressage de paille en balles (en haut) ; forêts vosgiennes dévastées par la tempête de décembre 1999 (en bas). Le bois et la paille peuvent être valorisés par transformation en un combustible capable de produire simultanément de l'électricité et de la chaleur ou en un carburant propre, comme l'hydrogène ou le méthanol.



(D'après l'Ademe)

Figure 1. Les différentes filières de valorisation énergétique de la biomasse. ETBE : éthyl-tertio-butyl-éther ; MTBE : méthyl-tertio-butyl-éther.

consommation actuelle d'**énergie primaire** (encadré B, ***Chaînes et systèmes énergétiques***). Cela nécessiterait de récolter les résidus de l'exploitation forestière (rémanents) et d'exploiter les taillis qui, aujourd'hui, sont abandonnés et nuisent à la productivité des forêts. Il faudrait par ailleurs collecter les résidus agricoles (pailles) qui, pour l'instant, sont éliminés dans des proportions inutilement élevées, par enfouissement dans le sol. Il s'agirait encore d'imaginer la bonne façon de tirer profit des 15 % de la surface agricole inutilisés pour les productions alimentaires, en y cultivant des plantations énergétiques herbacées ou lignocellulosiques, selon le type de terrain et le climat. Il serait enfin important d'améliorer la qualité du tri, pour mieux assurer la valorisation de la biomasse qui, en fin de cycle, revient sous forme de déchets (bois, papiers, cartons…).

Ce double enjeu de production de carburants propres et de valorisation énergétique des déchets constitue un réel défi pour la société dans les prochaines décennies. Cela explique que le CEA ait jugé nécessaire d'engager ses compétences pour contribuer à la recherche des solutions les mieux adaptées.

Des verrous technologiques

Les verrous technologiques se situent à différents niveaux (encadré 1). La gazéification de la biomasse, ainsi d'ailleurs que celle du charbon, n'est pas une possibilité récente. Elle a notamment été pratiquée avant et pendant la Deuxième Guerre mondiale afin de compenser la pénurie des produits pétroliers. Cependant, elle a été très vite abandonnée dès que les carburants d'origine **fossile** sont redevenus disponibles à faible prix. Ce n'est donc pas la faisabilité de la gazéification qu'il s'agit aujourd'hui de démontrer mais plutôt l'amélioration de sa fiabilité et la progression de sa rentabilité économique en s'appuyant sur de nouvelles bases qui sont la fin du pétrole relativement bon marché, la prise en compte de la lutte contre l'effet de serre et la nécessité de créer des emplois, en milieu rural particulièrement.

Parmi les verrous sur lesquels les compétences du CEA peuvent s'exercer, trois apparaissent essentiels. Ils conditionnent le coût de fonctionnement d'une installation ou mettent en cause sa fiabilité de fonctionnement.

Le premier concerne le prix de la matière première, fortement influencé par les difficultés de collectage, de stockage et de transport dans les milieux agricoles et forestiers. Pour abaisser les coûts, il est possible de relâcher les contraintes sur la nature et l'homogénéité des matériaux, notamment en acceptant de traiter simultanément de la biomasse "propre" et d'autre part des déchets dont l'élimination est rentable. Il faut pour cela développer des technologies suffisamment flexibles et disposer d'une connaissance précise du comportement thermique et chimique des matières à transformer.

Le deuxième verrou tient à l'efficacité de la transformation, qui fixe la quantité de matière à utiliser pour produire une quantité d'énergie donnée. L'optimisation du fonctionnement des installations nécessite des travaux expérimentaux permettant d'établir et de qualifier une modélisation de l'ensemble du procédé, qui aidera ultérieurement à la conception et au contrôle du fonctionnement d'unités performantes. Trois opérations essentielles doivent, dans ce but, être étudiées et analysées séparément. La **thermolyse** d'abord, dont les conditions opératoires influent sur les fractions gazeuse ou solide qui en résultent. Ensuite le traitement, si possible catalytique, des goudrons et des acides contenus dans la fraction gazeuse, leur élimination pouvant être accélérée ou obtenue à des températures plus basses, en présence de réactifs bien choisis. Enfin, la gazéification à la vapeur de la fraction solide pour laquelle la technique des **lits fluidisés** semble particulièrement adaptée (encadré 2).

Un troisième verrou est constitué par une incompatibilité entre les niveaux de températures à atteindre pour, d'une part, éliminer les composés acides et les goudrons et, d'autre part, éviter les risques de fusion des cendres. Le **craquage** thermique des premiers n'est obtenu que vers 1 000 à 1 100 °C alors que dès 900 °C les seconds apparaissent avec la formation d'agglomérats de mâchefer(4) qui entraînent des risques de rétention et de blocage des matières en cours de transformation.

C'est donc au prix d'une analyse fine et détaillée des différents matériaux utilisables

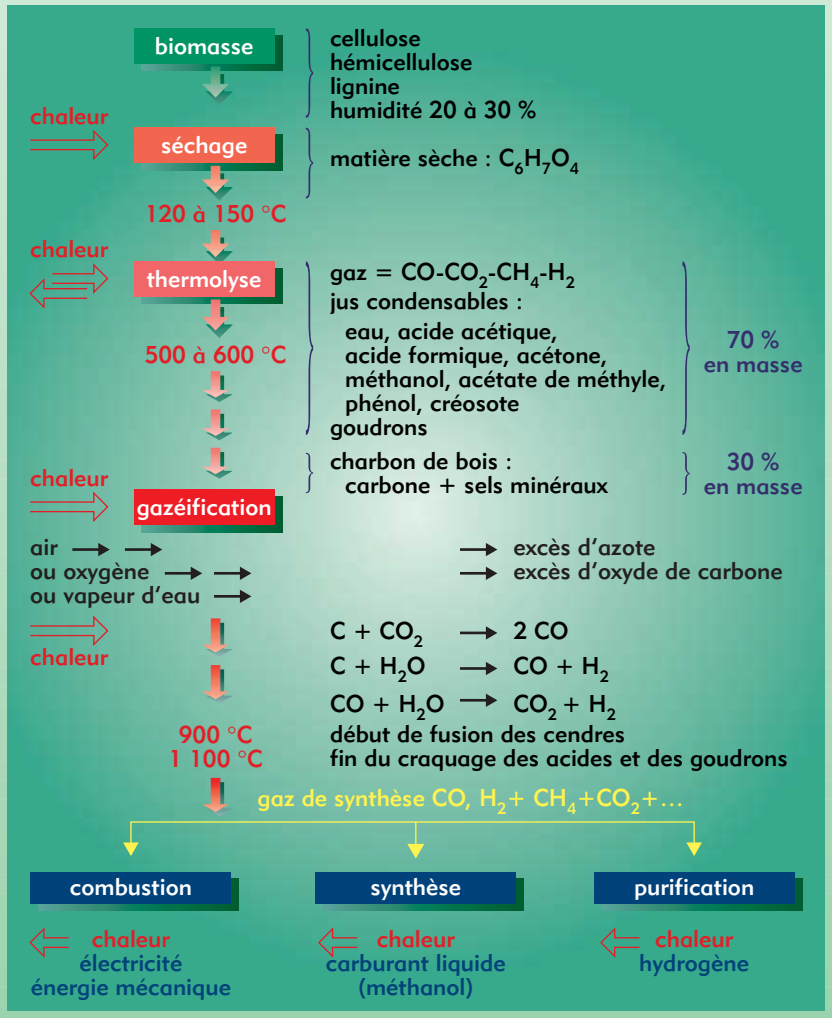
(1) Huileux, visqueux et de couleur brune ou noire, les goudrons sont des sous-produits de la **distillation** ou de la carbonisation de la houille ou du bois.
(2) Alcool (C_2H_5OH) dérivé de l'éthane (C_2H_6), un **hydrocarbure** gazeux.
(3) Formés de lignine et de cellulose. La lignine est une substance organique complexe, constituant principal du bois, qui imprègne les cellules, les fibres et les vaisseaux conducteurs, les rendant imperméables, inextensibles et rigides. La cellulose est un produit macromoléculaire du groupe des glucides, polymère du glucose, composant essentiel et caractéristique de la paroi des cellules végétales.
(4) Résidu de combustion, notamment de la houille et du bois, résultant de la fusion et de la solidification des sels minéraux qui composent les cendres.

Une succession d'opérations lourdes et contrôlées

1

La filière thermochimique de **thermolyse** et de gazéification de la **biomasse** (schéma) comporte une succession d'opérations qui nécessitent simultanément le transfert de grandes quantités de chaleur et le contrôle de la proportion et du temps de contact des réactifs en présence.

Après l'opération de séchage, très **endothermique**, la thermolyse consiste en la dégradation thermique des produits qui aux alentours de 600 °C ont perdu 70 % de leur masse devenue gazeuse alors que 30 % de la masse d'origine demeure solide et représente le charbon de bois, essentiellement constitué de carbone (C). La gazéification du carbone se poursuit jusque vers 900 ou 1 000 °C à l'aide d'un réactif comme l'**air**, l'oxygène (O_2) ou la vapeur d'eau (H_2O), qui réalise une oxydation plus ou moins complète du carbone en monoxyde de carbone (CO) ou en **gaz carbonique** (CO_2). L'utilisation d'air, à ce stade, est peu coûteuse mais introduit dans le produit final de l'azote indésirable. L'oxygène, provenant de la **distillation** de l'air, est cher et dangereux. De plus, il favorise la formation d'oxyde de carbone. Avec la vapeur d'eau en tant que réactif, une quantité supplémentaire d'hydrogène (H_2) est récupérée. Toutefois, un moyen de chauffage annexe doit être employé, par exemple par combustion de carbone ou de gaz de purge résiduels. L'obtention d'un gaz de bonne qualité et non corrosif nécessite l'élimination des acides et des goudrons(1) résultant de la thermolyse. Il faut pour cela porter ces produits aux environs de 1 000 ou 1 100 °C afin de réaliser leur dégradation thermique (**craquage**) ou effectuer vers 800 à 900 °C une réaction **catalysée** qui permet d'éviter la fusion des cendres et la création de mâchefers(4) constatées entre 900 et 1 000 °C, phénomènes risquant de nuire au bon fonctionnement du gazogène.



Le gaz obtenu peut être brûlé dans un moteur ou une turbine à gaz pour produire de l'énergie mécanique ou de l'électricité. Il peut aussi conduire à la synthèse d'**hydrocarbures** (**méthanol**, diméthyl-éther(5)…) utilisables directement comme combustible ou vecteur d'énergie ou encore matière première de l'industrie chimique. Il est possible, enfin, de raffiner le gaz de biomasse pour en extraire l'hydrogène qui deviendra par cette filière le combustible propre et renouvelable dont les piles à combustible auront besoin.

Il est important de remarquer que la même quantité de gaz carbonique est émise par oxydation lente du bois abandonné à l'air libre (pourrissement) ou par oxydation rapide lors d'une (bonne) combustion génératrice d'énergie. Cette quantité de gaz carbonique étant celle que la plante a utilisée pour sa croissance, il en résulte une parfaite neutralité pour l'environnement et l'impact sur l'effet de serre.

et des multiples opérations thermochimiques à exécuter qu'il sera possible de concevoir les technologies adaptées puis d'optimiser et de contrôler les usines de gazéification qui permettront de produire les carburants renouvelables de demain.

Des compétences dans deux domaines essentiels

Le CEA dispose de compétences et de moyens expérimentaux dans les deux domaines essentiels que sont le traitement thermique des matériaux et des déchets végétaux ou organiques ainsi que la conception, la modélisation et l'optimisation d'unités et de procédés industriels mettant en œuvre la thermique et la thermohydraulique.

Les équipes de sa Direction de l'énergie nucléaire chargées du cycle du combustible ont acquis une solide expérience dans les opérations de thermolyse, d'incinération et de **vitrification** de déchets en tous genres, et possèdent sur les sites de Marcoule et de Cadarache des équipements de laboratoire (fours et moyens d'analyse) nécessaires à la caractérisation des produits susceptibles d'être retenus. Depuis le milieu de l'année 2000, des campagnes de caractérisation sont menées à Cadarache. Dans un premier temps, elles ont porté sur la thermolyse de bois, de paille ou de grains de céréales mais aussi de farines animales et de boues de stations d'épuration des eaux urbaines ou encore de papiers et de cartons ou autres résidus non recyclables. Une priorité pour 2001 concerne, dans un deuxième temps, l'étude, après adaptation des moyens expérimentaux, du traitement des gaz de thermolyse pour en éliminer les goudrons. Les équipes en charge de l'étude des réacteurs nucléaires mobiliseront pour leur part, sur le site de Grenoble, leur large compétence dans

l'analyse et la modélisation des processus thermiques et thermohydrauliques afin d'améliorer la compréhension et la connaissance des procédés de base, tels que le séchage et la thermolyse des matériaux puis la gazéification à la vapeur des résidus carbonés.

Deux objectifs principaux ont été fixés pour les prochaines années. Le premier concerne l'étude et la maîtrise du composant clé que constitue le réacteur à lit fluidisé (encadré 2). Le deuxième, plus global, a pour objet la modélisation de l'ensemble du procédé dans le but de se doter d'outils pouvant servir à la fois d'aide à la décision quant aux choix des produits à gazéifier, ou de moyens de conception ou d'optimisation des futures installations. C'est donc tout d'abord sur les opérations de thermolyse et de gazéification que porteront l'essentiel des activités développées par le CEA. Au-delà, il faudra envisager les différentes façons de transformer ou d'utiliser le gaz de synthèse, soit comme combustible de cogénération (50 % d'électricité, 50 % de chaleur), soit comme source de carburants, sous forme gazeuse tels l'hydrogène ou le méthane, ou sous forme liquide tels le **méthanol**, le diméthyl-éther(5) ou d'autres **hydrocarbures** de synthèse.

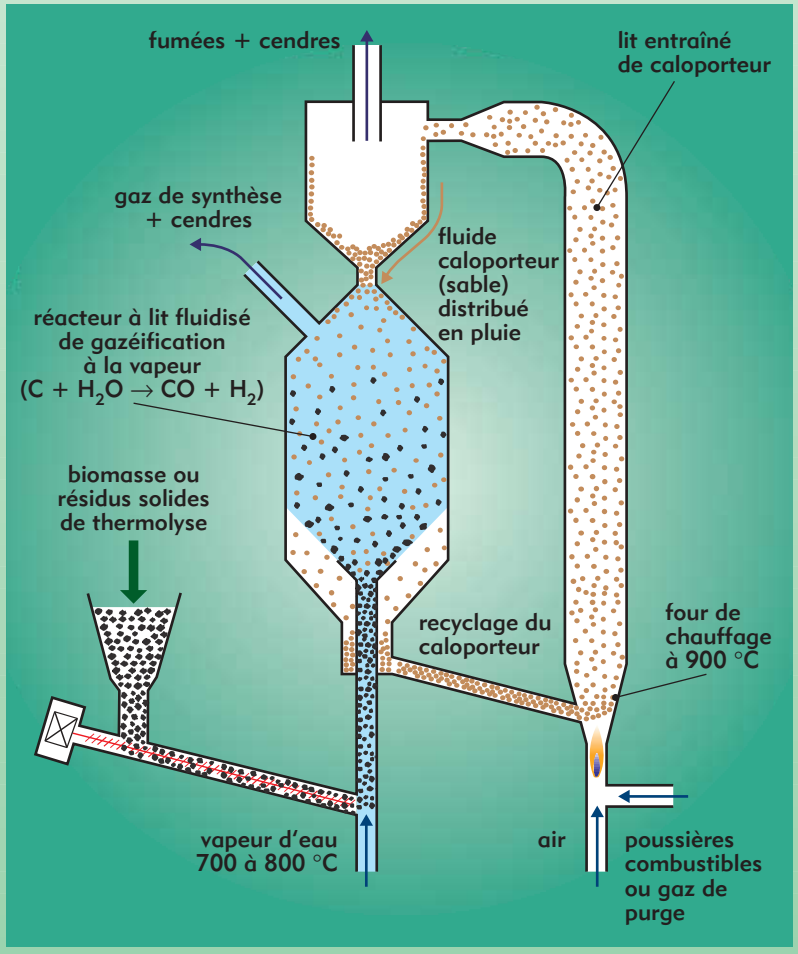
Tout au long du programme, des collaborations seront établies avec un réseau étendu de partenaires nationaux ou européens. Dans le domaine des connaissances de base, des relations sont engagées ou sur le point d'aboutir avec plusieurs groupes de recherche publique et universitaire. Fort de son expérience du traitement des goudrons et de la mise en œuvre des lits fluidisés circulants, le Laboratoire de recherche sur le matériau bois (LERMAB), implanté à l'Université de Nancy (Meurthe-et-Moselle) et associé à l'École nationale supérieure des technologies et industries du bois (ENSTIB) à Épinal (Vosges), est d'ores et déjà très actif. Des industriels, susceptibles à terme de construire des installations, sont invités dès l'origine à apporter leur contribution dans la mise en place et le déroulement des programmes. C'est notamment le cas de Traidec qui, à Sainte-Foy-l'Argentière (Rhône), construit des thermolyseurs pour l'élimination de déchets industriels ou ménagers, et de la Société de construction industrielle de la Méditerranée (CNIM) à la Seyne-sur-Mer (Var), qui est le plus gros constructeur français d'unités d'incinération de déchets et d'usines de cogénération à partir de résidus agricoles dans les DOM-TOM. Pour la prospection et la mise à disposition des ressources, les agriculteurs regroupés sous l'égide de l'Association générale des producteurs de blé (AGPB) et l'Institut technique des céréales et fourrages (ITCF) sont impliqués. Enfin, pour ce qui concerne les ressources lignocellulosiques, les services dépendant du ministère de l'Agriculture et de la Forêt sont concernés au même

(5) Hydrocarbure de composition CH_3-O-CH_3 de propriétés physiques intermédiaires entre celles du butane et du propane se présentant à l'état liquide à 20 °C sous une pression de 5,3 bars.

2

La gazéification à la vapeur en réacteur à lit fluidisé

Dans un réacteur à **lit fluidisé** (schéma), la gazéification à la vapeur des résidus solides de la **thermolyse**, essentiellement du carbone (C) et 5 à 10 % de sels minéraux, s'effectue vers 700 à 800 °C dans des conditions bien contrôlées d'homogénéité de température et de concentration des réactifs. La réaction **endothermique**, dite du gaz à l'eau, entre le carbone (points noirs sur le schéma) et la vapeur d'eau H_2O (fond bleu) produit un mélange de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H_2), appelé gaz de synthèse. La chaleur de réaction est fournie par un fluide caloporteur (points ocre) mis en circulation à contre-courant entre le réacteur de gazéification, où il est dispersé pour réaliser un apport de chaleur homogène, et un four de chauffage à lit entraîné, où il est porté à environ 900 °C par combustion à l'**air** de résidus extraits du procédé (poussières et particules solides non gazéifiées ou gaz de purge non utilisables comme, par exemple, du monoxyde de carbone en excès ou du **méthane**). La température maximale de 900 °C permet d'éviter la fusion des cendres et la formation des mâchefers(4) qui risqueraient d'entraver les mouvements des particules. Le choix en tant que caloporteur d'un matériau riche en calcium et en magnésium, tel le sable de dolomite, procure un effet bénéfique de **catalyse** des réactions de gazéification et d'élimination des goudrons(1), ainsi produites soit en un temps plus court, soit à des températures plus basses.



Banc de thermolyse à four tournant du CEA/Cadarache. L'alimentation en biomasse se fait par la trémie conique située sur la droite. Les résidus solides sont collectés en bas à gauche. Les résidus gazeux sont prélevés et traités à gauche vers le haut. Au second plan, à gauche, se trouve l'étage de purification et de lavage des fumées.

CEA

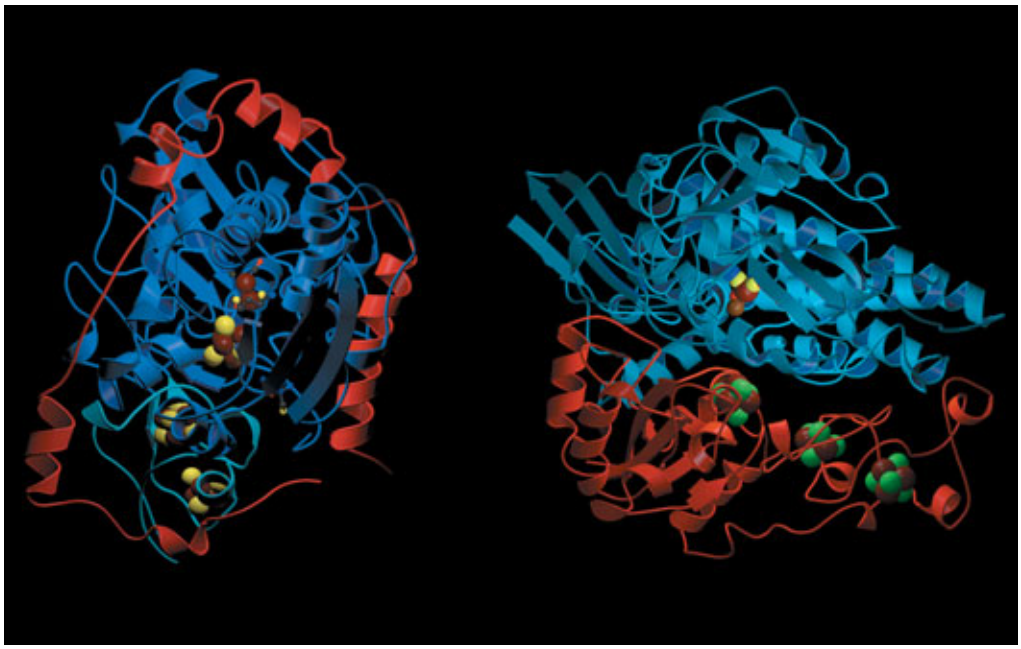
titre que les grandes scieries. Dans le but de préparer ou de développer des applications, des contacts sont établis avec des groupes comme EDF-GDF et Dalkia (groupe Vivendi). Des relations sont également engagées au niveau international, en particulier avec des industriels et des universitaires du Danemark, pays qui conduit une politique très volontariste dans le domaine des énergies renouvelables.

Une source d'hydrogène abondante

La biomasse, forme d'énergie solaire transformée, est capable de couvrir une part importante de la consommation énergétique d'un pays comme la France de manière durable. En plus des formes traditionnelles d'énergie, thermique ou électrique, la biomasse peut constituer une source abondante de ce carburant propre que l'hydrogène est appelé à devenir. Des programmes de recherche et de développement sont engagés dans ce sens. Le CEA devrait y apporter une large contribution au sein de groupements de recherche pluridisciplinaires et multinationaux.

Gérard Claudet
Direction de l'énergie nucléaire
CEA/Grenoble

Produire de l'hydrogène à partir d'eau et de lumière grâce aux microorganismes



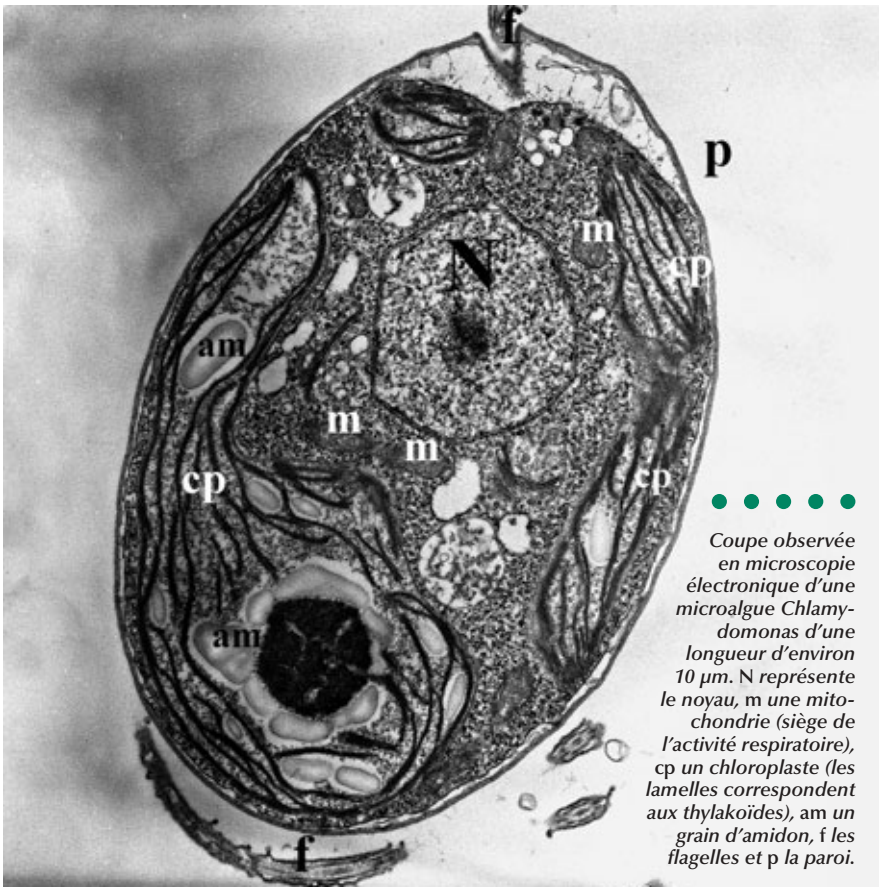
Structures moléculaires des hydrogénases à fer (gauche) et à nickel-fer (droite), enzymes capables de catalyser la production d'hydrogène. Les grandes et petites sous-unités protéiques, représentées sous forme de ruban, apparaissent respectivement en bleu et en rouge. Chaque hydrogénase possède trois agrégats fer-soufre (sphères rouges et jaunes ou rouges et vertes) qui servent de relais pour le transport d'électrons vers le site actif enfoui au centre de l'enzyme.

IBS/CEA-CNRS

Les biologistes savent depuis un siècle que les **bactéries** capables de **photosynthèse** et les algues sont aptes à fabriquer de l'hydrogène gazeux sous l'action de la lumière (encadré 1). Cependant, ce n'est qu'à partir des années soixante-dix, après la première crise pétrolière, que la production biologique d'hydrogène a été envisagée tout d'abord aux États-Unis. Les travaux ont en premier lieu porté sur des systèmes photosynthétiques reconstitués (**chloroplastes** isolés couplés à l'**enzyme hydrogénase** et à une **ferrédoxine**), sur des **cyanobactéries** (algues bleu-vert qui réalisent la **photodissociation** de l'eau) et sur les bactéries photosynthétiques. La recherche de nouvelles technologies permettant la production et l'utilisation d'une énergie propre et renouvelable a remis récemment sur le devant de la scène la production biologique d'hydrogène, en particulier grâce aux capacités des **microalgues**.

Selon le même processus que les plantes, les microalgues ont la faculté de **photooxyder** les molécules d'eau en oxygène et en espèces fortement **réductrices**. Le pouvoir réducteur ainsi formé est employé par l'organisme photosynthétique pour assimiler le **gaz carbonique** sous forme de sucre, grâce au cycle de Calvin (encadré 1). De manière simplifiée, l'absorption d'un photon par les molécules de **chlorophylle** conduit à une séparation de charges au niveau des photosystèmes I et II, fonctionnement similaire à celui d'une photopile. Ces réactions photochimiques permettent la **photolyse** de l'eau en oxygène, avec création d'espèces très fortement réductrices, les ferrédoxines. Dans certaines conditions, les molécules de ferrédoxine interagissent avec une hydrogénase, enzyme qui **catalyse** la production d'hydrogène à partir de deux protons ($2\ H^+$) et de pouvoir réducteur. Globalement, deux molécules d'hydrogène et une d'oxygène sont obtenues à partir de deux molécules d'eau et d'énergie solaire.

Deux principaux freins biologiques limitent la production continue d'hydrogène par les microalgues selon ce processus. Tout d'abord, l'hydrogénase est extrêmement sensible à l'oxygène créé lors de la photodissociation. D'autre part, le pouvoir réducteur formé au niveau du photosystème I doit être détourné de sa fonction naturelle, la **réduction** du gaz carbonique en sucre, et réorienté vers l'hydrogénase. Ces deux obstacles ont jusqu'à présent restreint les applications potentielles de la production biologique d'hydrogène. Les progrès récents de la biologie moléculaire et de la biologie structurale permettent d'envisager de nouvelles approches en contrôlant l'expression des enzymes impliquées, notamment au niveau des chloroplastes, ou en modifiant la structure des hydrogénases pour les rendre insensibles à l'oxygène, afin d'ouvrir la voie à des solutions opérationnelles.



Coupe observée en microscopie électronique d'une microalgue Chlamydomonas d'une longueur d'environ 10 µm. N *représente le noyau,* m *une mitochondrie (siège de l'activité respiratoire),* cp *un chloroplaste (les lamelles correspondent aux thylakoïdes),* am *un grain d'amidon,* f *les flagelles et* p *la paroi.*

Dr Jacqueline Olive/CNRS-INSTITUT JACQUES MONOD

Sensibilité de l'hydrogénase vis-à-vis de l'oxygène

L'objectif à terme est d'éviter l'inhibition de l'hydrogénase par l'oxygène. Ceci peut être réalisé en éliminant l'oxygène au fur et à mesure de sa production, en effectuant un balayage par un gaz neutre comme l'azote, par exemple. Cette approche apparaît coûteuse et techniquement complexe. Une autre approche consiste à essayer de sélectionner des hydrogénases résistantes à l'oxygène. Plusieurs tentatives infructueuses ont été menées dans le passé. Aux États-Unis, des travaux récents de l'équipe du Dr. Michael Seibert (*National Renewable Energy Laboratory*, Golden, Colorado) ont conduit à la sélection d'hydrogénases résistantes. Toutefois, l'amélioration est faible et l'enzyme reste sensible à des concentrations d'oxygène relativement basses, imposant un balayage important.

Les structures moléculaires de deux grandes familles d'hydrogénase ont été obtenues à l'Institut de biologie structurale Jean-Pierre Ebel (IBS) à Grenoble et l'arrangement de leur **site actif** a été déterminé (encadré 2). La connaissance approfondie de la structure de cette enzyme permet d'envisager la modification, par **mutagenèse dirigée**, de son site actif afin de le rendre résistant à l'oxygène et aussi à d'autres produits de réaction tels que le monoxyde de carbone… En effet, des travaux réalisés à l'IBS ont également montré que l'hydrogène accède au site actif enfoui dans la molécule par des canaux hydrophobes. En bloquant ces canaux partiellement, il devrait être possible d'empêcher l'oxygène d'arriver au site actif sans pour autant bloquer l'accès à l'hydrogène, beaucoup plus petit.

Aiguillage des électrons vers l'hydrogénase

Il a été mis en évidence que dans des conditions où le photosystème II n'est pas actif (inhibition, **mutants** en étant dépourvus), la microalgue *Chlamydomonas* reste capable de produire de l'hydrogène sous lumière à partir d'un substrat carboné. Ces mécanismes alternatifs de transferts d'électrons, regroupés sous le nom de chlororespiration (encadré 1), sont étudiés depuis plusieurs années au Commissariat à l'énergie atomique (CEA) par la Direction des sciences du vivant sur le site de Cadarache. Une voie récente de production d'hydrogène, tirant parti de ces mécanismes réactionnels, a dernièrement été explorée par le groupe d'Anastosios Melis (Université de Berkeley, États-Unis). Toutefois, le rendement obtenu (nombre de molécules d'hydrogène produit par photon absorbé) est bas, une étape limitante de ces processus étant le faible débit des transferts alternatifs d'électrons qui sont sous le contrôle d'enzymes peu abondantes. L'identification de ces enzymes est en cours. Lorsqu'elle sera terminée et que les gènes

1

Photosynthèse, chlororespiration et production d'hydrogène chez la microalgue verte *Chlamydomonas*

Lors de la **photosynthèse**, l'énergie lumineuse captée par les molécules de **chlorophylle** des **antennes** collectrices (LHC) des photosystèmes I et II (PS I et PS II) est transmise aux centres réactionnels P700 et P680, aboutissant à une séparation de charges. Au niveau du PS II, la charge négative permet la **réduction** d'un accepteur primaire d'électrons, la phéophytine(1), puis celle de **plastoquinones** (PQ), petits transporteurs d'électrons solubles dans la membrane **thylacoïdienne**. L'accumulation de 4 charges positives du côté donneur du PS II conduira à la **photodissociation** de l'eau (H_2O) et à la production d'oxygène moléculaire (O_2). Les plastoquinones réduites $PQ(H)_2$ servent de donneur d'électrons au PS I, *via* une petite protéine soluble contenant du cuivre, la **plastocyanine** (Pc). Le complexe $cytb_6$-cytf représente un carrefour important des trajets d'électrons. Sous l'action de la lumière, le PS I réduit la **ferrédoxine** (Fd) puis le **NADP+**, par l'intermédiaire de la protéine FNR, en **NADPH**. De l'**ATP** est synthétisé à partir d'adénosine-diphosphate (ADP) et de phosphate inorganique (Pi) grâce au gradient électrochimique transmembranaire formé à la lumière. NADPH et ATP sont ensuite utilisés pour la réduction du **gaz carbonique** (CO_2) au cours d'un ensemble de réactions métaboliques où intervient l'**enzyme** ribulose diphosphate (RuBP). Ces réactions, connues sous le nom de *cycle de Calvin*, constituent la voie principale d'incorporation du carbone (C) dans la matière vivante (figure 1). Ces réactions se produisent dans le **chloroplaste**, compartiment spécifique des cellules végétales. Les réactions de transferts d'électrons sont principalement cantonnées aux membranes thylacoïdiennes tandis que les réactions métaboliques ont lieu dans le milieu liquide interne (ou stroma) du chloroplaste.

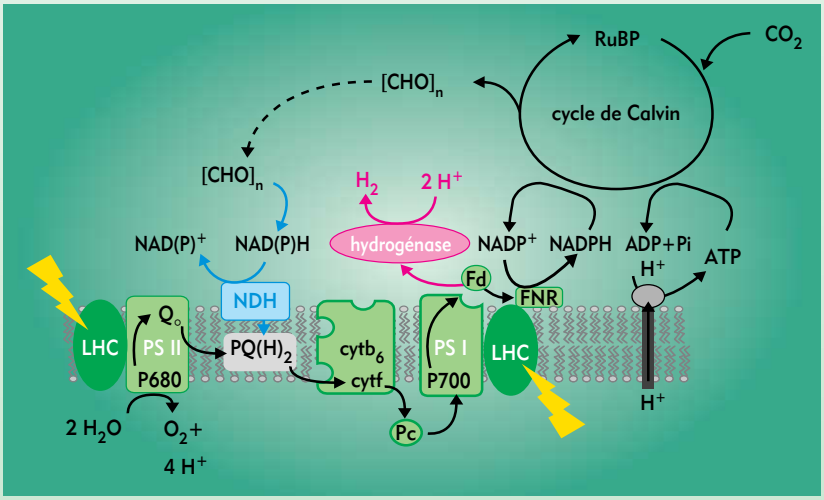


Figure 1. Les principales réactions de transferts d'électrons et les réactions métaboliques régissant la photosynthèse et la production d'hydrogène au sein des chloroplastes de la microalgue Chlamydomonas. Les réactions liées à l'hydrogénase sont en rose et celles rattachées à la chlororespiration sont en bleu.

Certains organismes photosynthétiques, tels que l'algue verte unicellulaire *Chlamydomonas*, sont capables de se servir du pouvoir réducteur formé par le PS I pour produire de l'hydrogène moléculaire (H_2). Cette réaction, **catalysée** par une enzyme - l'**hydrogénase** -, fait intervenir des protons (H^+) comme substrat accepteur d'électrons. L'éclairement d'une suspension d'algues placées en conditions **anaérobies** permet de visualiser la compétition existant entre ces deux voies d'utilisation des électrons : la réduction du gaz carbonique et la production d'hydrogène. Dans un premier temps, les électrons issus du PS II et du PS I sont dirigés vers l'hydrogénase. Cependant, l'accroissement de la concentration en oxygène dans le milieu, qui a un effet inhibiteur sur l'hydrogénase, et le déclenchement du cycle de Calvin conduisent à un arrêt rapide de la production d'hydrogène (figure 2a).

Au cours de ces dernières années, diverses autres voies de transferts d'électrons ont été décrites. Elles font notamment intervenir la réduction ou l'**oxydation** non photochimique, c'est-à-dire ne dépendant pas de l'action des PS I et PS II, des molécules de PQ par l'intermédiaire d'enzymes telles qu'une NADH déshydrogénase (NDH, voir figure 1) ou une quinol oxydase. Ces voies nouvelles, qui témoignent de la présence d'une chaîne respiratoire au sein même du chloroplaste, sont plus connues sous le nom de *chlororespiration*. L'existence de ces voies alternatives de transferts d'électrons permet de faire fonctionner la production d'hydrogène de manière prolongée en anaérobie, dans des conditions où le PS II et le cycle de Calvin sont inhibés, en utilisant les réserves carbonées $[CHO]_n$ comme donneur d'électrons aux molécules de PQ *via* la NDH (figure 2b). Toutefois, ces réserves étant limitées, l'algue doit les reconstituer lors d'une phase photosynthétique productrice d'oxygène.

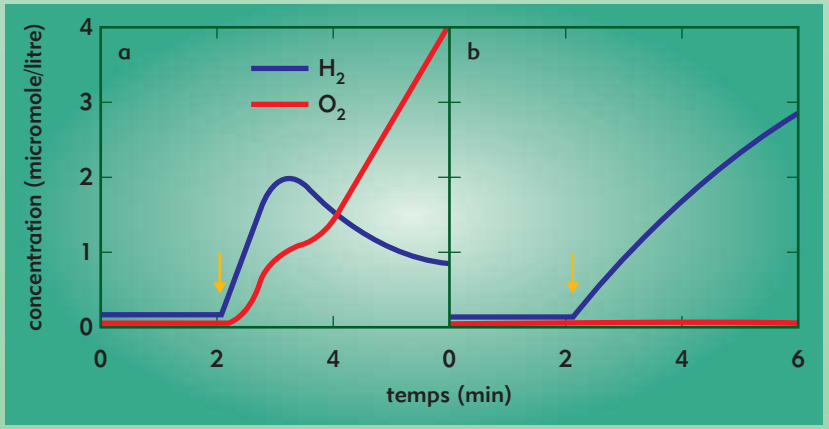


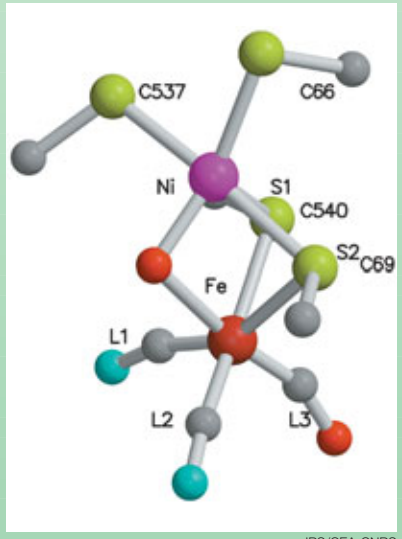
Figure 2. Production d'hydrogène lors de l'éclairement (flèche verticale) d'une suspension de microalgues Chlamydomonas placées en conditions anaérobies. En a, échantillon témoin ; en b, échantillon pour lequel le PS II et le cycle de Calvin ont été inhibés.

(1) Véritable accepteur primaire découvert bien après la mise en évidence du rôle d'une molécule de quinone Q_0 comme accepteur.

Les hydrogénases

2

Ces petites protéines se divisent en deux grandes familles : les **hydrogénases** à nickel-fer (NiFe) plutôt consommatrices d'hydrogène et les hydrogénases à fer seul (Fe) plutôt productrices d'hydrogène. La première structure moléculaire a été obtenue à l'Institut de biologie structurale Jean-Pierre Ebel (IBS, CEA-CNRS) en 1995 pour la forme oxydée, et donc inactive, de l'hydrogénase à NiFe isolée à partir de la **bactérie réductrice** de sulfate *Desulfovibrio gigas*. De façon surprenante, il est apparu que le **site actif** était bien plus complexe que prévu et profondément enfoui au cœur de l'**enzyme** à environ 3 nm (1 nm = 10^{-9} m) de tout point de la surface. Il a aussi été montré, en collaboration avec des spectroscopistes, que l'atome de Fe était lui-même lié à trois **ligands** diatomiques non protéiques identifiés comme étant une molécule de monoxyde de carbone et deux molécules de cyanure. Dans cette forme oxydée inactive, un quatrième ligand non protéique, pontant les atomes de Fe et de Ni, a été identifié comme étant une **espèce oxo** sur la base de données spectroscopiques et de la densité électronique.

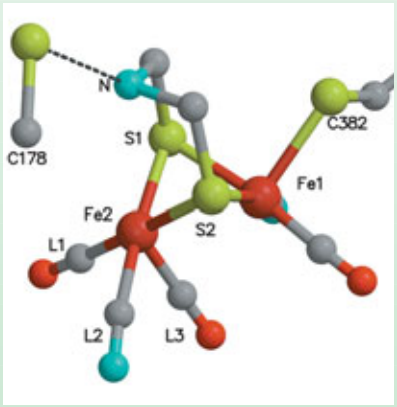


IBS/CEA-CNRS

Site actif de l'hydrogénase à NiFe isolée à partir de la bactérie Desulfovibrio fructosovorans. Les ligands L1 et L2 correspondent chacun à une molécule de cyanure, L3 à une molécule de monoxyde de carbone et les ligands C66, C69, C537 et C540 à un acide aminé, la cystéine. S1 et S2 représentent les atomes de soufre.

Une analyse topologique de l'hydrogénase et une étude cristallographique, où du xénon sous pression a été diffusé dans les cristaux, révèlent l'existence d'une grande cavité hydrophobe reliée elle-même au site actif et à la surface de la molécule par des canaux entièrement ou partiellement hydrophobes. Des calculs de dynamique moléculaire suggèrent que ce réseau pourrait être utilisé de manière exclusive pour transférer, voire même stocker, l'hydrogène du site actif vers la surface ou inversement.

Les hydrogénases à Fe ont été quant à elles beaucoup moins étudiées. La structure cristallographique de l'hydrogénase de la bactérie *Desulfovibrio desulfuricans* n'a été déterminée, à 1,5 Å (1 Å = 10^{-10} m) de résolution, à l'IBS que très récemment, en 1999. Les aspects qui ont été plus particulièrement abordés sont la structure du site actif et du possible site de fixation de l'hydrogène ainsi que la comparaison entre les hydrogénases à Fe et à NiFe. L'analyse détaillée, réalisée à Grenoble, a permis de visualiser l'ensemble des 6 atomes de Fe, appelé "cluster H". Cet agrégat peut être séparé en deux groupes fonctionnels : un centre [4Fe4S], typique de **ferrédoxines**, et un centre à 2 Fe avec une coordination sans précédent en biologie. Le premier constitue, très probablement, un centre de transferts d'électrons tandis que le deuxième correspondrait au site actif proprement dit. Le centre à 2 Fe est coordonné par plusieurs ligands non protéiques. En fonction de l'environnement chimique, des données de spectroscopie infrarouge et de la densité électronique, ces ligands ont été identifiés comme étant deux molécules de monoxyde de carbone, deux molécules de cyanure, un propanedithiolate et un monoxyde de carbone pontant. Un des deux ions Fe (Fe2) possède un site de coordination vacant susceptible d'être le site de fixation de l'hydrogène moléculaire. Cette hypothèse est confortée par le fait qu'il existe une cavité hydrophobe, semblable à celle observée chez les hydrogénases à NiFe, qui va de la surface de la protéine jusqu'au site actif où elle pointe vers le Fe2.



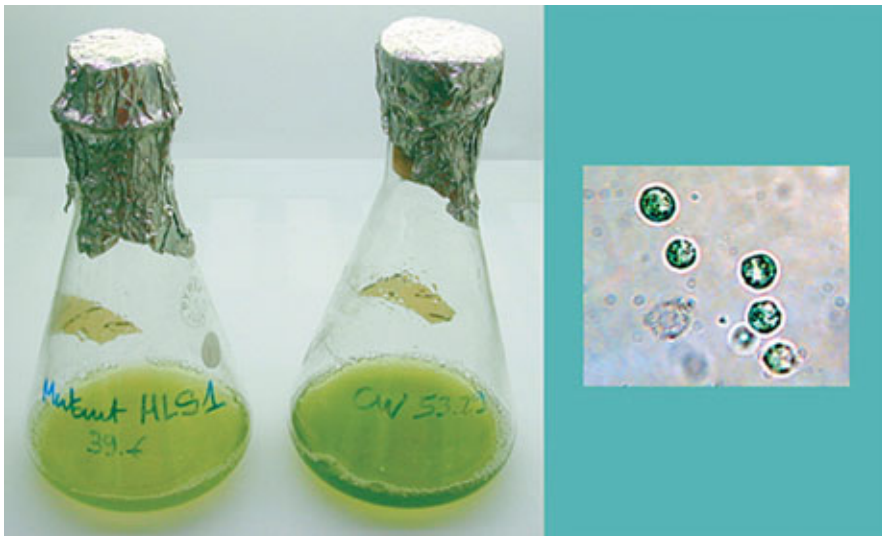
IBS/CEA-CNRS

Site actif de l'hydrogénase à Fe isolée à partir de la bactérie Desulfovibrio desulfuricans. Les ligands de l'atome de fer Fe2 L1 et L3 correspondent chacun à une molécule de monoxyde de carbone, L2 à une molécule de cyanure. Les mêmes types de ligands sont associés à l'atome de fer Fe1. Une petite molécule, modélisée comme une dithiométhylamine (N), ponte les soufre S1 et S2 ainsi que la cystéine C178.

Les hydrogénases à Fe et à NiFe ne présentent pas d'homologie de séquence en **acides aminés** ni de fortes homologies structurales. Cependant, étant donné qu'elles ont la même activité **catalytique**, toute analogie entre les deux enzymes peut être considérée comme importante pour cette fonction. Un des aspects les plus remarquables des sites actifs de ces enzymes est la présence dans la sphère de coordination du fer de ligands diatomiques tels que le monoxyde de carbone et le cyanure. Ce type de coordination favorise la forme réduite de l'atome de fer. Cette caractéristique du site actif peut être reliée à la fixation et/ou à la catalyse de l'hydrogène. Une autre analogie significative est l'existence de cavités hydrophobes joignant le site actif à la surface de la protéine dans les deux familles d'hydrogénase.

seront repérés, il sera alors possible de les placer sous le contrôle de **promoteurs** forts afin d'augmenter l'abondance des protéines impliquées et ainsi le rendement des transferts d'électrons associés.

Les techniques moléculaires donnent également les moyens de contrôler les réactions photosynthétiques qui freinent le transfert d'électrons vers l'hydrogénase. Une solution consisterait à réaliser l'expression conditionnelle d'une sous-unité essentielle du photosystème II placée sous le contrôle d'un promoteur. Ceci conduirait à entrer à la demande dans une phase de production d'hydrogène en exploitant pleinement le potentiel des cellules. Une des sous-unités essentielles de l'enzyme responsable de la fixation du gaz carbonique pourrait être sous le contrôle du même promoteur, ce qui permettrait d'aiguiller les électrons sur l'hydrogénase.



CEA

À gauche, cultures en milieu liquide dans des flacons stériles de différentes souches de Chlamydomonas reinhardtii destinées à être testées pour leurs caractéristiques photosynthétiques et leurs capacités de production d'hydrogène. À droite, vue au microscope optique d'une culture de Chlamydomonas, microalgue unicellulaire. Le chloroplaste (en vert) a une taille importante par rapport à l'ensemble de la cellule.

L'approche biomimétique

La production d'hydrogène à partir d'éléments biologiques purifiés ou artificiels **biomimétiques** reconstitués en un système fonctionnel est également envisageable. Les hydrogénases étant des **catalyseurs** très efficaces, ce pouvoir catalytique peut être couplé à toute réaction capable de fournir des électrons suffisamment réducteurs pour permettre la réduction de protons en hydrogène. Dans la perspective d'applications biotechnologiques, les travaux sur ces enzymes visent plusieurs objectifs :

- stabiliser les hydrogénases vis-à-vis de divers agents dénaturants, l'oxygène en particulier ;
- comprendre le mécanisme catalytique de la réduction des protons en hydrogène en vue de l'améliorer ou de le modifier ;
- comprendre l'assemblage du site actif métallique de l'hydrogénase *in vivo*, qui fait intervenir plusieurs protéines, dont certaines restent à découvrir. Atteindre cet objectif sera sans doute une étape cruciale dans la mise au point de catalyseurs biomimétiques ;
- rechercher et tester des réducteurs, photobiochimiques ou autres, efficaces pour la réduction de l'hydrogénase et économiquement réalistes ;
- construire des photosystèmes synthétiques couplés à des électrodes mimant la photolyse de l'eau et la production de pouvoir réducteur, qui rendraient possible la séparation spatiale de la production d'oxygène et la réduction des protons en hydrogène.

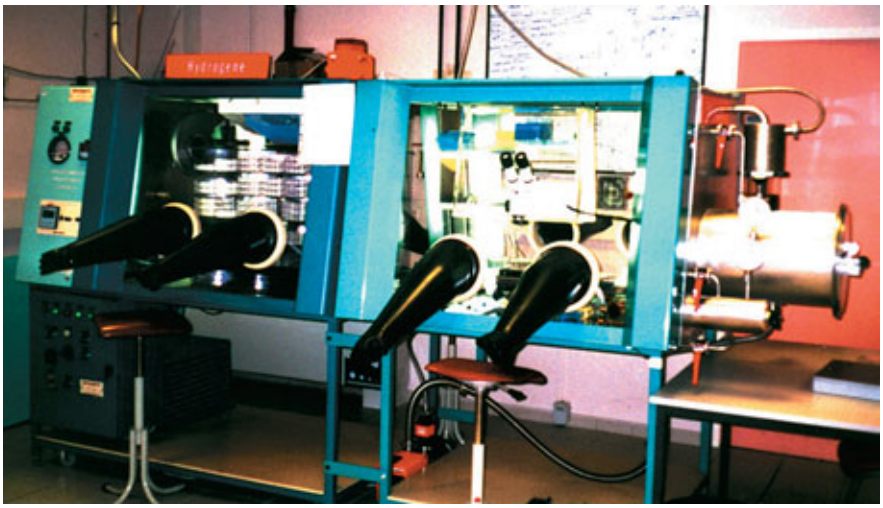
Ces différentes approches sont développées au CEA, sur les sites de Grenoble et de Saclay.

Le CEA possède les compétences scientifiques et techniques permettant d'aborder ces diverses voies de recherche. Les équipes de sa Direction des sciences du vivant ont une avance internationalement reconnue en biologie structurale des hydrogénases, en photochimie des photosystèmes I et II, en ingénierie des protéines ou en transformation génétique des chloroplastes. Il est clair que les projets proposés sont des études en amont d'applications éventuelles, exigeant un effort sur le long terme. La réalisation de ces objectifs ambitieux nécessitera le développement de travaux, déjà en cours, dans les domaines de la biochimie, de l'ingénierie moléculaire, de la cristallographie, de la spectroscopie, de la **transgenèse** et de la transformation chloroplastique.

André Verméglio, **Laurent Cournac**, **Gilles Peltier**
Direction des sciences du vivant
CEA/Cadarache

et **Juan-Carlos Fontecilla-Camps**
Institut de biologie
structurale Jean-Pierre Ebel
CEA-CNRS
Direction des sciences du vivant
Grenoble

Dispositif où sont effectuées la cristallisation et la manipulation des cristaux d'hydrogénase en atmosphère contrôlée (conditions réductrices). Dans le module de gauche se déroule l'étape de cristallisation. À droite, une loupe binoculaire permet de visualiser la formation des cristaux et leur manipulation.



IBS/CEA-CNRS