

UNIVERSITE TOULOUSE III PAUL SABATIER

**FACULTE DE SANTE
DEPARTEMENT DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES**

ANNEE : 2023

THESE 2023 / TOU3 / 2028

THESE

POUR LE DIPLOME D'ETAT DE DOCTEUR EN PHARMACIE

Présentée et soutenue publiquement
par

SALVADOR MATHILDE

**L'UPCYCLING DE DÉCHETS ET SOUS-PRODUITS DE FRUITS ET
LÉGUMES DANS LA CRÉATION D'ACTIFS COSMÉTIQUES**

Date de soutenance : 30 mai 2023

Directeur de thèse : Monsieur le Professeur Nicolas FABRE

JURY

Président : Monsieur le Professeur Nicolas FABRE
1er assesseur : Madame Marieke VANSTEELANDT
2ème assesseur : Madame Marina GUIRAUD
3ème assesseur : Madame la Docteur Nina BALES

PERSONNEL ENSEIGNANT

du Département des Sciences Pharmaceutiques de la Faculté de santé

au 4 avril 2022

Professeurs Emérites

Mme BARRE A.	Biologie Cellulaire
M. BENOIST H.	Immunologie
M. BERNADOU J	Chimie Thérapeutique
M. CAMPISTRON G.	Physiologie
Mme NEPVEU F.	Chimie analytique
Mme ROQUES C.	Bactériologie - Virologie
M. ROUGE P.	Biologie Cellulaire
M. SALLES B.	Toxicologie

Professeurs des Universités

Hospitalo-Universitaires		Universitaires	
Mme AYYOUB M.	Immunologie	Mme BERNARDES-GENISSON V.	Chimie thérapeutique
M. CESTAC P.	Pharmacie Clinique	Mme BOUTET E.	Toxicologie - Sémiologie

M. CHATELUT E.	Pharmacologie	Mme COUDERC B.	Biochimie
Mme DE MAS MANSAT V.	Hématologie	M. CUSSAC D. (Vice-Doyen)	Physiologie
M. FAVRE G.	Biochimie	M. FABRE N.	Pharmacognosie
Mme GANDIA P.	Pharmacologie	Mme GIROD-FULLANA S.	Pharmacie Galénique
M. PARINI A.	Physiologie	M. GUIARD B.	Pharmacologie
M. PASQUIER C.	Bactériologie - Virologie	M. LETISSE F.	Chimie pharmaceutique
Mme ROUSSIN A.	Pharmacologie	Mme MULLER-STAUMONT C.	Toxicologie - Sémiologie
Mme SALLERIN B.	Pharmacie Clinique	Mme REYBIER-VUATTOUX K.	Chimie analytique
M. VALENTIN A.	Parasitologie	M. SEGUI B.	Biologie Cellulaire
		Mme SIXOU S.	Biochimie
		M. SOUCHARD J-P.	Chimie analytique
		Mme TABOULET F.	Droit Pharmaceutique

Maîtres de Conférences des Universités

Hospitalo-Universitaires		Universitaires	
M. DELCOURT N.	Biochimie	Mme ARELLANO C. (*)	Chimie Thérapeutique
Mme JUILLARD-CONDAT B.	Droit Pharmaceutique	Mme AUTHIER H.	Parasitologie
Mme KELLER L.	Biochimie	M. BERGE M. (*)	Bactériologie - Virologie
M. PUISSET F.	Pharmacie Clinique	Mme BON C. (*)	Biophysique
Mme ROUCH L.	Pharmacie Clinique	M. BOUJILA J. (*)	Chimie analytique
Mme ROUZAUD-LABORDE C	Pharmacie Clinique	M. BROUILLET F.	Pharmacie Galénique
Mme SALABERT A.S.	Biophysique	Mme CABOU C.	Physiologie
Mme SERONIE-VIVIEN S (*)	Biochimie	Mme CAZALBOU S. (*)	Pharmacie Galénique
Mme THOMAS F. (*)	Pharmacologie	Mme CHAPUY-REGAUD S. (*)	Bactériologie - Virologie
		Mme COLACIOS C.	Immunologie
		Mme COSTE A. (*)	Parasitologie
		Mme DERA EVE C. (*)	Chimie Thérapeutique
		Mme ECHINARD-DOUIN V.	Physiologie
		Mme EL GARAH F.	Chimie Pharmaceutique
		Mme EL HAGE S.	Chimie Pharmaceutique
		Mme FALLONE F.	Toxicologie
		Mme FERNANDEZ-VIDAL A.	Toxicologie
		Mme GADEA A.	Pharmacognosie
		Mme HALOVA-LAJOIE B.	Chimie Pharmaceutique
		Mme JOUANJUS E.	Pharmacologie
		Mme LAJOIE-MAZENC I.	Biochimie
		Mme LEFEVRE L.	Physiologie
		Mme LE LAMER A-C. (*)	Pharmacognosie
		M. LE NAOUR A.	Toxicologie
		M. LEMARIE A.	Biochimie
		M. MARTI G.	Pharmacognosie
		Mme MONFERRAN S	Biochimie
		M. PILLOUX L.	Microbiologie
		M. SAINTE-MARIE Y.	Physiologie

M. STIGLIANI J-L.	Chimie Pharmaceutique
M. SUDOR J. (*)	Chimie Analytique
Mme TERRISSE A-D.	Hématologie
Mme TOURRETTE-DIALLO A. (*)	Pharmacie Galénique
Mme VANSTEELANDT M.	Pharmacognosie
Mme WHITE-KONING M. (*)	Mathématiques

(*) Titulaire de l'habilitation à diriger des recherches (HDR)

Enseignants non titulaires

Assistants Hospitalo-Universitaires

M. AL SAATI A	Biochimie
Mme BAKLOUTI S.	Pharmacologie
Mme CLARAZ P.	Pharmacie clinique
Mme CHAGNEAU C.	Microbiologie
Mme LARGEAUD L	Immunologie
M. LE LOUEDEC F.	Pharmacologie
Mme STRUMIA M.	Pharmacie clinique
Mme TRIBAUDEAU L.	Droit Pharmaceutique

Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER)

Mme AMRANE Dyhia	Chimie Thérapeutique
------------------	----------------------

SERMENT DE GALIEN

En présence des Maitres de la Faculté, je fais le serment :

- D'honorer ceux qui m'ont instruite dans les préceptes de mon art et de leur témoigner ma reconnaissance en restant fidèle aux principes qui m'ont été enseignés et d'actualiser mes connaissances
- D'exercer, dans l'intérêt de la santé publique, ma profession avec conscience et de respecter non seulement la législation en vigueur, mais aussi les règles de Déontologie, de l'honneur, de la probité et du désintéressement ;
- De ne jamais oublier ma responsabilité et mes devoirs envers la personne humaine et sa dignité
- En aucun cas, je ne consentirai à utiliser mes connaissances et mon état pour corrompre les mœurs et favoriser des actes criminels.
- De ne dévoiler à personne les secrets qui m'auraient été confiés ou dont j'aurais eu connaissance dans l'exercice de ma profession
- De faire preuve de loyauté et de solidarité envers mes collègues pharmaciens
- De coopérer avec les autres professionnels de santé

Que les Hommes m'accordent leur estime si je suis fidèle à mes promesses. Que je sois couverte d'opprobre et méprisée de mes confrères si j'y manque.

REMERCIEMENTS

A mon directeur de thèse et président du jury, Monsieur le Professeur Nicolas Fabre,

Je souhaiterais vous remercier chaleureusement de m'avoir accompagnée pendant la rédaction de cette thèse avec rigueur et bienveillance. Merci de m'avoir fait confiance, et de m'avoir laissé rédiger ce manuscrit à mon rythme, tout en restant disponible.

A Madame Marieke Vansteelandt,

Merci d'avoir accepté de siéger dans mon jury et d'avoir fait de la place dans votre emploi du temps pour être présente aujourd'hui à ma soutenance.

A Madame Marina Guiraud,

C'est un plaisir de te voir siéger dans mon jury de thèse, et de t'avoir avec moi aujourd'hui. Je suis arrivée dans ton laboratoire maladroite et inquiète, et j'en suis ressortie avec des projets et une maîtrise dont je ne me serais pas crue capable. Merci pour tous ces bons moments passés à formuler, pour tes enseignements, ta pédagogie, ta culture musicale et pour m'avoir redonné confiance, autant en moi qu'au monde de l'entreprise.

A Madame Nina Balès,

Je suis très heureuse de te compter parmi nous en ce jour spécial. Merci de m'avoir transmis ton enthousiasme et ta passion, et de m'avoir fait comprendre qu'il faut savoir être patiente pour que la vie prenne tout son sens.

À mes parents, Sylvain et Véro pour les intimes, ce diplôme c'est aussi le vôtre. Merci pour votre soutien inconditionnel, pour votre écoute, votre disponibilité et pour la remise en question dont vous faites preuve chaque jour, en acceptant de grandir en même temps que nous. Merci pour la patience, les conseils, les relectures, les bons petits plats qui réconfortent, les bricolages en tout genre et les traversées de la France pour me rendre visite. Merci d'avoir toujours été fiers de moi et de m'avoir transmis cette curiosité de la vie, qui fait qu'on ne s'en lasse jamais. Je vous aime.

À mon frère, Thomas, tu es beaucoup de choses que je ne suis pas. Calme, réfléchi, et bien moins tête-brulée. Merci d'avoir ouvert la voie, d'être toujours présent, discrètement mais sûrement, et d'être toujours source d'inspiration et de maturité.

À mes grands-parents, j'aurais aimé vous avoir avec moi en ce jour, mais au fond, vous y êtes.

Aux familles Salvador et Misrahi, quelle richesse de vous avoir à mes côtés. Je me suis construite grâce à vous et à ces cultures, langues, mets, générations, qui se mélangeaient à vos côtés. J'ai appris de vous l'importance de cette ouverture aux autres, la richesse que cela apporte, et le bonheur de recevoir. Merci de m'avoir regardée grandir avec bienveillance, et appris à apprécier les moments simples de la vie.

À Juliette et Camille H., je suis tellement reconnaissante de vous avoir dans ma vie. Juliette, depuis le bac à sable, Camille, plus tardivement mais parfaitement intégrée à la dynamique. Vous êtes mes piliers. Merci, de toujours trouver les mots justes, de débarquer en Normandie aussi vite que les Alliés quand il y a urgence, et de rendre ma vie plus douce. Je vous aime, très fort.

À mes deux Jean, Madaule et Papaïx, quelle chance d'avoir pu partager cette parenthèse de vie avec vous, et rejoindre la belle équipe du FC. Je n'aurais pas été l'attaquant le plus performant, mais quel plaisir de voguer au rythme du coworking, des délices caramel, du sauna et de vos projets. Merci pour toutes ces belles années d'amitié, j'ai hâte de nous voir évoluer ensemble (de préférence sur une Smol, et avec un microbiote en forme).

Aux albigeois, Marie B., Joanna, Delphis, Pierre, Louis, Thomas, Frédéric, merci de m'avoir fait garder les pieds sur terre et regarder le monde sous un prisme différent quand ma vie n'était que pharmacie. Vous avez été ma bouffée d'oxygène. Maintenant c'est per tutta la vita avé le Roché Mazzeti !

À las vaginas, et toutes les déclinaisons qui en ont découlées. Je vous aime.

Lisa, je ne sais pas comment j'aurais fait sans toi. Merci d'avoir été la binôme si précieuse qui m'aura accompagnée tout au long de ces études, dans les bons comme dans les moins bons moments, dans la fête comme dans les révisions. Merci pour l'écoute, les encouragements, les voyages, la méridienne de ton canapé, les repas et surtout les rires.

Les Valric, Charlotte, Praxede, Coline, j'espère que je vous aurais dans ma vie jusqu'à voir tous les enfants de cette planète s'appeler par la condensation des prénoms de leurs parents. Merci pour les innombrables fous rires, les bêtises, et le soutien indéfectible.

Emma, Marie M., Mercure peut rétrograder autant qu'elle le souhaite, ça ne me fait plus peur tant que je vous ai dans ma vie. Merci pour toutes les masterclass, pour les études sur des sujets plus ou moins bancals, pour les conseils avisés et pour avoir maintenu ma santé mentale à flot quand ce n'était pas si évident. La vie nous a fait voyager de Caen à Dublin, et je ne doute pas qu'elle nous réserve encore de belles surprises.

Manon, ça fait 9 ans. De la PACES à la thèse, nous avons tantôt profité, tantôt survécu mais toujours ensemble. Merci, pour les gnocchis/cordons bleus, l'auberge, les footings, et tous ces souvenirs si précieux qui font que je me sens toujours à la maison avec toi (et merci à toi Tom, d'avoir si bien accepté de maintenir cet équilibre, et de m'avoir accueillie lors de mes nombreuses visites, avec ou sans glaçons autour de la tête). J'ai hâte de venir vous voir sous les cocotiers.

MC, cette thèse a été rédigée aussi rapidement grâce à toi. Non seulement dans la dernière ligne droite, mais aussi grâce à ta présence dans ma vie depuis la P2. Merci, d'avoir rigolé au tourniquet, de m'avoir battue pour la palette (oui ok), et de m'avoir défiée de rédiger cette thèse plus vite que toi. Tu es la meilleure pire amie qu'il soit.

Yasmine, merci. Pour les montages photos, le champagne au Bazar, la moto de Jean-Mi et j'en passe. Maintenant on va se suivre jusqu'à remplir nos maisons de bouquets Lego.

Léa, merci pour le soutien, les visites à Castres, l'aventure en van, ton accueil toujours impeccable, et ton sourire indélébile.

À Camille T. et Paul, dire que vous étiez simplement « mes copains de droit ». D'un fan club et d'une soirée de passation auront découlé deux de mes amitiés les plus précieuses. Mon kayou et le gros con en chef (mais moins maintenant). Merci pour votre présence et votre humour sans pareil, je crois que ma joie de vous retrouver ne faiblira jamais.

À Léa, Lucille, Emma, Chloé et James, merci pour cette année de master mémorable, je suis fière de vous compter parmi mes amis.

À Théo D., Adrien, Loïc, Ugo, Julien, ça n'a jamais été la combinaison la plus intelligente, mais heureuse toujours.

À Tristan et Gaëtan, merci d'avoir partagé avec moi un bout de votre bonhomie et de votre joie de vivre contagieuse.

À Noor, Merlin, Théo L., merci pour tous les moments partagés. Vous avez été des colocataires incroyables.

À tous les corporatistes, de France et de Navarre, côtoyés au local ou au national, merci. Pour votre fougue, votre créativité, votre implication, et surtout, pour la fête.

À tous ceux que je n'ai pas cités et que j'ai pu croiser pendant ces années de pharmacie, merci !

Table des matières

TABLE DES FIGURES	11
TABLE DES TABLEAUX	11
TABLE DES ANNEXES	12
TABLE DES ABREVIATIONS	13
INTRODUCTION	15
I. L'UPCYCLING DE DECHETS ET SOUS-PRODUITS DE FRUITS ET LEGUMES POUR UN USAGE COSMETIQUE : DEFINITIONS ET ENJEUX	18
I.1. Définition de l'upcycling et intérêt en cosmétique	18
I.2. L'upcycling de déchets et sous-produits de fruits et légumes	18
I.3. Les composés d'intérêt et leurs propriétés	22
I.3.1. Les métabolites primaires	23
I.3.2. Les métabolites secondaires	30
II. DU DECHET OU SOUS-PRODUIT DE FRUITS ET LEGUMES A L'EXTRAIT BRUT	37
II.1. La sélection de la matière première	38
II.2. Les techniques d'extraction	39
II.2.1. Les techniques d'extraction conventionnelles	39
II.2.2. Les techniques d'extraction assistées	42
II.2.3. L'utilisation de solvants alternatifs	50
II.2.4. Le choix de la technique d'extraction adaptée	53
II.3. Les techniques de séparation	56
II.3.1. La décantation	56
II.3.2. La centrifugation	56
II.3.3. La filtration	56
II.4. Les techniques de concentration	57
II.5. Les techniques de purification des extraits liquides	57
II.5.1. La chromatographie	57
II.5.2. La séparation liquide-liquide	58
II.6. Les techniques de séchage	59
II.6.1. La lyophilisation	59
II.6.2. L'atomisation	59
II.6.3. La zéodratation	60
III. DE L'EXTRAIT BRUT A L'ACTIF COSMETIQUE	62
III.1. La formulation de l'extrait brut en actif cosmétique	62

III.2. Les extraits obtenus par upcycling de déchets et sous-produits de fruits et légumes utilisés en tant qu'actifs cosmétiques.....	63
III.2.1. Les huiles essentielles	64
III.2.2. Les huiles grasses végétales	64
III.2.3. Les extraits.....	66
III.3. Règlementation.....	67
III.4. Objectivation.....	68
III.4.1. Les études <i>in vitro</i>	68
III.4.2. Les études <i>ex vivo</i>	68
III.4.3. Les études cliniques	69
III.4.4. Les tests consommateurs et l'évaluation sensorielle.....	70
III.5. Certification.....	71
IV. DISCUSSION ET PERSPECTIVES	73
VI. CONCLUSION.....	75
VII. BIBLIOGRAPHIE	77
VIII. ANNEXES.....	82

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Logos des différents types de recyclage	18
Figure 2 : Différents déchets de fruits et légumes avec un potentiel intérêt pour l'industrie cosmétique.....	20
Figure 3 : Représentation schématique des métabolites primaires et secondaires d'un végétal	22
Figure 4 : Acides aminés essentiels et non essentiels.....	24
Figure 5 : Classification simplifiée des glucides	26
Figure 6 : Classification simplifiée des polyphénols.....	32
Figure 7 : Structure du β -carotène et du lycopène	33
Figure 8 : Schéma récapitulatif des différentes étapes pour obtenir un actif cosmétique à partir d'un déchet ou sous-produit de fruits et légumes.....	37
Figure 9 : Schéma du dispositif d'un extracteur de type Soxhlet.....	40
Figure 10 : Schéma du dispositif d'hydro-distillation.....	41
Figure 11 : Les six principes de l'éco-extraction.....	43
Figure 12 : Mécanisme de l'extraction assistée par micro-ondes.....	44
Figure 13 : Représentation schématique de l'électroperméabilisation des membranes cellulaires.....	45
Figure 14 : Extraction assistée par ultrasons	46
Figure 15 : Principe d'un lyophilisateur.....	59
Figure 16 : Principe d'un atomiseur	60
Figure 17 : Principe d'un dispositif de zéodratation	61

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Tableau récapitulatif de la classification des terpénoïdes selon le nombre d'unités isopréniques	33
Tableau 2 : Exemples de composés bioactifs extraits de déchets ou sous-produits de fruits et légumes, et leurs propriétés cosmétiques	36
Tableau 3 : Exemples de composés extraits par extraction assistée par micro-ondes	44
Tableau 4 : Traitements enzymatiques sur les sous-produits de fruits et légumes pour la récupération des principaux composants bioactifs	50

Tableau 5 : Avantages, inconvénients et composés préférentiellement extraits par les différents procédés d'extraction végétale pour une utilisation cosmétique	55
Tableau 6 : Exemples d'huiles grasses végétales extraites à partir de déchets ou sous-produits alimentaires upcyclés	66

TABLE DES ANNEXES

Annexe 1 : Classification et structure des flavonoïdes	82
Annexe 2 : Exemples d'actifs cosmétiques upcyclés.....	86

TABLE DES ABREVIATIONS

GIEC = Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat

FAO = Food and Agriculture Organization for the United Nations = Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture

PNUE = Programme des Nations Unies pour l'Environnement

NMF = Natural Moisturizing Factors = Facteurs naturels d'hydratation

ARE = Antioxidant Response Element = Elément de réponse antioxydant

SFE = Supercritical Fluid Extraction = Extraction par fluide supercritique

PEF = Pulse Electric Field = Champ électrique pulsé

UAE = Ultrasound Assisted Extraction = Extraction assistée par ultrasons

MAE = Microwaved Assisted Extraction = Extraction assistée par micro-ondes

HE = Huile essentielle

HA = Hydrolat

EF = Eau florale

MASE = Microwave-Assisted Solvent Extraction = Extraction par solvant assistée par micro-ondes

MAD = Microwave-Assisted Distillation = Distillation assistée par micro-ondes

MHG = Microwave Hydrodiffusion and Gravity = Extraction par micro-ondes combinant l'hydrodiffusion et la gravité

DES = Deep Eutectic Solvents = Solvants eutectiques profonds

NaDES = Natural Deep Eutectic Solvents = Solvants eutectiques profonds naturels

EAAE = Enzyme-Assisted Aqueous Extraction = Extraction aqueuse assistée par enzymes

EACP = Enzyme-Assisted Cold Pressing = Pression à froid assistée par enzymes

CMC = Concentration Micellaire Critique

COV = Composés Organiques Volatils

REACH = Registration, Evaluation, Authorization and restriction of CHemicals

IL = Ionic liquids = Liquides ioniques

HBA = Hydrogen Bond Acceptor = Accepteur de liaison hydrogène

HBD = Hydrogen Bond Donor = Donneur de liaison hydrogène

CPG = Chromatographie en Phase Gazeuse

CCM = Chromatographie sur Couche Mince

CLHP = Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance

UVA = Rayons ultraviolets A

UVB = Rayons ultraviolets B

IR = Infrarouge

HEV = Haute Energie Visible (autrement dit lumière bleue)

FDS = Fiche de Données de Sécurité

AEVA-HE² = Capteur de numérisation 3D haute résolution et universel pour la mesure de la forme et du relief cutané sur le vivant

UFA = Upcycled Food Association

COSMOS = COSMetic Organic Standard

COSMOS O = COSMOS Organic

COSMOS N = COSMOS Natural

PPAI = Physically Processed Agro-Ingrédient = Agro-ingrédient physiquement transformé

CPAI = Chemically Processed Agro-Ingrédient = Agro-ingrédient chimiquement transformé

INTRODUCTION

Ce n'est un secret pour personne : la surconsommation des ressources, associée à la quantité de déchets produits, a un effet néfaste sur notre planète. Un tiers de la production de nourriture mondiale annuelle est gaspillée, ce qui représente environ 1,3 milliard de tonnes par an (1). Avec l'augmentation démographique et l'évolution des habitudes alimentaires, la production et la transformation des cultures horticoles, en particulier des fruits et légumes, ont augmenté de manière très significative pour répondre à la demande croissante. Ces aliments sont consommés crus, peu transformés ou transformés pour leurs nutriments et leurs composés bénéfiques pour la santé. Les pertes et gaspillages qui en découlent deviennent un sérieux problème nutritionnel, économique et environnemental. Ces déchets, considérés comme indésirables jusqu'à récemment, sont utilisés pour nourrir le bétail, brûlés ou envoyés dans des décharges où ils dégagent du méthane, un gaz à effet de serre possédant un pouvoir de réchauffement plus de 80 fois supérieur à celui du dioxyde de carbone sur une période de 20 ans selon le sixième rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) (2).

Pour lutter contre ce fléau, une tendance a émergé dans les années 1990, portée par la sensibilité croissante des consommateurs aux questions environnementales : l'upcycling, traduit en français par surcyclage. Intégré au mouvement « zéro déchet » basé sur le concept d'économie circulaire, l'upcycling vise à redéfinir le cycle de vie des ressources. L'idée est de valoriser les déchets et sous-produits de transformation de l'ensemble des chaînes de production, qu'ils soient d'origine agricole ou industrielle, pour les transformer en produits de valeur supérieure. Aujourd'hui, plus que jamais, ce mouvement prend de l'ampleur. Des entreprises de toutes tailles et de toutes formes s'efforcent d'éliminer les déchets de leur chaîne d'approvisionnement, tout en la raccourcissant, au profit de sources régionales et locales afin de réduire leur impact environnemental.

Parmi tous les déchets produits, les déchets et sous-produits de fruits et légumes se sont révélés particulièrement précieux. Contenant naturellement de fortes concentrations en composés actifs, et accessibles en grosses quantités à un prix peu élevé, ils représentent une opportunité pour les industries pharmaceutique, nutraceutique ou encore cosmétique. Dans le domaine cosmétique, ces déchets vont pouvoir être récupérés par les fournisseurs de

matières premières et transformés pour être utilisés en tant qu'ingrédients actifs dans les formules.

Au-delà des aspects écologique et économique, les entreprises cosmétiques sont poussées par l'exigence des consommateurs, qui s'inscrit dans un contexte de modifications des réflexes de consommation au profit d'une économie plus durable. En effet, selon une étude du Personal Care Products Council, 68% des consommateurs pensent que la durabilité des produits est importante lors d'un achat, tandis que 66 % sont prêts à dépenser plus pour des produits déclarant un impact environnemental et social positif (3). Ils demandent une plus grande transparence sur leurs achats de produits cosmétiques, c'est-à-dire davantage d'informations sur les ingrédients utilisés dans les formulations, non seulement concernant leur fonction et leur sécurité, mais aussi sur leur origine et leur méthode de production. Ils attendent des marques qu'elles aillent beaucoup plus loin, qu'elles défendent des valeurs éthiques, écologiques et engagées dans une démarche d'optimisation des ressources. Les marques de beauté doivent prouver que leur existence a une raison d'être, qui contribue d'une manière ou d'une autre à l'environnement ou à la société. Justifier leur engagement devient un moteur d'adaptation des marques aux attentes émergentes.

Les légumes et les fruits déclassés (c'est à dire impropre à la consommation de par leur apparence ou leur stade de maturité), les noyaux, les graines, les racines ou la pulpe, le marc de café et les tourteaux (résidus solides provenant de l'extraction de l'huile des fruits oléagineux) vont être valorisés et donner naissance à des actifs cosmétiques efficaces. Les déchets ne sont plus considérés comme tels, mais comme des ressources précieuses valorisables. En les exploitant, ces matériaux ou sous-produits deviennent une source attrayante en composés bioactifs, à portée de main.

L'opportunité représentée par l'upcycling semble s'imposer comme une évidence, mais elle représente également un grand défi technologique. Au-delà du sourcing de la matière première, il faut identifier et utiliser les techniques les plus appropriées pour extraire les composés actifs de ces déchets et sous-produits. De nombreux efforts sont déployés pour fournir des méthodes hautement sensibles, efficaces et respectueuses de l'environnement, selon les concepts de la chimie verte et du développement durable. Et ce n'est pas le seul défi. Une fois extraits, les composés actifs doivent pouvoir être formulés, et intégrés à des produits cosmétiques, après objectivation de leur efficacité.

Comment l'upcycling de déchets et sous-produits de fruits et légumes permet la création d'actifs dans le domaine cosmétique ? Pour répondre à cette question, nous nous pencherons sur les spécificités de l'upcycling de déchets et sous-produits de fruits et légumes pour un développement cosmétique (I), puis nous étudierons les procédés permettant de transformer les déchets et sous-produits de fruits et légumes en extrait brut (II) avant de terminer sur les moyens de formuler cet extrait brut en actif cosmétique pour que son efficacité puisse être objectivée avant commercialisation (III).

I. L'upcycling de déchets et sous-produits de fruits et légumes pour un usage cosmétique : définitions et enjeux

I.1. Définition de l'upcycling et intérêt en cosmétique

C'est Reiner Pilz, ingénieur reconverti dans l'architecture d'intérieur, qui utilise le terme d'upcycling pour la première fois en 1994. Traduit en français par surcyclage, il est opposé au recyclage traditionnel (recycling) et au décyclage (downcycling). Là où le recyclage traditionnel transforme des produits et des déchets en produits similaires ou équivalents, ou en produits de moindre valeur ou qualité pour le downcycling, l'upcycling va quant à lui permettre de réutiliser des déchets de manière à créer des produits de qualité ou de valeur supérieure à l'original (Figure 1).



Figure 1 : Logos des différents types de recyclage

Cette pratique, née à l'origine dans les pays en voie de développement, se répand dans les économies occidentales à partir des années 2000. Elle est dans un premier temps utilisée dans le secteur de la mode et du design, et gagne rapidement les domaines pharmaceutique, nutraceutique ou encore cosmétique.

En cosmétologie, l'upcycling va permettre la création de matières premières ou de packagings. Les déchets et les sous-produits de l'industrie agroalimentaire regorgeant de composés actifs, ils deviennent une source précieuse pour la création de matières premières naturelles.

I.2. L'upcycling de déchets et sous-produits de fruits et légumes

L'essor de l'upcycling, initié par la mise en place du Protocole de Nagoya, s'accélère avec la crise de la Covid-19. La demande de transparence et de naturalité par les consommateurs s'amplifie, et la collecte et la transformation des matières premières végétales sont affectées par les mesures d'urgence introduites par les gouvernements. Les acheteurs subissent une hausse des coûts de transport et des retards liés aux mesures de quarantaine. Les opérateurs sont amenés à envisager des sources d'approvisionnement régionales, voire locales, plus sûres, tout en se tournant vers le concept d'économie circulaire. Les déchets et sous-

produits de fruits et légumes sont retenus comme source de composés valorisables par les industries.

L'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) définit les pertes alimentaires comme "la diminution de la masse alimentaire comestible tout au long de la partie de la chaîne d'approvisionnement qui conduit spécifiquement à des aliments comestibles pour la consommation humaine" (1). Le gaspillage alimentaire, quant à lui, est réalisé par les ménages, les services alimentaires et les détaillants. La FAO estime qu'au moins 14% des aliments produits dans le monde sont perdus avant même d'arriver sur le marché (4) tandis que le dernier rapport du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) estime que 17% de la production alimentaire est gaspillée. Près d'un tiers de la nourriture produite dans le monde (estimée à 1,3 milliards de tonnes métriques) est donc perdue et gaspillée chaque année (5) et les pertes et le gaspillage de produits horticoles sont les plus élevées parmi tous les types d'aliments, atteignant jusqu'à 60% (6). En effet, l'horticulture représente environ 38 % de la production agricole mondiale, dont 65% est représentée par les fruits et légumes. Les conséquences économiques directes des pertes et du gaspillage alimentaire sont de l'ordre de 750 milliards de dollars par an dans le monde.

Pour l'industrie horticole, les pertes de fruits et légumes représentent non seulement un gaspillage de denrées alimentaires, mais aussi, indirectement, un gaspillage de ressources essentielles telles que la terre, l'eau, les engrais, les produits chimiques, l'énergie et la main-d'œuvre. Le volume total d'eau utilisé chaque année pour produire de la nourriture perdue ou gaspillée s'élève à 250 km³, soit environ 6% des prélèvements d'eau mondiaux. 1,4 milliards d'hectares de terres, soit 30% des superficies agricoles du monde, servent annuellement à produire de la nourriture perdue ou gaspillée.

Ces immenses quantités de produits alimentaires perdus et gaspillés contribuent également à des problèmes environnementaux car ils se décomposent dans des décharges et émettent des gaz à effet de serre nocifs. L'empreinte carbone des pertes et du gaspillage alimentaire est estimée à 3,3 gigatonnes tonnes d'équivalent CO₂ (7).

Les déchets horticoles tels que les fruits et légumes « moches » peuvent être utilisés pour extraire et isoler des composés bioactifs potentiels pouvant être utilisés dans les industries alimentaire, pharmaceutique, nutraceutique et cosmétique. Par conséquent, bien qu'une partie des déchets puisse être considérée comme inévitable, l'utilisation appropriée de la

partie restante des déchets issus des fruits et légumes constitue une initiative de développement durable pour atténuer les problèmes environnementaux en optimisant l'utilisation des ressources tout en améliorant la santé humaine grâce à des aliments enrichis en substances bénéfiques pour la santé. Les sources couramment utilisées incluent les feuilles, les tiges, les racines ou la pulpe.

Parmi les déchets de fruits et légumes valorisés par upcycling pour un usage cosmétique peuvent être cités l'olive, la tomate, les *citrus*, le raisin, le café ou encore la carotte, la citrouille, l'ail ou les différents poivrons (Figure 2).

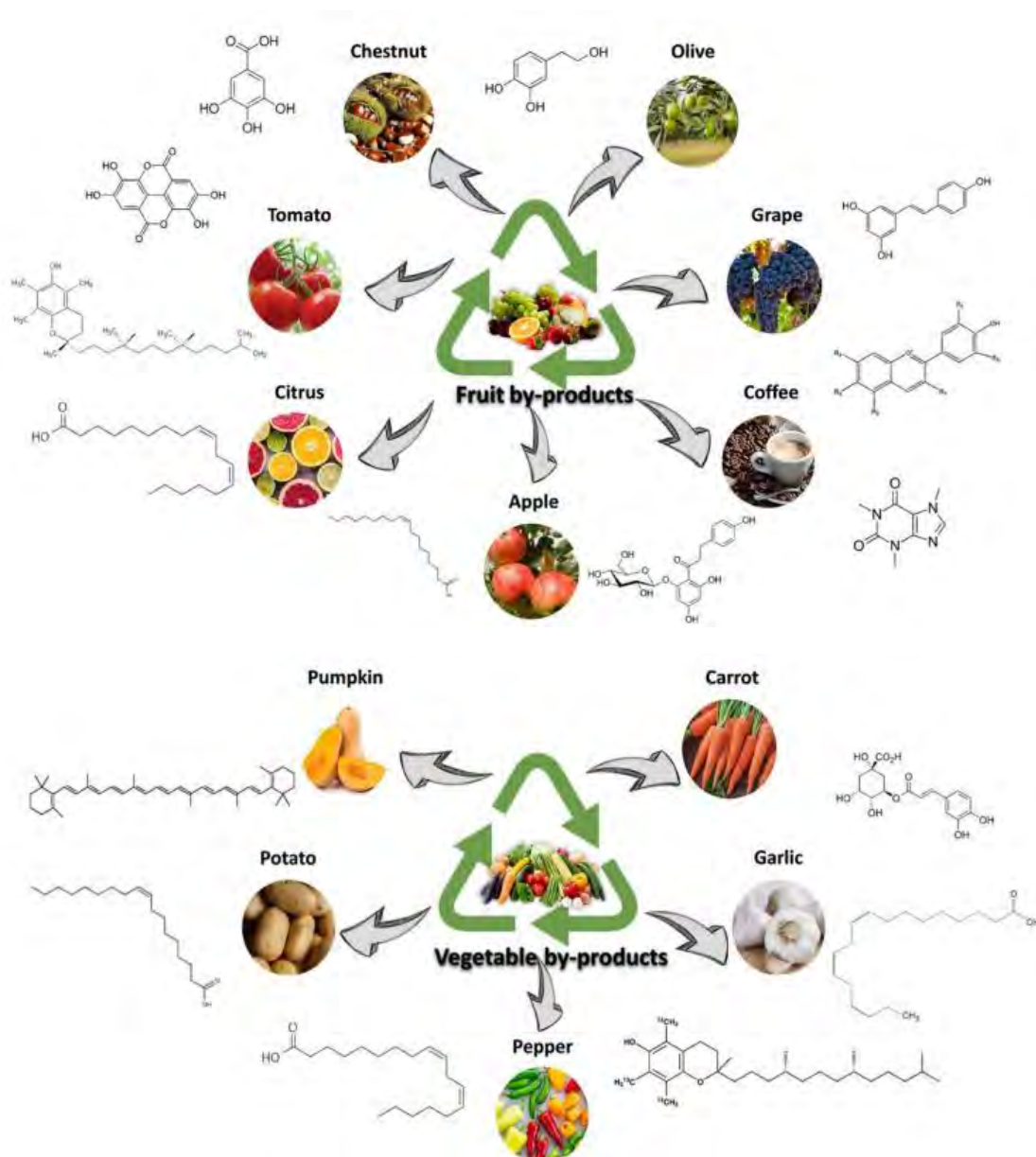


Figure 2 : Différents déchets de fruits et légumes avec un potentiel intérêt pour l'industrie cosmétique (8)

Outre les déchets générés avant transformation car représentant des aliments impropres à la consommation humaine, de nombreuses pertes sont créées au cours des opérations de transformation et de production.

Ces opérations génèrent des matières secondaires, appelées déchets, sous-produits ou coproduits selon leur statut réglementaire ou le vocabulaire employé par les filières :

- Selon le Code de l'Environnement (art. L541-1), un déchet est défini comme « tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon » (9)
- Un sous-produit va être défini comme une « substance ou objet résultant d'un processus de production et qui n'est pas le produit final que ce processus vise à produire, mais dont l'utilisation ultérieure et directe est certaine. La valorisation est partielle, spécifique ou locale. Quand elle existe, la valorisation économique reste de faible valeur ajoutée, soumise aux aléas économiques, et ne permet souvent l'intervention que d'un unique opérateur intermédiaire ».
- Le terme coproduit n'est pas défini par la réglementation en tant que tel entraînant parfois l'assimilation des coproduits à des déchets. Cependant, certains textes précisent qu'un coproduit est une substance ou produit résultant d'un processus de production qui n'est ni un produit, ni un résidu, ni un déchet, dont la valorisation économique est totale et qui dispose d'un marché adossé à une cotation.

Le statut de coproduit, sous-produit ou déchet n'est jamais définitif, il peut évoluer dans le temps selon le contexte économique et socio-environnemental, ou encore du niveau de gestion du producteur envers cette matière. Pour simplifier, nous parlerons ici de déchets pour les pertes agricoles, et de sous-produits lorsqu'ils résultent d'opérations de transformation.

La production de jus à partir de fruits et légumes produit environ 5,5 millions de tonnes de sous-produits, y compris le marc. Les industries de transformation du raisin et du vin génèrent environ 5 à 9 millions de tonnes de sous-produits solides par an dans le monde, ce qui représente 20 à 30 % des matières transformées (10). Les industries de la mise en conserve et de la congélation des fruits et légumes génèrent environ 6 millions de tonnes de sous-produits solides par an, composés de 20 à 30% de feuilles, de tiges et de pédoncules (11).

Les sous-produits de fruits et légumes sont principalement composés de graines, de peaux, d'écorces, de tourteaux et de marcs, qui sont sources de composés bioactifs précieux, tels que des caroténoïdes, des polyphénols, des fibres alimentaires, des vitamines, des enzymes et des huiles grasses et essentielles, entre autres (11).

Fort de ces constats, l'industrie cosmétique a saisi l'opportunité d'utiliser ces matières premières à portée de main, et a investi dans la recherche pour optimiser leur valorisation en actifs cosmétiques, en commençant par de la documentation sur les composés d'intérêt présents dans les déchets et sous-produits de fruits et légumes, et leurs propriétés.

1.3. Les composés d'intérêt et leurs propriétés

Les végétaux, riches en composés actifs, sont les principales matières premières utilisées pour obtenir des actifs cosmétiques naturels. Toutes les plantes sont constituées de différents composés chimiques parmi lesquels on distingue les métabolites primaires, participant à la croissance et au développement des plantes (vitamines, glucides, acides aminés, lipides et minéraux) et les métabolites secondaires, sécrétés par la plante pour assurer, entre autres, sa survie face aux conditions environnementales (Figure 3). Ces métabolites secondaires sont impliqués dans de nombreuses interactions avec des enzymes, récepteurs et canaux ioniques. Ils présentent donc souvent des propriétés biologiques intéressantes, potentiellement valorisables (12).

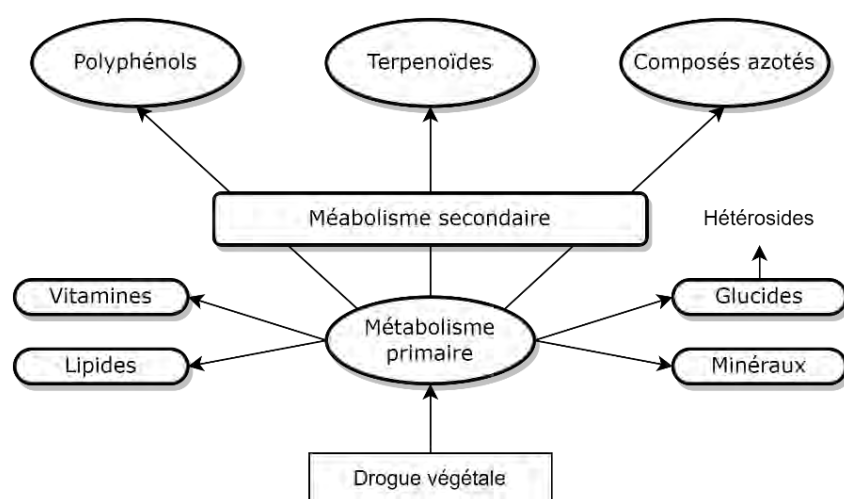


Figure 3 : Représentation schématique des métabolites primaires et secondaires d'un végétal

Ces différents métabolites sont présents dans les déchets et sous-produits de fruits et légumes. Ils varient en termes de polarité, de solubilité, de poids moléculaire, de biodisponibilité et de voies métaboliques (12). Ces résidus, puisqu'ils contiennent des quantités de composés bioactifs parfois supérieures à la teneur présente dans les parties utilisées pour le produit principal, peuvent être efficacement utilisés pour valoriser ces sous-produits. Les composés présents ayant la plus grande valeur ajoutée en cosmétique sont les polyphénols car possédant une activité antioxydante forte (13).

Dans cette partie seront détaillés les différents métabolites primaires et secondaires retrouvés dans les déchets et sous-produits de fruits et légumes d'intérêt cosmétique, et leurs propriétés.

I.3.1. Les métabolites primaires

Un métabolite primaire est un type de métabolite directement impliqué dans la croissance, le développement et la reproduction normale d'un organisme ou d'une cellule. Ce composé a généralement une fonction physiologique dans cet organisme, c'est-à-dire une fonction intrinsèque. Dans cette famille nous allons retrouver les acides aminés, source primaire de construction des peptides et protéines, les composés glucidiques et lipidiques, sources d'énergie et les minéraux, éléments nutritifs également impliqués dans le fonctionnement des enzymes nécessaires à la transformation des métabolites primaires en métabolites secondaires.

1.3.1.1. Les acides aminés, les peptides et les protéines

Les acides aminés sont l'élément de base des peptides et des protéines. Liés entre eux par des liaisons peptidiques, ils forment des chaînes polypeptidiques. En général, on parle de protéine lorsque la chaîne contient au moins 20 acides aminés, et de peptide pour des assemblages de plus petite taille.

1.3.1.1.1. Les acides aminés

Plus de 500 acides aminés ont été identifiés dans la nature, mais seulement 20 d'entre eux constituent les protéines présentes dans le corps humain. Ils peuvent être séparés en deux catégories (Figure 4) :

- Les acides aminés essentiels, au nombre de 9, ne pouvant être synthétisés *de novo* par l'organisme et devant être apportés par l'alimentation ;
- Les acides aminés non essentiels, au nombre de 11, naturellement produits par le corps humain.

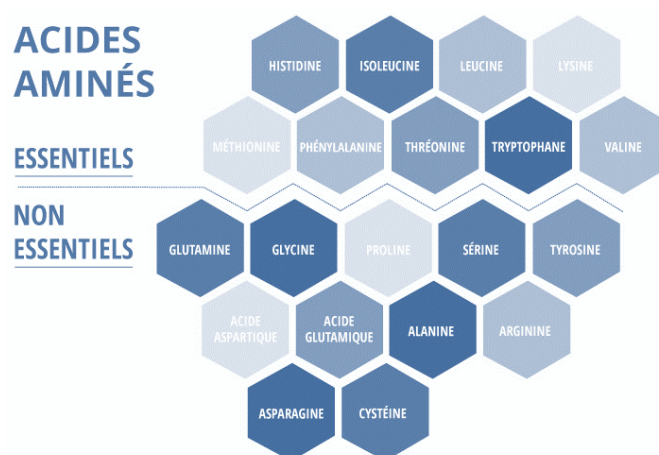


Figure 4 : Acides aminés essentiels et non essentiels (Laboratoire Lescuyer)

En favorisant la synthèse du collagène, les acides aminés aident à maintenir la peau tonique, élastique et ferme. Au niveau de la peau, ils réduisent également l'inflammation, fournissent une protection antioxydante, réparent et minimisent les signes de l'âge, hydratent et repulpent.

Nécessaires à la synthèse de la kératine, protéine essentielle pour les cheveux et les ongles, ils stimulent leur croissance et participent à leur renforcement. Composants majeurs des facteurs d'hydratation naturels (NMF), ils vont jouer un rôle important dans la régulation de l'hydratation de la peau et de son pH (14).

1.3.1.1.2. Les peptides

Les peptides sont des polymères courts composés d'un enchainement de moins de 10 acides aminés. Avec des variations dans la séquence d'acides aminés, et l'existence de dérivés de ces acides, la gamme de peptides exploitable est illimitée.

Si les peptides sont autant prisés en cosmétique c'est qu'ils ont une activité cellulaire puissante. Ils stimulent notamment la synthèse de collagène dans les fibroblastes avec une action directe sur le relâchement cutané et les rides (15).

1.3.1.1.3. Les protéines

Les protéines sont des macromolécules biologiques présentes dans toutes les cellules vivantes. Ce sont des polymères, formés d'une ou plusieurs chaînes polypeptidiques.

Les protéines végétales hydrolysées (fragmentées) sont utilisées comme actifs cosmétiques pour leurs bienfaits. Elles aident au maintien de l'hydratation de la peau et possèdent également un effet conditionneur capillaire. Elles seront retrouvées dans les germes de blé, les résidus de riz ou encore les résidus de peaux de poisson (collagène). Elles ne sont pas retrouvées dans des actifs cosmétiques upcyclés à partir de déchets et sous-produits de fruits et légumes.

1.3.1.2. Les glucides

Les glucides forment 1 à 2% de la masse cellulaire. Ils représentent une source d'énergie pour la plante, un élément de base de l'ADN et l'ARN ainsi que de la paroi cellulaire des végétaux. En fonction de leur degré de polymérisation (Figure 5), les glucides sont classés en oses (un sucre), et en osides (plus de 2 oses) (16).

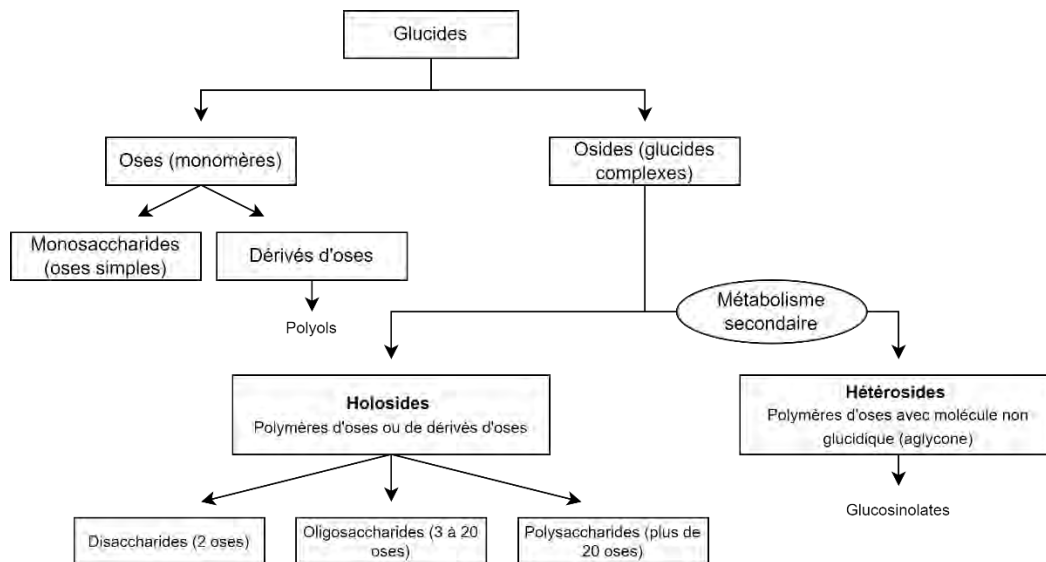


Figure 5 : Classification simplifiée des glucides

En cosmétique, les polysaccharides sont les composés glucidiques les plus utilisés. Extraits de végétaux puis transformés en actifs, ils permettent d'obtenir des effets hydratants, apaisants ou anti-inflammatoires. Ils possèdent des récepteurs spécifiques propres situés à la surface des kératinocytes, des mélanocytes et des fibroblastes permettant aux cellules de communiquer entre elles. En vieillissant, les échanges cellulaires se font plus difficiles, ce qui provoque l'apparition des rides, une perte de fermeté et de l'éclat du teint. Intégrés à un produit cosmétique, ils vont permettre de ralentir le vieillissement cellulaire en réactivant les processus d'échange dans l'épiderme, le derme et la jonction dermo-épidermique. Grâce à leur haut poids moléculaire et leur effet filmogène, ils apportent un effet tenseur instantané à la surface de la peau (17). Les alginates, issus d'algues, ou la pectine, issue de graines de déchets et sous-produits alimentaires upcyclés, sont des exemples de polysaccharides valorisés pour un usage cosmétique.

Les polyols sont également des dérivés glucidiques utilisés en cosmétique pour leurs propriétés hydratantes et émoullientes, du fait de leur hygroscopie importante (18). Le glycérol, le sorbitol, le xylitol et l'érythritol sont des exemples de polyols exploités en tant qu'actifs cosmétiques. Les polyols, notamment le propylène glycol, peuvent également être utilisés comme solvants de formulation pour un extrait végétal sous forme pâteuse.

Les glucosinolates, ou hétérosides soufrés, sont des métabolites secondaires retrouvés dans des plantes de l'ordre des Brassicales, en particulier dans la famille des Brassicaceae autrement appelée crucifères, contenant des espèces alimentaires comme le chou et le radis.

Ils agissent comme moyen de défense contre les ravageurs. La saveur amère ou piquante de nombreux aliments de cette famille est due à leurs produits de dégradation enzymatique appelés isothiocyanates. Les glucosinolates permettent d'activer les mécanismes anti-oxydants cellulaires naturels, essentiels à la réparation de la peau, en raison de leur capacité à réduire l'inflammation et à corriger les dommages visibles. Le sulforaphane (un isothiocyanate), présent dans le brocoli, est l'exemple le plus connu ayant une application en cosmétique. Ce composé induit un processus de détoxification naturelle de la peau en activant des enzymes anti-oxydantes, par le biais de facteurs nucléaires se liant à l'ARE (Antioxidant Response Element), séquence d'ADN spécifique activée par divers composés oxydants.

1.3.1.3. Les lipides

En cosmétique, les actifs lipidiques se concentrent autour de 3 types d'acides gras : les acides saturés, mono-insaturés et poly-insaturés.

Les acides gras saturés ont une forme linéaire, ils sont généralement solides à température ambiante comme le beurre de karité. Dans cette catégorie sont retrouvés les acide palmitique (protecteur car occlusif), laurique (antibactérien), myristique (fonctionne comme une barrière légère) et stéarique (propriétés proches de celles de l'acide palmitique).

Les acides insaturés sont généralement liquides à température ambiante et se retrouvent principalement dans les huiles végétales (16). Les acides gras monoinsaturés vont être représentés par les acide oléique, ricinoléique (réparateur, maintient élasticité, souplesse et hydratation) et l'acide palmitoléique (réparateur) entre autres. Les acides gras poly-insaturés, quant à eux, comprennent les acides linoléique, gamma-linolénique (nutritifs, anti-inflammatoires et réparateurs) et l'acide alpha-linolénique (protecteur et nourrissant).

Les matières grasses issues des végétaux sont surtout présentes dans les fruits et les graines. Leur concentration dans les racines, les tiges, les branches et les feuilles n'est pas suffisante pour être utilisée à des fins commerciales.

1.3.1.4. Les vitamines

Comme nous, les plantes ont besoin de vitamines. Même si elles ne sont pas essentielles à la croissance des plantes, elles sont utilisées afin d'améliorer leurs fonctions métaboliques. Les vitamines A, E, B3, B5 et C sont retrouvées majoritairement dans la composition d'actifs cosmétiques upcyclés à partir de déchets et sous-produits de fruits et légumes.

Ces dernières sont classées en deux catégories selon leur solubilité : les vitamines liposolubles (A et E) et les vitamines hydrosolubles (B3, B5 et C).

1.3.1.4.1. Les vitamines liposolubles

1.3.1.4.1.1. La vitamine A ou rétinol

Plusieurs formes de vitamine A sont utilisées en cosmétique, notamment le rétinol, les esters de rétinyle et le rétinaldéhyde. Ils sont regroupés sous l'appellation rétinoïdes. Grâce à des réactions enzymatiques endogènes, ceux-ci sont tous finalement convertis en acide trans-rétinoïque, qui est la forme fonctionnelle de la vitamine A dans la peau (19). Chez les végétaux, la vitamine A est présente sous forme de précurseurs ou pro-vitamine A : les caroténoïdes, métabolites secondaires (20). Les rétinoïdes, en interagissant avec des récepteurs nucléaires protéiques, vont induire de nombreux changements d'expression génique. Ils vont ainsi diminuer l'apparence des rides et des ridules, améliorer la rugosité de la peau et son apparence, ainsi que diminuer les tâches d'hyperpigmentation. Cette vitamine et ses dérivés vont venir favoriser le renouvellement cellulaire et réguler la kératinisation.

1.3.1.4.1.2. La vitamine E ou α -tocophérol

Outre les formes de vitamine E les plus couramment utilisées, en particulier le tocophérol et l'acétate de tocophéryle, plusieurs autres esters, par exemple le succinate, le nicotinate, le linoléate et le phosphate, sont utilisés dans le domaine cosmétique. Le tocophérol naturel possède également plusieurs isomères (alpha, bêta, gamma et delta) qui diffèrent par leurs chaînes latérales et possèdent des effets différents.

Les radicaux oxygénés étant impliqués dans de nombreuses atteintes dermatologiques, aiguës et chroniques, la vitamine E a le potentiel de prévenir et améliorer les problèmes de peau causés par ces radicaux, en particulier suite à l'exposition aux UV, comme les coups de soleil, le photovieillissement de la peau, et l'hyperpigmentation (19).

I.3.1.4.2. Les vitamines hydrosolubles

I.3.1.4.2.1. La vitamine B3

Les principales formes de vitamine B3 utilisées dans les produits cosmétiques sont le niacinamide (nicotinamide), l'acide nicotinique et les esters de nicotinate, tels que le nicotinate de tocophéryle, le nicotinate de myristoyle et le nicotinate de benzyle. Elles vont permettre d'améliorer la barrière cutanée, de réduire la taille des pores, et de diminuer les rougeurs et les taches d'hyperpigmentation (19).

I.3.1.4.2.2. La vitamine B5 ou acide pantothénique

Infusée dans les formules apaisantes et cicatrisantes dédiées aux peaux les plus sensibles, elle favorise également la prolifération des fibroblastes et la ré-épithélialisation épidermique *in vitro*. Etant hygroscopique, elle améliore l'hydratation des couches superficielles de la peau, en réduisant la perte insensible en eau (19).

I.3.1.4.2.3. La vitamine C ou acide L-ascorbique

Il existe de nombreuses formes de cette vitamine. Certaines couramment utilisées en cosmétique sont l'acide ascorbique, le phosphate d'ascorbyle, le palmitate d'ascorbyle et le glucoside d'ascorbyle. Cette vitamine possède un pouvoir dépigmentant en raison de son activité anti-oxydante et son effet inhibiteur de tyrosinase. Elle est également anti-inflammatoire, augmente la synthèse de collagène et réduit l'apparence des rides (19).

1.3.1.5. Les minéraux

Les minéraux sont des éléments nutritifs qui ne sont pas synthétisés par la plante mais sont indispensables à ses différentes fonctions physiologiques telles que sa croissance, son développement et sa reproduction. Ces éléments vont être répartis en deux catégories : les macronutriments et les micronutriments. Les macronutriments comme le calcium et le magnésium sont requis en grande quantité par la plante. Les micronutriments, aussi appelés oligo-éléments, en revanche, sont des éléments requis en plus petites quantités. Certains d'entre eux comme le cuivre, le zinc, le sélénium, le manganèse ou le silicium sont particulièrement impliqués dans les processus biologiques cutanés.

En dynamisant les processus naturels cutanés, ces molécules vont permettre à la peau de :

- maintenir son élasticité, en favorisant le métabolisme et la synthèse de protéines structurales de la peau (collagène, élastine, acide hyaluronique, filaggrine, kératine), tout en maintenant un bon niveau d'hydratation en participant à la composition des NMF ;
- lutter contre l'inflammation et les dommages oxydatifs ;
- entretenir le système immunitaire, en travaillant en synergie avec les cellules immunitaires dermiques (les cellules de Langherans et cellules T), première ligne contre les infections microbiennes, les dommages de l'ADN et les maladies cutanées ;
- maintenir l'équilibre acido-basique cutané.

Ces minéraux seront donc utilisés dans des soins apaisant, anti-âge ou simplement hydratants.

1.3.2. Les métabolites secondaires

1.3.2.1. Définition et classification

Les métabolites secondaires ne participent pas directement aux processus vitaux de la cellule, mais assurent néanmoins des fonctions écologiques importantes. Plusieurs types de composés bioactifs peuvent être trouvés dans les résidus de fruits, tels que les polyphénols et les caroténoïdes (16). Ces composés peuvent agir comme agents protecteurs des plantes contre les rayons UV (flavonols), comme agents dissuasifs contre les herbivores

(glucosinolates), ou comme attractifs pour la pollinisation (anthocyanines), entre autres propriétés et fonctions au sein du végétal (13).

De nombreux métabolites secondaires sont donc concentrés dans les parties extérieures (feuilles, peaux), les moins appétentes, des fruits et légumes et sont donc présents en concentrations élevées dans les sous-produits de transformation (21). Pour cause, ce sont les parties extérieures de la plante qui sont les plus vulnérables vis-à-vis des prédateurs, qui subissent les rayons UV et portent les organes reproducteurs dans les fleurs (22).

La classification de ces molécules bioactives peut se faire d'un point de vue clinique, pharmacologique ou botanique mais, certains composés chimiquement apparentés pouvant induire des résultats cliniques différents, il est préférable de les différencier selon des classes chimiques et des voies biochimiques. Selon Taiz *et al.* (23), les bioactifs d'origine végétale sont classées en trois catégories :

- Les composés phénoliques ou polyphénols (environ 8 000 composés) produits par la voie de l'acide malonique et de l'acide shikimique ;
- Les terpènes et terpénoïdes (environ 25 000 composés) produits par les voies de l'acide mévalonique et du méthylérythritol phosphate (non mévalonique) ;
- Les composés azotés (environ 12 000 composés) produits par la voie de l'acide shikimique.

Les métabolites secondaires sont des composés organiques existant en très grand nombre, d'une variété structurale extraordinaire et marquent l'identité d'une espèce, famille ou genre.

1.3.2.2. Les polyphénols

Parmi tous les composés bioactifs pouvant être obtenus à partir de sous-produits et déchets de fruits et légumes, ces dernières années, les composés phénoliques ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leurs bienfaits pour la santé. Les composés phénoliques sont une grande classe de métabolites végétaux secondaires qui sont des dérivés du pentose phosphate, du shikimate et de la voie phénylpropanoïde. D'un point de vue chimique, les composés phénoliques présentent une large gamme de structures allant de molécules phénoliques assez simples à des composés hautement polymérisés. Ils possèdent un cycle aromatique et un cycle benzénique avec un ou plusieurs groupements hydroxyle (Annexe 1). Malgré cette large gamme de structures chimiques, cette classe de composés est souvent

appelée polyphénols. Afin de faciliter leur classification, il est possible de diviser les polyphénols en deux grands types, les flavonoïdes et les non-flavonoïdes (Figure 6). Les flavonoïdes sont construits autour d'un squelette carboné C6-C3-C6. Les non-flavonoïdes comprennent les acides phénoliques, par exemple les acides gallique et férulique, les acides cinnamiques, les stilbènes comme le resvératrol, et les lignanes (24).

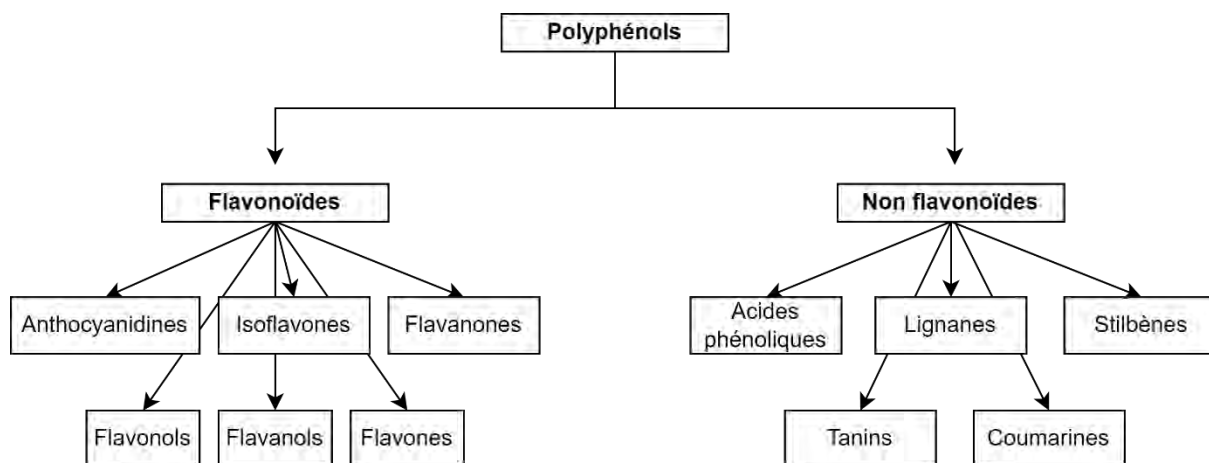


Figure 6 : Classification simplifiée des polyphénols

Plusieurs études ont rapporté qu'une alimentation riche en ces composés bioactifs est corrélée à la prévention des maladies dégénératives et cardiovasculaires. Les composés phénoliques présentent un large éventail de propriétés physiologiques telles qu'une activité antioxydante, anticancérigène, antimutagène, antiallergène et antiviellissement (25). Dans le domaine cosmétique, leurs propriétés anti-oxydantes vont être valorisées dans des soins anti-âge ou encore anti-pollution.

1.3.2.3. Les terpénoïdes

Les terpénoïdes, aussi appelés isoprénoïdes, représentent une classe large et diverse de composés organiques formés d'une répétition d'unités isoprènes (26).

De nos jours, plus de 20 000 terpènes sont répertoriés, tous végétaux confondus. Leur classification se fait selon le nombre d'unités isopréniques composant les molécules (Tableau 1). Certains (les mono- et sesquiterpènes) sont responsables de l'odeur et de l'arôme des

plantes dont ils sont issus. Les arômes sont issus de molécules volatiles qui parviennent par la bouche jusqu'au nerf olfactif situé dans le haut de la cavité nasale. Les odeurs sont elles aussi issues de molécules volatiles mais nous parviennent directement par le nez. Certains tétraterpènes (les caroténoïdes) sont responsables de la couleur des fleurs ou des fruits.

Appellation	Nombre d'unités isopréniques	Nombre de carbones	Exemples
Monoterpènes	2	C ₁₀	Eucalyptol
Sesquiterpènes	3	C ₁₅	Curcumène
Diterpènes	4	C ₂₀	Caffeol
Sesterpènes	5	C ₂₅	/
Triterpènes	6	C ₃₀ H	Saponines
Tétraterpènes	8	C ₄₀	Caroténoïdes
Polyterpènes	> 8	/	Caoutchouc

Tableau 1 : Tableau récapitulatif de la classification des terpénoïdes selon le nombre d'unités isopréniques

Les terpénoïdes d'intérêt cosmétique retrouvés dans les déchets et sous-produits de fruits et légumes sont représentés par les caroténoïdes (tétraterpènes) et les phytostérols (dérivés de triterpénoïdes).

1.3.2.3.1. Les caroténoïdes

Les caroténoïdes sont des pigments liposolubles, biosynthétisés et localisés dans les chloroplastes et les chromoplastes des plantes. Les caroténoïdes partagent une structure de base similaire, composée de huit unités d'isoprène et caractérisée par une série de doubles liaisons conjuguées. Il existe deux types de caroténoïdes qui ne diffèrent que par leur teneur en oxygène : les xanthophylles et les carotènes (27).

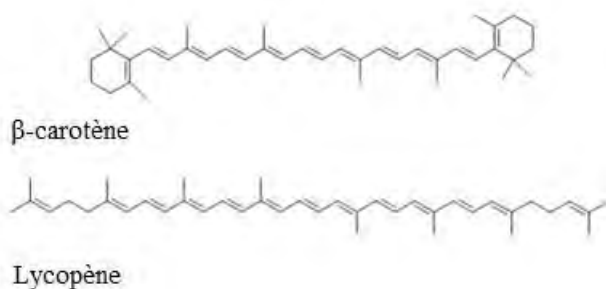


Figure 7 : Structure du β-carotène et du lycopène

La lutéine, qui se trouve généralement dans les légumes à feuilles vert foncé, est l'une des xanthophylles les plus courantes. Concernant les carotènes, les carottes orange, la patate douce orange, les nectarines et les mangues sont les sources alimentaires les plus connues de β -carotène, pro-vitamine A, tandis que la pastèque, les tomates, le pamplemousse rose et la papaye rouge sont parmi les plus grandes sources de lycopène (Figure 7). Ce sont des anti-oxydants puissants, utilisés en cosmétique pour lutter contre le stress oxydatif et protéger la peau des radicaux libres.

1.3.2.3.2. Les phytostérols

Les phytostérols sont des lipides végétaux dérivés de triterpénoïdes possédant une structure proche du cholestérol. Ils participent activement au maintien de la structure et de la fonction de la membrane cellulaire et régularisent les mécanismes de l'inflammation (28). En tant qu'actifs cosmétiques, ils possèdent une activité anti-inflammatoire et améliorent la fonction barrière de la peau.

Tous ces composés d'intérêt présents dans les déchets et sous-produits de fruits et légumes sont précieux, et peuvent être valorisés pour un usage cosmétique en tant qu'actifs. Le tableau 2 présente des exemples de composés bioactifs extraits de déchets ou sous-produits de fruits et légumes, et leurs propriétés cosmétiques

Source	Déchets ou sous-produits	Composés bioactifs	Propriétés cosmétiques
Fruits			
Olive	Grignons	Polyphénols Oleuropéine Hydroxytyrosol Tyrosol	Anti-microbien Anti-oxydant Hydratant sur peau et cheveux Régénérant pour les cellules de la peau
	Eaux usées de moulin	Polyphénols Oleuropéine Hydroxytyrosol Tyrosol	Anti-microbien Anti-oxydant Protecteur contre les dommages photo-induits
	Noyaux	/	Exfoliant
	Feuilles	Composés lipophiles Polyphénols	Anti-microbien Anti-oxydant

Raisin	Graines, tiges et peaux	Polyphénols Resvératrol Catéchines Epicatechine Acide gallique Acide férulique Proanthocyanidines Vitamine E Acides gras (linoléique, oléique et palmitique) Minéraux (K, Ca, P et Na)	Anti-âge Dépigmentant Anti-inflammatoire Anti-microbien Anti-oxydant Hydratant Protecteur contre les dommages photo-induits
Café	Fèves immatures ou impropres à la consommation	Caféine Acide chlorogénique Minéraux (K, Ca et Mg) Acides gras (acides linoléique et palmitique)	Hydratant
	Pellicules	Caféine Protéines Carbohydrates	Anti-âge Anti-rides
Pomme	Peaux	Polyphénols Flavonols Anthocyanines Tannins Pectines, hémicelluloses et xyloglucanes	Anti-oxydant Photoprotecteur Réduction de la taille des pores et de la sécrétion de sébum
Citrus	Peaux	Polyphénols Acides phénoliques Flavanones Flavones Anthocyanines Celluloses et pectines Acides gras (acide oléique, linoléique, linoléique, palmitique et stéarique) Acides organiques (acide citrique et malique) Phytostérols Pigments (caroténoïdes) Composés volatils	Anti-âge Anti-bactérien Anti-inflammatoire Anti-oxydant Protecteur contre les dommages oxydatifs photo-induits Anti-radicalaire
Mangue	Peaux	Polyphénols Caroténoïdes Vitamine E Phytostérols	Anti-oxydant Photoprotection
	Noyaux	Composés lipidiques Polyphénols	Exfoliant Anti-âge

Avocat	Peaux	Polyphénols Proanthocyanidines Acide caféique et dérivés	/
	Graines	Polyols	Anti-âge Anti-cellulite Anti-vergetures
Kiwi	Peaux et graines	Polyphénols	Anti-âge Anti-oxydant
	Feuilles	Flavonols ou flavon-3-ols	Anti-oxydant
Fruit de la passion	Graines	Quercétine Acide rosmarinique	Anti-oxydant Anti-âge Protecteur contre les dommages oxydatifs photo-induits
Légumes			
Citrouille	Graines	Caroténoïdes (β -carotène) Phytostérols Polyphénols Acides gras insaturés (acides oléique, linoléique et linoléinique) Vitamine E	Anti-inflammatoire Anti-oxydant Photoprotecteur Hydratant Cicatrisant
Carotte	Graines	Caroténoïdes (β -carotène) Acides gras (acide oléique) Composés volatils (carotol)	Anti-microbien Anti-oxydant Anti-rides Photoprotecteur Anti-radicalaire

Tableau 2 : Exemples de composés bioactifs extraits de déchets ou sous-produits de fruits et légumes, et leurs propriétés cosmétiques

Pour obtenir un extrait brut utilisable en tant qu'actif cosmétique, ces composés doivent être extraits de la matrice végétale. De nombreux procédés existent, permettant de transformer les déchets ou sous-produits de fruits et légumes en extraits bruts, qui pourront ensuite être formulés pour être intégrés à une formule cosmétique.

II. Du déchet ou sous-produit de fruits et légumes à l'extrait brut

Au moyen de recherches bibliographiques, études ethnobotaniques, et caractérisation physico-chimique, les composés actifs contenus dans les déchets et sous-produits de fruits et légumes sont identifiés. À la suite des opérations effectuées sur la plante, s'enchaînent, parfois dans un ordre différent, des étapes d'extraction, de séparation de la plante et du solvant, de concentration, de purification ou d'enrichissement sur les liquides, et de formulation, ponctuées de contrôles en cours de procédé (Figure 8).

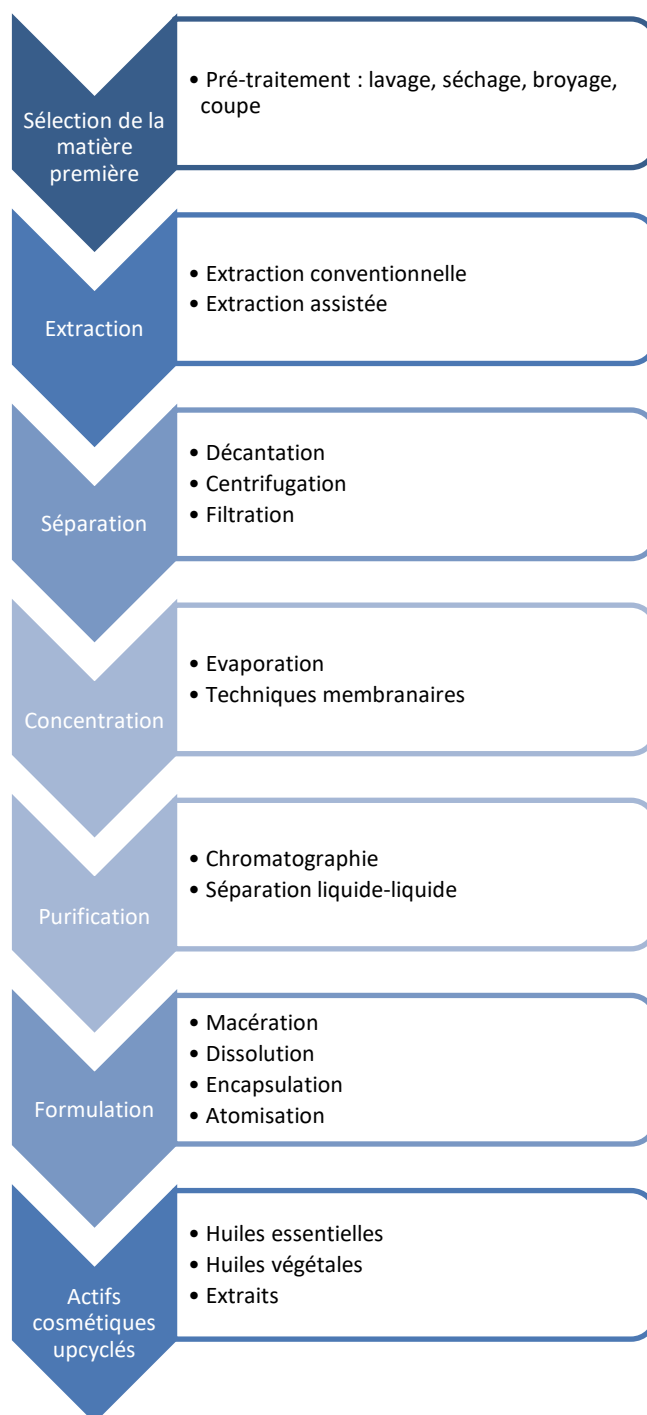


Figure 8 : Schéma récapitulatif des différentes étapes pour obtenir un actif cosmétique à partir d'un déchet ou sous-produit de fruits et légumes

II.1. La sélection de la matière première

Afin d'upcycler des déchets et sous-produits de fruits et légumes pour la création d'extraits naturels, le facteur limitant majeur est celui de la source. La question à se poser n'est pas « De quelle source extraire une molécule d'intérêt ? » mais plutôt « Que faire avec le déchet ou sous-produit dont nous disposons ? ». Un autre point à considérer est la grande variabilité de la ressource. Les teneurs en composés cibles sont susceptibles de varier, parfois d'un facteur 10, selon la variété exacte et son stade de maturité pour un déchet agricole, mais également selon son procédé de transformation pour les sous-produits alimentaires. Le climat, les pratiques agricoles et l'origine géographique sont également des facteurs de variabilité à prendre en compte (29). L'alternative est la mise en place d'une filière de production spécifique impliquant de garantir la traçabilité de la matière première, et de mettre en place des contrôles qualité pour assurer une valeur finale du bioactif démontrée et suffisante (24).

La recherche sur les bioactifs issus des fruits et légumes est encore très largement guidée par les opportunités, c'est-à-dire axée sur les produits qui remplissent des conditions de disponibilité et d'intérêt potentiel (13). Parmi ces produits seront essentiellement retrouvés les fruits et légumes déclassés, les tourteaux, les marcs, ainsi que les tiges, les feuilles, et les parties de plantes non utilisées dans les procédés d'extraction alimentaire. Lorsqu'un déchet ou sous-produit est disponible en quantité suffisante, et que sa composition présage des propriétés intéressantes pour un produit cosmétique, une étape d'extraction est entamée pour isoler les composés actifs d'intérêt.

Une difficulté majeure pour passer d'une démonstration en laboratoire à une production industrielle réelle réside dans la disponibilité saisonnière des fruits et légumes mais aussi de leurs coproduits. Par exemple, les tomates industrielles sont récoltées et transformées sur une période d'environ deux mois. Par conséquent, leur marc, bien que remarquablement riche en lycopène, n'est disponible à l'état frais que pendant cette courte période. L'utilisation des déchets ou sous-produits, sujets à des contaminations microbiennes, peut nécessiter un traitement immédiat ou une étape de stabilisation, le plus souvent par séchage, qui peut entraîner une perte de bioactifs par dégradation thermique des molécules les plus fragiles ou interférer avec la procédure d'extraction elle-même (30).

Dans ce contexte, et malgré les conditions contrôlées de laboratoire inhérentes aux processus d'extraction standardisés, il est nécessaire d'employer une méthodologie et des tests

rigoureux pour garantir la qualité constante des extraits. Une fois la matière première validée, l'extraction végétale peut débuter.

II.2. Les techniques d'extraction

L'objectif de l'extraction végétale va être d'extraire le ou les composés d'intérêt de la matrice végétale. Cet extrait va ensuite subir des étapes de séparation, purification, concentration avant de pouvoir être employé.

De nombreuses techniques d'extraction végétale existent. Elles sont habituellement divisées en deux catégories (31) :

- les techniques d'extraction conventionnelles, considérées comme classiques puisqu'utilisées depuis longtemps. Les facteurs variables de ces techniques sont essentiellement le pouvoir d'extraction du solvant et la chaleur appliquée ou leur combinaison. Les principales techniques conventionnelles comprennent l'extraction par Soxhlet, l'hydrodistillation et la macération ;
- les techniques d'extraction émergentes, d'éco-extraction ou encore assistées, puisqu'un phénomène physique supplémentaire (ultra-haute pression, ultrasons, champs électriques, utilisation d'enzymes) est nécessaire pour intensifier le processus.

Ces méthodes d'extraction permettent de produire des extraits liquides, solides, ou pâteux. Les futurs actifs cosmétiques sont parfois amenés jusqu'au stade extrait sec avant d'être remis en solution dans un solvant de choix pour devenir des actifs cosmétiques.

II.2.1. **Les techniques d'extraction conventionnelles**

II.2.1.1.1. L'extraction par Soxhlet

L'extraction par Soxhlet est une méthode d'extraction en continu utilisée pour extraire les composés d'un échantillon solide en utilisant un solvant. Le principe de l'extraction par Soxhlet repose sur la circulation continue d'un solvant à travers un échantillon. Le dispositif (Figure 9) est composé d'un cylindre vertical dans lequel est placé l'échantillon à extraire, d'une colonne d'extraction reliée à un ballon de solvant et d'un condenseur. Le ballon de solvant est chauffé, ce qui permet au solvant de passer à l'état vapeur et de s'échapper par la colonne d'extraction. Lorsque la vapeur atteint le condenseur, elle se refroidit et se condense en liquide, qui redescend vers le ballon de solvant. Il s'écoule alors dans la colonne d'extraction, où il traverse

l'échantillon. Les composés solubles de l'échantillon se dissolvent dans le solvant et sont extraits. Le solvant chargé en composés se réchauffe à nouveau et se transforme en vapeur, qui remonte dans le condenseur jusqu'à épuisement du solide. Cette circulation continue du solvant permet d'extraire de manière efficace les composés solubles, dans le solvant choisi, de l'échantillon, tout en minimisant les pertes par évaporation.

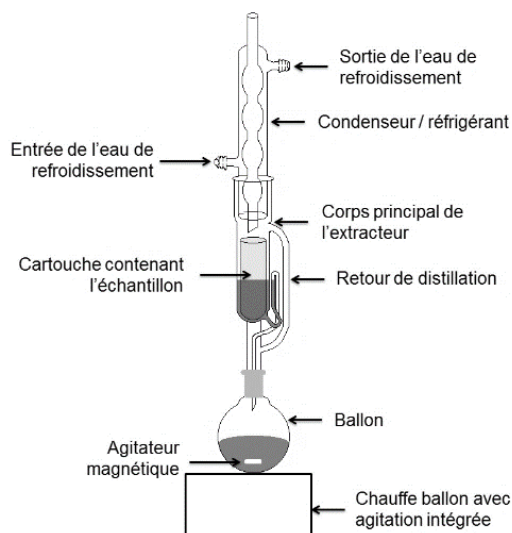


Figure 9 : Schéma du dispositif d'un extracteur de type Soxhlet (32)

L'extraction par Soxhlet est particulièrement utile pour extraire des composés hydrosolubles ou liposolubles présents en faibles quantités dans des matrices solides, comme les plantes, les aliments ou les déchets organiques. Elle peut être utilisée pour extraire des terpènes, des huiles essentielles (HE), des flavonoïdes, des vitamines ou des pigments naturels, entre autres.

II.2.1.2. L'hydro-distillation

L'hydrodistillation est une technique d'extraction de composés volatils de matières végétales par distillation à la vapeur d'eau. Cette méthode consiste à immerger les matières végétales dans de l'eau dans un récipient appelé alambic, puis de faire bouillir l'eau. Les composés volatils, tels que les huiles essentielles, s'évaporent alors avec l'eau. La vapeur d'eau est ensuite condensée en utilisant un serpentin de refroidissement, ce qui permet de récupérer les composés volatils sous forme liquide (Figure 10).

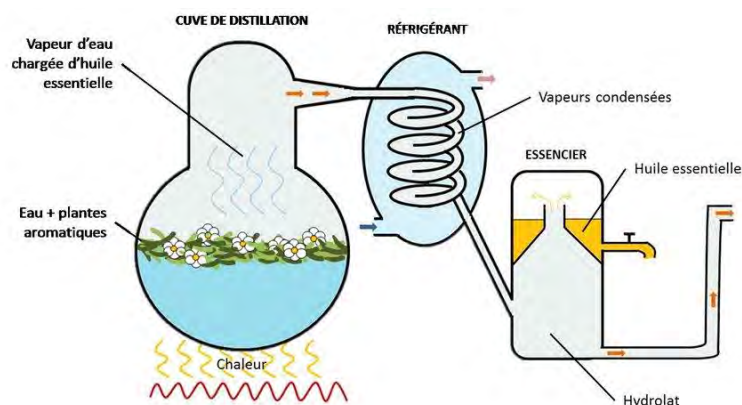


Figure 10 : Schéma du dispositif d'hydro-distillation (33)

Cette forme de liquide est appelée huile essentielle. Les composés non volatils restent dans l'eau. Cette eau enrichie en composés hydrosolubles sera appelée hydrolat (HA) ou eau florale (EF). Cette technique n'est pas adaptée pour les composés thermolabiles car ils peuvent être perdus ou dégradés à la température élevée d'extraction (34).

II.2.1.3. La macération

Ce procédé consiste à mélanger intimement un solide dans un solvant obligatoirement liquide pour en extraire les composés solubles. Le végétal est soit en suspension dans le solvant, soit sous agitation. La matière est broyée plus ou moins finement selon le végétal, et le procédé de séparation employé ultérieurement.

Ce procédé a été optimisé en utilisant l'agitation pour augmenter la diffusion des composés dans le solvant, en élevant ainsi les températures pour améliorer la dissolution, en diminuant la viscosité du solvant et en réduisant la taille des particules de la matière solide pour faciliter le transfert de masse et par conséquent augmenter la vitesse d'extraction. Cependant, ce type d'extraction présente certains inconvénients tels qu'un temps d'extraction très long (plusieurs heures) et l'utilisation de grandes quantités de solvant (34).

En cosmétique, cette technique est largement utilisée pour l'obtention des macérats huileux et hydroalcooliques (35).

II.2.1.4. Pressage

Cette technique consiste à extraire un produit en exerçant une pression mécanique sur celui-ci. Par exemple, le jus d'un agrume est extrait de cette façon. C'est la technique de choix pour extraire les huiles grasses végétales.

Deux types de pressage peuvent être réalisés : le pressage à froid ou à chaud. Le pressage à froid s'effectue à l'aide de presses hydrauliques, à une température maximale de 60 °C. Le pressage à chaud, lui, s'effectue mécaniquement par le passage de la pâte dans des presses à vis chauffées à une température se situant entre 80 et 120 °C. L'huile ainsi obtenue est de l'huile brute (aussi appelée huile crue, huile non raffinée et parfois huile naturelle) et le résidu, nommé tourteau de pression, est traité ultérieurement avec un solvant pour en extraire l'huile encore présente. Pour des huiles végétales précieuses utilisées pour un usage cosmétique (argan, amande douce) le pressage à froid est préférable pour conserver les qualités organoleptiques de l'huile (35).

Pour pallier aux inconvénients des techniques d'extraction conventionnelles tels qu'un rendement d'extraction faible et des solvants peu respectueux de l'environnement, de nouvelles techniques émergent, appelées techniques d'extraction assistées ou techniques d'éco-extraction.

II.2.2. Les techniques d'extraction assistées

La prise de conscience grandissante de l'urgence de préserver l'environnement engendre de nouveaux défis dans tous les secteurs, y compris celui de la cosmétique. Le concept de « chimie verte » a été introduit au début des années 1990 afin de « concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses ». Développé selon 12 principes, ce concept fournit des orientations pour la création de nouveaux procédés d'extraction ou l'amélioration d'existants (36).

Inspirées de ces douze principes, les nouvelles méthodes dites émergentes ou d'éco-extraction vont, elles, se baser sur les six principes d'éco-extraction suivants (Figure 11) (37) :

- privilégier l'utilisation de matière première renouvelable ;
- privilégier l'usage de solvants alternatifs ;
- générer des coproduits et non des déchets ;
- réduire la consommation d'énergie ;
- réduire le nombre d'opérations unitaires ;
- privilégier la naturalité.



Figure 11 : Les six principes de l'éco-extraction

Ces techniques ont été développées selon deux grandes approches :

1. Le développement de procédés d'extraction innovants impliquant une réduction de la consommation énergétique ainsi que des volumes de solvants nécessaires ;
2. L'utilisation de solvants alternatifs et de ressources végétales renouvelables (38).

II.2.2.1. L'extraction assistée par micro-ondes

La technique d'extraction assistée par micro-ondes (MAE pour Microwaved Assisted Extraction) est basée sur le principe de la polarisation des molécules d'eau et de solvant dans le matériau végétal. Les ondes électromagnétiques dans une gamme de fréquences allant de 300 MHz à 300 GHz créent des champs électriques qui polarisent les molécules d'eau et de

solvant. L'énergie des micro-ondes est transformée en chaleur par des mécanismes de rotation dipolaire et de conduction ionique, ce qui provoque une agitation thermique et une augmentation de la pression interne. Cela entraîne une rupture des cellules végétales et une libération des composés actifs (Figure 12). Les micro-ondes sont exploitées en éco-extraction, notamment à travers des techniques telles que l'extraction par solvant assistée par micro-ondes (MASE pour Microwave-Assisted Solvent Extraction), la distillation assistée par micro-ondes (MAD pour Microwave-Assisted Distillation) ou encore l'extraction par micro-ondes combinant l'hydrodiffusion et la gravité (MHG pour Microwave Hydrodiffusion and Gravity).

Les micro-ondes induisent de manière localisée un stress thermique et de fortes pressions qui favorisent la rupture plus rapide des membranes cellulaires végétales, accélérant ainsi le transfert de matière et la diffusion des métabolites dans le solvant environnant.

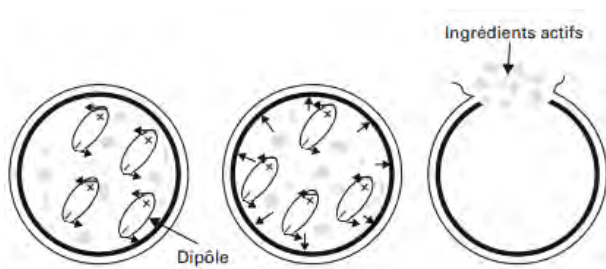


Figure 12 : Mécanisme de l'extraction assistée par micro-ondes (35)

A rendements comparables aux méthodes traditionnelles, elles présentent donc de multiples avantages : durée d'extraction réduite et une diminution des quantités de solvant et d'énergie nécessaires (35).

Ces procédés ont trouvé plusieurs applications dans l'isolement de composés d'intérêt comme les composés lipidiques, les huiles essentielles, les colorants et les antioxydants (Tableau 3).

Matrice	Analyte	Techniques d'extraction
Argousiers	Polyphénols	MASE
Peaux de raisins	Anthocyanes	MASE
Lavandin	Huile essentielle	MAD, MHG

Tableau 3 : Exemples de composés extraits par extraction assistée par micro-ondes

Les laboratoires Codif, Gattefossé et Crodarom s'appuient sur cette technique d'extraction, entre autres (39).

II.2.2.2. L'extraction par champ électrique pulsé

L'extraction par champ électrique pulsé (PEF pour Pulse Electric Field) est un processus non thermique qui consiste à appliquer un champ électrique sous forme d'impulsions de très courte durée (de l'ordre de la microseconde à la milliseconde). Exposées à ce champ électrique quantifié en kV/cm, les membranes cellulaires des cellules végétales sont endommagées. Ceci entraîne des instabilités locales dans la membrane cellulaire, causant un processus appelé électroporation ou électroperméabilisation (Figure 13). En résulte la formation de pores temporaires ou permanents dans la membrane cellulaire. L'intensité du champ appliquée dépend de la nature de la cellule. La sélectivité envers les membranes biologiques caractérise la technologie des PEF (35). Elle offre de nombreux avantages pour l'extraction de composés actifs à partir des déchets et sous-produits de fruits et légumes.

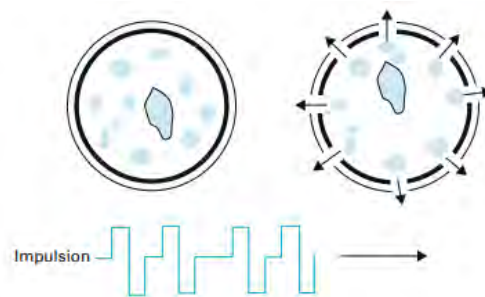


Figure 13 : Représentation schématique de l'électroperméabilisation des membranes cellulaires (35)

Cette technique est isotherme, c'est-à-dire que la température augmente très peu pendant le traitement (moins de 5°C), donc permet de sauvegarder les composés thermolabiles. Elle est également économique en termes d'énergie puisqu'un traitement non thermique et de courte durée (quelques millisecondes) est appliqué, entraînant une faible consommation d'énergie.

II.2.2.3. L'extraction assistée par ultra-sons

L'extraction assistée par ultra-sons (UAE pour Ultrasound Assisted Extraction) est une technique d'éco-extraction qui utilise des ondes acoustiques de fréquence supérieure à 20 kHz pour extraire des composés actifs des matières végétales. Cette méthode repose sur le phénomène de cavitation. Les ultrasons, en interagissant avec le solvant et le gaz dissous, vont induire la formation de bulles microscopiques qui augmentent de taille jusqu'à devenir

instables. Lors de l'implosion, ces bulles génèrent localement une température et des pressions extrêmes. En conséquence, les parois cellulaires se rompent, fournissant des canaux d'accès au solvant, ce qui facilite l'extraction des composés bioactifs (Figure 14). Cette technique d'extraction utilise des gradients thermiques moins élevés que les techniques traditionnelles, ce qui permet d'extraire des composés thermosensibles et un transfert d'énergie plus rapide. Cependant, une étape d'optimisation des paramètres tels que la température, la durée ou la fréquence des ultrasons est nécessaire pour obtenir les meilleurs résultats.

Dans l'industrie cosmétique, l'extraction assistée par ultrasons est un nouvel outil pour augmenter le rendement et/ou la qualité des extraits ainsi qu'accélérer les cinétiques d'extraction en favorisant la diffusion des substances dissoutes de l'intérieur de la cellule vers le milieu d'extraction. Elle peut être combinée à diverses techniques, y compris l'extraction par Soxhlet, l'extraction enzymatique, l'extraction hydrotrope, ou en utilisant des liquides ioniques, des solvants eutectiques profonds (DES) ou des solvants eutectiques profonds naturels (NaDES) (40).

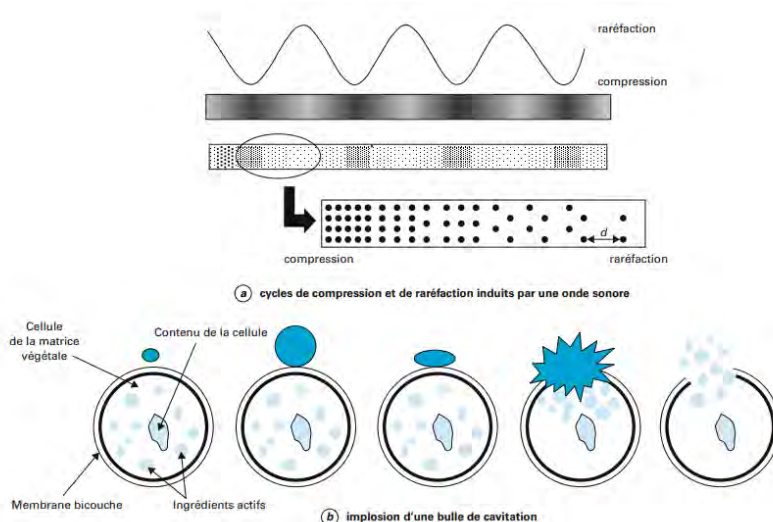


Figure 14 : Extraction assistée par ultrasons (35)

Comme le Soxhlet, cette technique n'a pas de limite au niveau de la nature du solvant. Elle permet ainsi l'extraction d'une large gamme de composés naturels. Les applications couvrent aujourd'hui l'extraction de nombreux composés comme les huiles essentielles, les matières aromatiques, les composés lipidiques, les antioxydants et les colorants. Les principaux inconvénients de cette technique sont l'impossibilité de renouveler le solvant pendant le

processus ainsi que les étapes de filtration et de rinçage requises après l'extraction. De plus, des difficultés de mise à l'échelle peuvent apparaître. Elles sont liées à des conditions de traitement non uniforme au sein du réacteur puisque les ondes sont atténuées dans les échantillons à haute viscosité (35).

IES Labo utilise les ultra-sons depuis plusieurs années pour la production d'actifs cosmétiques, en complément des techniques d'extraction conventionnelles (39).

II.2.2.4. L'extraction par fluide supercritique

L'état supercritique d'un fluide est obtenu lorsqu'un gaz est porté à une température supérieure à sa température critique et lorsqu'un liquide est comprimé au-delà de sa pression critique.

Dans cet état, le fluide va posséder une viscosité proche de celle d'un gaz, une densité proche de celle d'un liquide et une forte diffusivité, permettant l'extraction de composés de faible polarité et/ou de faible poids moléculaire. Ces propriétés induisent une augmentation du transfert de matière entre les solutés et les fluides supercritiques et ainsi une solubilité accrue comparée aux solvants classiques. Elles permettent aussi une sélectivité plus élevée, qui peut être ajustée en fonction des composés à extraire en modifiant la pression ou la température. Ces propriétés sont donc très avantageuses dans le domaine de l'extraction.

L'extraction par fluide supercritique (SFE pour Supercritical Fluid Extraction) implique l'utilisation d'un extracteur instrumenté de capteurs de température et de pression, où la matière végétale est pressurisée avec un fluide pour atteindre un état supercritique. Le fluide percole alors dans l'extracteur pour extraire les composés cibles de la matière végétale. Ces composés sont ensuite séparés par gravité, en régulant la température et la pression du fluide, avant d'être récupérés. Jusqu'à trois séparateurs peuvent être installés en série pour fractionner les molécules de l'extrait. Le fluide peut être régénéré et recyclé, ou rejeté dans l'atmosphère.

Le CO₂ supercritique est le fluide supercritique le plus utilisé puisqu'il a l'avantage d'avoir des températures et pressions critiques basses (31°C, 304K et 7,3 MPa). Inerte, ininflammable, peu toxique, et volatile à pression atmosphérique, il représente un solvant de choix. Il est facilement disponible à faible coût et à des puretés très élevées. Le principal inconvénient de

ce fluide est qu'il ne convient pas pour les molécules polaires. Cependant, l'ajout d'un co-solvant plus polaire comme l'éthanol ou le méthanol permet d'augmenter sa solubilité vis à vis de ces molécules, mais augmente les températures et pressions nécessaires à atteindre l'état supercritique.

L'eau est un solvant naturel non toxique qui, utilisé à pression atmosphérique, va permettre l'extraction de molécules polaires ou très polaires. En conditions subcritiques (ou eau pressurisée), elle possède des propriétés diélectriques comparables à celles de l'éthanol ou du méthanol, ce qui permet l'extraction de composés moins polaires. L'extraction en eau subcritique s'avère donc être une technique très complémentaire du CO₂ supercritique. Le laboratoire Nat'Inov en a fait l'une de ses spécialités (39).

L'extraction par fluides supercritiques permet de diminuer les temps d'extraction par rapport aux méthodes conventionnelles, d'améliorer la sélectivité et d'éliminer le solvant après l'extraction par simple décompression. L'absence ou la consommation limitée de solvant permet de produire un extrait sans solvant, tout en respectant les composés thermosensibles. L'inconvénient majeur de cette technique étant le coût associé à l'achat de l'équipement, cette technique est réservée à l'extraction de produit à très haute valeur ajoutée.

II.2.2.5. L'extraction enzymatique

Un des plus grands défis de l'extraction végétale est de libérer les composés bioactifs de la matrice végétale. En effet, certains composés phytochimiques des matrices végétales sont dispersés dans le cytoplasme cellulaire et d'autres sont retenus dans le réseau polysaccharide-lignine par une liaison hydrogène ou hydrophobe, qui ne sont pas accessibles avec un solvant dans un processus d'extraction de routine (34). L'extraction enzymatique va utiliser des enzymes pour hydrolyser les molécules organiques présentes dans les déchets ou sous-produits de fruits et légumes, en utilisant des conditions de température, de pH et de temps optimales pour chaque enzyme utilisée, afin de libérer les composés actifs. Cette technique va permettre de pallier plusieurs inconvénients des méthodes conventionnelles à base de solvants (par exemple, faibles rendements d'extraction, temps d'extraction longs, présence de solvants organiques dans les produits) (27).

Les enzymes représentent un groupe approprié de catalyseurs dérivés de bactéries, de champignons, d'organes d'animaux ou d'extraits de légumes/fruits, qui peuvent être impliqués dans l'extraction, la modification ou la synthèse de composés actifs naturels. Les

enzymes utilisées pour l'extraction de composés de déchets horticoles peuvent être de différents types selon les composés cibles, par exemple des cellulases pour hydrolyser les polysaccharides, des protéases pour hydrolyser les protéines, des lipases pour hydrolyser les lipides, etc. Les enzymes peuvent être utilisées sous forme de mélange ou de manière ciblée selon les composés cibles (41). De plus, les enzymes peuvent catalyser des réactions avec une spécificité et une régiosélectivité élevée dans des conditions douces, comme en solution aqueuse. Les enzymes offrent la possibilité d'une chimie plus verte (27). Dans le tableau 4 sont présentés des exemples de traitements enzymatiques sur des déchets et sous-produits de fruits et légumes, et les composants actifs récupérés.

Il existe deux approches d'extraction enzymatique : l'extraction aqueuse assistée par enzymes (EAAE pour Enzyme-Assisted Aqueous Extraction) et la pression à froid assistée par enzymes (EACP pour Enzyme-Assisted Cold Pressing)

L'EAAE utilise l'eau comme solvant pour dissoudre les composés actifs et des enzymes pour hydrolyser les molécules organiques présentes dans les matières végétales. Elle se fait généralement à des températures plus élevées que l'EACP (généralement entre 40 et 60°C) pour augmenter l'efficacité de l'hydrolyse enzymatique. C'est également une technique qui nécessite l'utilisation de grandes quantités d'eau.

L'extraction enzymatique par pression à froid utilise également des enzymes pour hydrolyser les molécules organiques, mais elle se fait à des températures plus basses (généralement entre 0 et 20°C) pour limiter la dégradation thermique des composés actifs. Elle utilise une pression élevée pour réduire les temps d'extraction. Cette technique est plus économe en eau en comparaison à l'EAAE.

Sous-produits	Traitement enzymatique	Composants fonctionnels
Peau et pépins de raisin	Pectinase, cellulase et tannase	Proanthocyanidines
Pépins de raisin	Cellulases et pectinases	Polyphénols
Marc de raisin	Tannase et cellulase	Acides gallique et syringique, acide p-coumarique et malvidin-3-O-glucoside
Résidus d'agrumes	Pectinase, cellulase, tannase et β -glucosidase	Polyphénols
Ecorce de bergamote	Pectinase 62L, pectinase 690L et pectinase CO13 d' <i>Aspergillus sp.</i> et <i>Trichoderma sp.</i>	Oligosaccharides pectiques, flavonoïdes glycosylés et deglycosylés

Zeste de citron vert	Laminase C2K de <i>Penicillium funiculosum</i>	Pectine
Feuilles de chou-fleur	Viscozyme L et rapidase	Composés phénoliques et kaempférol-glucosides
Résidus de tomates	Cellulase et pectinase	Lycopène
Marc de pomme, écorces de fruits de la passion	Celluclast 1,5L	Pectine

Tableau 4 : Traitements enzymatiques sur des déchets et sous-produits de fruits et légumes pour la récupération de composants bioactifs

Ces techniques d'extraction enzymatique peuvent être couplées à d'autres techniques d'extraction non conventionnelles, pour augmenter le rendement d'extraction (41).

II.2.2.6. L'extraction micellaire

L'extraction micellaire, aussi appelée extraction au point trouble (en anglais Cloud Point Extraction), est, elle aussi, une méthode alternative aux techniques d'extraction conventionnelles, plus respectueuse de l'environnement.

Le solvant organique va être remplacé par des tensioactifs en solution aqueuse qui solubilisent les composés hydrophobes à isoler dans le cœur de micelles lorsque leur concentration dépasse la concentration micellaire critique (CMC). L'extraction micellaire est utilisée pour séparer les composés de matrices complexes et pour déterminer les traces de métaux lourds ou de toxines dans les échantillons biologiques. Cette technique est encore marginale, et relativement peu utilisée (42).

II.2.3. L'utilisation de solvants alternatifs

Compte tenu des exigences liées aux solvants organiques utilisés dans certaines extractions telles que l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et la restriction des produits chimiques, ainsi que de leurs coûts de récupération, des solvants alternatifs ont été développés au fil des années (13).

Actuellement, la quasi-totalité des procédés d'extraction dans les industries, notamment cosmétique, reposent sur des solvants majoritairement pétrochimiques. Leur utilisation aujourd'hui est très encadrée. Plusieurs règlements européens encadrent leur usage : la

directive 1999/13/CE, relative aux émissions de COV ; la directive 67/548/CEE, relative aux substances dangereuses ; la directive 1999/45/CE, relative aux produits dangereux et la réglementation REACH. Ces solvants sont efficaces pour solubiliser les solutés solides et liquides et faciliter leur élimination, mais ils sont le plus souvent inflammables, volatils et toxiques (mutagènes et cancérigènes). L'épuisement progressif des ressources pétrolières et le durcissement de la réglementation obligent les industriels du secteur à s'orienter vers des solutions alternatives plus respectueuses de l'environnement.

Les solvants alternatifs idéaux adaptés à l'extraction verte doivent avoir une solubilité et un point éclair élevés, une faible toxicité et un faible impact sur l'environnement. Pour cela, ils sont obtenus à partir de ressources renouvelables (non pétrochimiques), et se doivent d'être biodégradables avec une facilité de recyclage (43).

II.2.3.1. L'eau comme solvant alternatif

Comme développé précédemment, l'eau peut être utilisée comme un solvant de choix, notamment dans un état subcritique. Dans ces conditions elle va permettre d'extraire des composés chimiques non polaires, modérément polaire ou polaires. Associée à des tensioactifs, elle va permettre de réaliser une extraction micellaire.

De plus, en ajoutant à l'eau des substances organiques amphiphiles non tensioactives, appelées hydrotropes, la solubilité des molécules hydrophobes dans l'eau peut être augmentée, et une extraction hydrotrope va pouvoir être réalisée.

II.2.3.2. Liquides ioniques, solvants eutectiques profonds et solvants eutectiques profonds naturels

L'aversion pour les solvants issus de la pétrochimie a suscité un grand intérêt et une demande croissante pour les liquides ioniques (IL pour Ionic Liquids). Les IL sont généralement définis comme un groupe de solvants non moléculaires, préparés par la combinaison de cations organiques et d'anions organiques ou inorganiques ayant un point de fusion inférieur à 100°C. Ils sont intéressants car ininflammables, stables thermiquement, possédant une faible pression de vapeur ce qui en fait des solvants particulièrement polyvalents. Cependant, au cours des dernières années, ces liquides ont été remis en cause en raison de leur faible

biocompatibilité et biodégradabilité. Pour pallier à ce problème, les solvants eutectiques profonds (DES pour Deep Eutectic Solvents) émergent lentement depuis 2004 comme une alternative verte aux IL. Considérés comme une sous-classe des IL, ils sont préparés en mélangeant des composés solides formant un mélange eutectique possédant un point de fusion inférieur aux points de fusion des composants individuels. Ce phénomène est principalement dû à la génération de liaisons hydrogène intermoléculaires entre l'accepteur de liaison hydrogène (HBA) et le donneur de liaison hydrogène (HBD). Ils possèdent les mêmes avantages que les IL, ajouté à une facilité de stockage et de synthèse, et au faible coût de leurs matières premières.

Pour respecter au mieux les principes de la chimie verte, les sources naturelles des DES ont été privilégiées pour remplacer les composés synthétiques, donnant naissance à une nouvelle classe de DES : les NaDES. Ils possèdent tous les avantages des DES et sont également considérés comme respectueux de l'environnement et facilement biodégradables en raison de l'origine naturelle de leurs composants. Selon la nature de leurs composants, les NaDES peuvent être classées en quatre groupes : les dérivés d'acides organiques, les dérivés du chlorure de choline, les mélanges de sucres et d'autres combinaisons (43). Les flavonoïdes, les acides phénoliques, les alcaloïdes, les pigments naturels, les sucres, les peptides et les composés volatils sont quelques exemples de composés bioactifs qui ont été extraits avec succès de matrices naturelles à l'aide de mélanges de NaDES.

Par exemple, en 2018, BASF a breveté l'utilisation de l'eau de coco comme solvant pour l'extraction d'ingrédients naturels, en particulier de composés à base de plantes. Il a été prouvé que ce solvant naturel extrayait efficacement un large éventail de composés actifs tels que les terpènes, les flavonoïdes, les acides aminés, les lipides, etc (43).

Suite à l'extraction végétale, des opérations de séparation, de purification, d'enrichissement, de concentration et de séchage vont s'enchaîner pour obtenir des extraits liquides, solide ou pâteux exploitables (39).

II.2.4. Le choix de la technique d'extraction adaptée

Pour faciliter le choix de la technique d'extraction des composés bioactifs, il est préférable de savoir quels sont les composés trouvés en plus forte concentration dans le déchet ou sous-produit d'intérêt. Un autre point à considérer est que les concentrations des composés cibles varient selon le type de végétal, ses conditions de croissance, et selon son procédé de transformation. Le processus de stabilisation du sous-produit influence également la composition et le potentiel de ce résidu en tant que source de composés bioactifs.

Les composés bioactifs des résidus de fruits sont généralement extraits par des solvants organiques (liquide-liquide/liquide-solide) en utilisant diverses méthodes conventionnelles, telles que la macération, l'extraction au Soxhlet et l'hydrodistillation, qui utilisent de la chaleur et/ou une agitation. Cependant, ces techniques présentent des inconvénients tels que l'utilisation de solvants de haute pureté, un coût élevé, une toxicité potentielle, une faible sélectivité, de longues périodes d'extraction et la décomposition thermique des composés thermolabiles (12).

Les techniques d'éco-extraction permettent de pallier à certains de ces inconvénients, mais elles en possèdent également. Le choix de la technique d'extraction est la première étape cruciale pour extraire de manière spécifique les métabolites d'intérêt à partir d'une matière première végétale complexe, dans le but de limiter les étapes de séparation ultérieures (44). Les principaux critères de performances sont le rendement d'extraction, la reproductibilité de la technique ainsi que son caractère vert. La durée d'extraction, la température à laquelle elle est réalisée, le type d'agitation ou encore le solvant employé sont des paramètres essentiels à ajuster selon la matière première exploitée et l'activité biologique recherchée (34). Les avantages et inconvénients de chaque technique et les composés préférentiellement extraits pour chaque technique sont récapitulés dans le tableau 5, aboutissant au choix d'une technique adaptée.

Nom	Avantages	Inconvénients	Composés préférentiellement extraits
Techniques d'extraction conventionnelles			
Soxhlet	<ul style="list-style-type: none"> - Largement utilisée comme méthode classique - Méthode de comparaison pour les autres techniques 	<ul style="list-style-type: none"> - Temps d'extraction long 	Lipides
Hydro - distillation	<ul style="list-style-type: none"> - Plus simple et plus vieille méthode pour l'extraction des huiles essentielles - Adapté à des entreprises de petite taille - Plusieurs possibilités au choix 	<ul style="list-style-type: none"> - Non adaptée à des composés thermosensibles - Temps d'extraction long 	Huiles essentielles
Macération	<ul style="list-style-type: none"> - Possibilité d'utilisation à grande échelle - Simple à mettre en place 	<ul style="list-style-type: none"> - Limité par la solubilité - Grande quantité de solvant - Temps d'extraction très long 	Acides gras
Techniques d'extraction assistées			
MAE	<ul style="list-style-type: none"> - Destruction partielle de la cellule - Meilleure qualité et sélectivité élevée des extraits souhaités - Rendement d'extraction élevé et temps d'extraction réduit - Rentable par rapport à la technique d'extraction par solvant - Simple d'utilisation et économiquement réalisable par rapport à l'extraction par fluide supercritique - Temps d'extraction court par rapport à l'extraction assistée par ultrasons 	<ul style="list-style-type: none"> -Appareil et équipement coûteux - Opération difficile par rapport à l'UAE - Moins respectueuse de l'environnement en raison de l'utilisation de solvants organiques - Faible rendement d'extraction pour les composés non polaires - Inadaptée aux composés thermolabiles 	Composés bioactifs (notamment les polyphénols)
PEF	<ul style="list-style-type: none"> - Electroporation de la paroi cellulaire - Peut être appliqué en mode continu jusqu'à 10000 kg/h - Temps d'extraction court et rendement d'extraction amélioré - Facilitation de l'extrait purifié (réduction, broyage) - Impact environnemental réduit par rapport à l'extraction conventionnelle, coût énergétique réduit 	<ul style="list-style-type: none"> - Opération difficile à effectuer - Paramètres de processus, apports énergétiques, température de traitement, force du champ sont nécessaires pour maintenir les opérations 	Idéal pour les phytostérols et divers polyphénols

UAE	<ul style="list-style-type: none"> - Destruction de la paroi cellulaire - Consommation réduite d'énergie - Rendement plus élevé du produit - Temps de traitement plus court et moins d'utilisation de produits chimiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Séparation délicate - Optimisation appropriée de la fréquence des ultrasons, de la puissance nominale de l'appareil, de la propagation du cycle, de la puissance d'entrée et de la géométrie du système nécessaire pour obtenir un rendement maximal 	Composés phénoliques, lipides, caroténoïdes
SFE	<ul style="list-style-type: none"> - Viscosité plus faible et coefficient de diffusion plus élevé que pour l'extraction par solvant liquide, ce qui permet un meilleur transfert de matière - Gain de temps et respect de l'environnement grâce à la faible quantité d'échantillon et de solvant organique requise - Gaspillage minimal grâce à la possibilité de réutiliser et de recycler le fluide supercritique. - Adapté aux composés volatils (réalisé à température ambiante) 	<ul style="list-style-type: none"> - Ne convient pas à la plupart des échantillons - Les molécules polaires ne peuvent pas être dissoutes - Système coûteux 	Idéal pour les composés volatils et apolaires
Extraction enzymatique	<ul style="list-style-type: none"> - Respectueux de l'environnement car utilisation d'eau comme solvant au lieu de produits chimiques organiques - Convient particulièrement bien pour extraire les composés liés 	<ul style="list-style-type: none"> - Taux d'extraction élevé - Coût enzymatique élevé pour de grands volumes d'échantillon - Non industrialisable en raison du comportement des enzymes - La teneur en humidité de l'échantillon, la taille des particules, le temps d'hydrolyse, la concentration en enzymes et la composition sont les facteurs clés à prendre en compte 	Huiles et composés phytochimiques liés.

Tableau 5 : Avantages, inconvénients et composés préférentiellement extraits par les différents procédés d'extraction végétale pour une utilisation cosmétique (11)

Suite à ces opérations d'extraction, le solvant va éventuellement être éliminé par une étape de séparation afin d'isoler l'extrait végétal. Si le solvant est accepté dans la réglementation cosmétique, cette étape de séparation n'est pas obligatoire.

II.3. Les techniques de séparation

Une fois l'extraction réalisée, une étape de séparation de la matière végétale et du solvant est nécessaire afin de récupérer l'extrait d'intérêt et éliminer les résidus de la matrice végétale utilisée. Cette étape peut se faire par décantation, centrifugation ou filtration.

II.3.1. La décantation

La décantation est une opération de séparation mécanique qui va consister à laisser le matériel végétal, jusqu'alors maintenu en suspension, se déposer au fond du récipient sous l'action de la gravité. Le surnageant est versé délicatement dans un autre récipient, ce qui permet d'obtenir un extrait liquide quasiment homogène. Il faut toutefois noter que la décantation est parfois très lente ; c'est pourquoi l'usage de la centrifugation est souvent nécessaire (45).

II.3.2. La centrifugation

La centrifugation est également un procédé de séparation mécanique. Ici les différents composants du mélange vont être séparés en fonction de leur différence de densité par l'action d'une force centrifuge. Les particules les plus lourdes sont expulsées dans le fond du récipient constituant ainsi le culot. De même que pour la décantation, le surnageant, correspondant à l'extrait liquide, est délicatement prélevé de manière à obtenir une solution homogène (38).

II.3.3. La filtration

Suite à une décantation ou une centrifugation, une opération de filtration complémentaire peut être utilisée. Elle va permettre de séparer physiquement les particules restantes du surnageant en faisant passer le mélange dans un filtre dont la taille des pores est adaptable. Les résidus sont alors piégés dans ce filtre et l'extrait liquide est récupéré dans un autre récipient.

II.4. Les techniques de concentration

Une fois les débris végétaux éliminés, une concentration des extraits est effectuée, le plus souvent par évaporation sous pression réduite. Pour éviter la dégradation des produits thermosensibles, des procédés membranaires tels que l'ultrafiltration, la nanofiltration ou l'osmose inverse peuvent être utilisés afin de concentrer les extraits. L'extrait ainsi obtenu par simple filtration se présente sous forme liquide (38).

Lorsque le solvant est évaporé, l'extrait résultant, généralement nommé « extrait sec », se trouve sous la forme d'une poudre ou d'une pâte plus ou moins visqueuse, selon sa composition.

II.5. Les techniques de purification des extraits liquides

Lorsque l'extrait homogène est récupéré, des étapes de purification sont nécessaires selon le type d'extrait développé. Les étapes complémentaires réalisées vont dépendre du degré de pureté recherché (extrait brut, fraction active d'un extrait ou molécule pure). L'étape de purification peut également être nécessaire pour éliminer des composés toxiques. Cette étape de purification va être réalisée par chromatographie ou par séparation liquide-liquide.

II.5.1. **La chromatographie**

La chromatographie est une méthode physique de séparation qui met en jeu les différentes affinités des composés de l'extrait à purifier vis-à-vis d'une phase mobile et d'une phase stationnaire. L'extrait est élué par la phase mobile au travers de la phase stationnaire qui retient plus ou moins certains composés en fonction de différentes interactions. Dans le cadre de la purification d'un extrait végétal, les principaux types de chromatographies sont les chromatographies d'adsorption et de partage.

La chromatographie d'adsorption : cette technique est basée sur les différences de polarité des solutés. Chacun des solutés est soumis à une force de rétention et une force d'entraînement par la phase mobile. Une phase stationnaire solide est utilisée pour séparer les composants du mélange en fonction de leur affinité pour la surface de la phase stationnaire. L'équilibre qui en résulte aboutit à une migration différentielle des solutés de

l'échantillon à analyser, ce qui permet leur séparation. Les molécules ayant une forte affinité pour la surface de la phase stationnaire sont retenues plus longtemps, tandis que les molécules ayant une faible affinité sont éluées plus rapidement. La phase stationnaire peut être constituée d'une résine ou d'un gel polymère, ou d'un matériau solide tel que de la silice ou de l'alumine. Les différents types de chromatographie d'adsorption sont la chromatographie en phase gazeuse (CPG), la chromatographie sur couche mince (CCM) et la chromatographie liquide haute performance (CLHP).

La chromatographie de partage : également appelée chromatographie liquide-liquide. Cette technique est basée sur la répartition différentielle des solutés entre deux liquides non miscibles, l'un constituant la phase stationnaire, l'autre la phase mobile. Elle va permettre de séparer des molécules très polaires comme les polyphénols retrouvés dans les extraits végétaux. Pour cette technique, deux types de chromatographie existent : la chromatographie de partage sur phase normale et la chromatographie de partage sur phase inversée (35).

La principale différence entre la chromatographie de partage et la chromatographie d'adsorption réside dans la nature de la phase stationnaire utilisée pour séparer les composants du mélange. La chromatographie de partage utilise une phase stationnaire liquide, tandis que la chromatographie d'adsorption utilise une phase stationnaire solide.

II.5.2. La séparation liquide-liquide

L'extraction par solvant, ou extraction liquide-liquide, est une technique de séparation isotherme en milieu liquide hétérogène. La méthode repose sur l'existence d'une différence de solubilité d'une substance dans deux liquides non miscibles. Pour ce faire, l'extrait liquide obtenu contenant les constituants à séparer (solutés) est mis en contact avec un solvant, qui constitue la seconde phase liquide. Ce solvant va préférentiellement extraire un ou plusieurs solutés. Les deux nouvelles phases liquides obtenues vont se séparer par différence de masses volumiques pour obtenir l'extrait purifié, correspondant au solvant contenant les solutés d'intérêt, et le raffinat, correspondant lui à l'extrait liquide initial ayant perdu la majorité de ces mêmes constituants.

II.6. Les techniques de séchage

Pour conserver les extraits aqueux avant de passer à l'étape de formulation, il est nécessaire de passer par une étape de séchage pour éviter un développement microbien et préserver les qualités organoleptiques du produit. Le séchage peut être effectué par lyophilisation, atomisation ou zéodratation (35).

II.6.1. La lyophilisation

La lyophilisation, aussi appelée cryodessiccation, consiste à surgeler l'extrait à des températures allant de -20°C à -80°C avant de lui faire subir une sublimation sous vide. L'eau *in situ* passe ainsi directement d'un état solide à un état gazeux, ce qui va permettre une dessiccation extrêmement efficace de l'extrait, la quasi absence d'eau dans l'extrait prévenant le développement des micro-organismes (Figure 15).

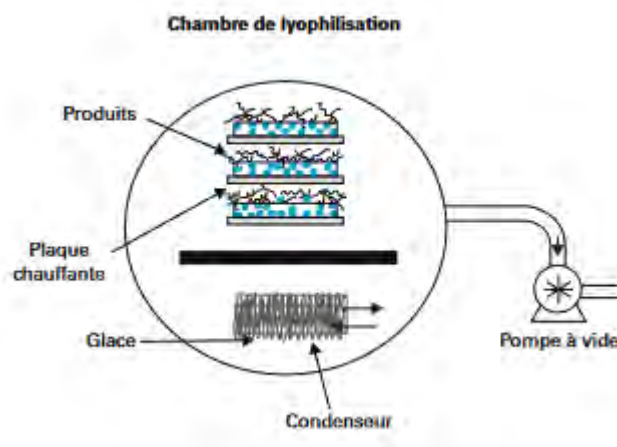


Figure 15 : Principe d'un lyophilisateur (35)

Cette technique permet une conservation à long terme et une obtention de produits finaux de haute qualité, tout en préservant la structure et les propriétés aromatiques des extraits.

II.6.2. L'atomisation

L'atomisation est une technique de séchage qui s'effectue à l'aide d'une tour appelée atomiseur (Figure 16). Au niveau de l'organe de pulvérisation, le liquide va être converti en une suspension de fines gouttelettes dont le diamètre est compris entre 10 et 300 μm . Un

circuit d'air chaud va ensuite venir sécher ces gouttelettes et entrainer l'extrait sec vers le bas de la chambre. Différentes technologies de pulvérisation du liquide sont disponibles, telles que des turbines centrifuges pour éjecter le liquide en fines gouttelettes, des buses sous pression ou des buses sous pression avec injection d'air. La taille des gouttelettes va dépendre de divers facteurs tels que la pression, la vitesse de l'air et le diamètre de l'orifice, et peut être réglée pour atteindre une taille optimale.

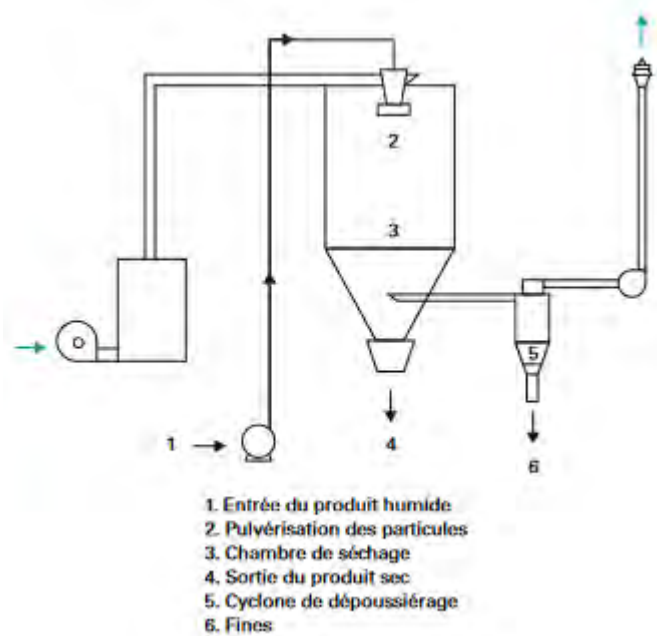


Figure 16 : Principe d'un atomiseur (35)

La pulvérisation permet d'augmenter la surface d'échange gaz/liquide, conduisant à des temps de séchage très courts (de 10 à 60 s).

II.6.3. La zéodratation

La zéodratation est une technique récente de déshydratation utilisant des adsorbants appelés zéolithes. Ces matériaux sont des minéraux microporeux formés par un réseau tridimensionnel d'oxydes métalliques (aluminium, silicium, etc.) liés par des atomes d'oxygène. Les zéolithes ont une structure cristalline avec des canaux ou des pores uniformes de taille définie, généralement de l'ordre de 0,3 à 1 nanomètre. En raison de leur structure poreuse unique, les zéolithes peuvent séparer des molécules en fonction de leur taille, leur polarité, leur charge ou leur affinité pour la surface du matériau. Les zéolithes peuvent également présenter une sélectivité chimique en fonction de la forme et de la taille des

molécules. Cette sélectivité peut être modifiée par la modification de la composition chimique ou de la taille des pores de la zéolithe.

La zéodratation se pratique à une température comprise entre -20 et $+60$ °C. Cela permet d'opérer sans détérioration des qualités organoleptiques préservant la totalité des arômes, des colorants, des vitamines et des antioxydants. Le cycle d'élimination de l'eau par sublimation est relativement rapide allant de 5 à 12 h. Contrairement à la lyophilisation, un système de réfrigération n'est pas nécessaire puisque les vapeurs d'eau sont captées par les zéolites.

L'étape de régénération de la zéolithe consiste à chauffer l'adsorbant à environ 250 à 300 °C pour éliminer l'eau puis à le refroidir par contact avec de l'air froid (Figure 17).

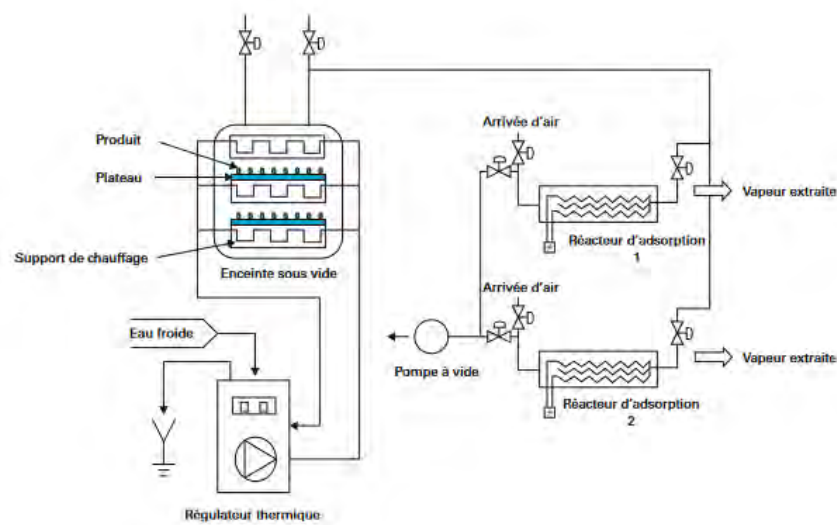


Figure 17 : Principe d'un dispositif de zéodratation (35)

Suite à cette étape de séchage, un extrait sec est récupéré. L'extrait sous forme sèche est rarement utilisé sous cette forme pour une utilisation cosmétique. Des étapes de formulation et de tests destinés à éprouver son efficacité vont être nécessaires à sa commercialisation.

III. De l'extrait brut à l'actif cosmétique

L'extrait brut ne peut pas être commercialisé en tant que tel. Une étape de formulation supplémentaire peut être nécessaire, avant de soumettre le produit à des tests destinés à évaluer et apporter des preuves de son efficacité pour apposer des allégations sur les supports marketing après commercialisation. On parle d'objectivation de l'efficacité d'un produit cosmétique (46).

III.1. La formulation de l'extrait brut en actif cosmétique

Suite à l'obtention de l'extrait brut et selon l'incorporation souhaitée de l'actif dans la formule cosmétique, une étape de formulation est parfois nécessaire. Différentes formulations peuvent être réalisées pour un même extrait, pour moduler sa solubilité finale. On parlera de liquide standardisé dans différents excipients.

Les extraits liquides tels que les huiles végétales sont directement incorporables à une formule cosmétique, tandis que les formes pâteuses des extraits secs les rendent difficilement formulables en raison de difficultés de prélèvement, de solubilité et d'hétérogénéité. Pour faciliter leur incorporation, une étape de mise sur support solide ou liquide est nécessaire, adaptable selon le produit fini souhaité.

Une mise sur support liquide consiste à diluer l'extrait sec dans un solvant compatible avec un usage cosmétique. La solubilité finale de l'extrait à usage cosmétique dépendra du choix de ce solvant. Pour un extrait incorporé en phase aqueuse, les solvants seront la glycérine, le propylène glycol ou l'eau par exemple, tandis que différentes huiles végétales pourront être utilisées pour un actif incorporé en phase grasse.

La mise sur support solide, plus complexe, va permettre d'adsorber l'extrait sur un support solide de nature variée (polysaccharide, silice, amidon, etc.). Elle peut être réalisée selon différentes techniques, reposant sur différents procédés. Le procédé peut être chimique (cas de la polymérisation en émulsion), physico-chimique (cas de l'évaporation du solvant) ou physico-mécanique (cas de l'atomisation par exemple) (47).

Toutefois, il est important de noter que les extraits, formulés ou bruts, doivent respecter des normes de stabilité et de conservation. Si l'extrait ne remplit pas les critères de conservation

par lui-même, un système conservateur est ajouté. Pour tester la stabilité de l'extrait, des études sont réalisées sur l'actif seul et sur l'actif incorporé dans le produit incorporé dans la formule. La stabilité est évaluée en fonction du temps (1 mois, 3 mois et 6 mois généralement) et de la température. Pour tester l'efficacité des conservateurs, un challenge-test est réalisé. Il s'agit d'une technique expérimentale permettant d'évaluer la résistance aux bactéries, levures et moisissures du système de conservation choisi. Des études de toxicité sont également réalisées en parallèle. Une fois ces tests effectués, l'actif cosmétique va être soumis à la réglementation cosmétique ainsi qu'à des tests pour prouver son efficacité, et pouvoir apposer des allégations sur les supports marketing.

III.2. Les extraits obtenus par upcycling de déchets et sous-produits de fruits et légumes utilisés en tant qu'actifs cosmétiques

Les actifs sont les ingrédients responsables des propriétés des produits. Ils peuvent être séparés en deux catégories : les actifs d'origine naturelle et les actifs d'origine synthétique. Les actifs synthétiques, majoritairement utilisés, subissent des réglementations limitantes de plus en plus lourdes, notamment dans le règlement européen n°1223/2009 (48). Les exigences en matière de sécurité se durcissent : de nombreux ingrédients considérés comme dangereux pour la santé ou l'environnement sont interdits, et les dossiers d'autorisation, notamment en matière de tests de sécurité, se doivent d'être plus robustes. Ces contraintes associées aux nouvelles exigences des consommateurs incitent les formulateurs à les remplacer par des actifs naturels. Les actifs synthétiques ne seront pas abordés dans ce travail, puisque la matière première utilisée pour la création d'actifs cosmétiques par upcycling de déchets et sous-produits de fruits et légumes est, par essence, naturelle.

Les actifs naturels se composent d'un mélange de composés organiques possédant des structures chimiques diverses et des activités biologiques particulières agissant en synergie. Selon la matière première et la méthode d'extraction utilisée, la nature des molécules extraites varie (composés volatils ou non, plus ou moins polaires, etc.) (34). Les actifs naturels découlant d'un processus d'upcycling de déchets et sous-produits de fruits et légumes utilisés en cosmétique se présentent essentiellement sous trois formes : les huiles essentielles, les huiles grasses végétales et les extraits.

III.2.1. Les huiles essentielles

Issues de plantes aromatiques, les huiles essentielles sont composées majoritairement de molécules volatiles, souvent très odorantes, appartenant majoritairement au groupe des terpènes. Selon la norme AFNOR T75-005 (49), les huiles essentielles sont obtenues par trois techniques principales ne nécessitant pas de solvants organiques ou de produits chimiques. Les huiles essentielles issues de plantes fraîches ou sèches sont obtenues par hydrodistillation ou entraînement à la vapeur, tandis que les huiles essentielles issues d'espèces du genre *Citrus* (péricarpe ou zeste d'agrumes) sont obtenues par expression à froid du péricarpe de leurs fruits.

Les huiles essentielles obtenues par upcycling de déchets et sous-produits de fruits et légumes sont encore marginales, et concernent le domaine de la parfumerie essentiellement. Ces sont des huiles essentielles d'agrumes obtenues par expression à froid, sur des sous-produits de l'industrie du jus de fruit, comme l'orange, le pamplemousse et le citron. Ces huiles essentielles sont utilisées pour leurs propriétés stimulantes, tonifiantes et rafraîchissantes.

III.2.2. Les huiles grasses végétales

Les huiles grasses proviennent de plantes oléagineuses qui présentent la particularité de contenir une quantité importante de lipides dans leurs fruits, noix ou graines (50). Composées principalement de triglycérides (95-99 %), acides gras et vitamines, elles peuvent être utilisées comme actifs dans une formulation cosmétique, notamment pour leurs propriétés hydratantes et protectrices (51). Ces huiles végétales sont obtenues par trituration, un processus regroupant différents procédés mécaniques et/ou chimiques nécessaires pour obtenir une huile de qualité, avec un rendement optimisé. Lorsque l'huile est obtenue uniquement par un pressage mécanique à froid, elle est dite vierge. Les graines peuvent être chauffées avant d'être pressées afin d'augmenter le rendement d'extraction. Une étape d'extraction par solvant à partir des résidus de pression, appelés tourteaux de pression, peut être ajoutée à ce procédé. Dans une démarche d'upcycling, le pressage à froid est utilisé pour extraire l'huile de fruits oléagineux entiers, tandis que l'extraction par solvant sera utilisée sur les tourteaux de pression, résidus d'extraction d'huiles alimentaires.

Pour des raisons de conservation, d'odeur et d'altération, une étape de raffinage est parfois nécessaire afin d'éliminer toutes les impuretés extraites et ainsi nettoyer l'huile. Cette étape

de raffinage, qui peut être réalisée selon un procédé chimique ou physique, est indispensable lorsque l'huile est obtenue par extraction par solvant (52).

Ces huiles végétales sont à distinguer des macérats huileux, obtenus par macération d'une matière première végétale dans une huile végétale vierge. Les macérats huileux correspondent donc à des huiles contenant des principes actifs de plantes non oléagineuses.

Ci-dessous sont présentés dans le tableau 6 des exemples d'huiles grasses végétales obtenues par upcycling de déchets et sous-produits de fruits et légumes, leurs composés d'intérêt principaux ainsi que leur utilisation en cosmétique :

Nom commun	Nom INCI	Partie utilisée	Composés d'intérêt principaux	Propriétés	Exemple de fournisseur (s)
Abricot	<i>Prunus armeniaca</i> kernel oil	Noyaux	Acide oléique Acide linoléique Caroténoïdes Vitamines A et E Phytostérols	Adoucissante Nourrissante Illuminatrice, Antioxydante	Biolie EarthOil by Univar Solutions
Argousier	<i>Hippophae rhamnoides</i> seed Oil / <i>Rosmarinus officinalis</i> extract	Noyaux	Acide linoléique Acide linoléique Acide oléique	Hydratante Régénérante	All Organic treasures
Avocat	<i>Persea gratissima</i> (Avocado) oil	Fruit entier	Acide palmitique Acide stéarique Acide palmitoléique Acide oléique Acide linoléique Stérols, phytostérols Vitamines A et E	Nourrissante Protectrice	Laboratoires Expanscience EarthOil by Univar Solutions
Chanvre	<i>Cannabis sativa</i> seed oil	Graines	CBD Acide linoléique Acide linoléique Polyphénols dont flavonoïdes Terpénoïdes	Antioxydante Nourrissante Apaisante	The Upcycled beauty company Biolie
Framboise	<i>Rubus idaeus</i> (Raspberry) seed oil	Graines	Acides gras essentiels Vitamine E	Nourrissante Hydratante	The Upcycled beauty company
Grenade	<i>Punica granatum</i> seed oil	Noyaux	Acide punicique Flavonoïdes Polyphénols Phytohormones	Anti-oxydante Anti-inflammatoire	All Organic treasures

Macadamia	<i>Macadamia integrifolia</i> seed oil	Graines	Acide palmitique Acide palmitoléique Acide oléique Acide linoléique	Restructurante Nourrissante Protectrice Adoucissante	EarthOil by Univar Solutions
Maracuja (fruit de la passion)	<i>Passiflora edulis</i> seed oil	Graines	Tocotriénols Tocophérols Acide linoléique	Hydratante Protectrice	Laboratoires Expanscience
Myrtille	<i>Vaccinium myrtillus</i> seed oil	Graines	Caroténoïdes standardisés Acides gras essentiels Phytostérols Pro-rétinol (vit A) Anthocyanidines Acide linoléique Acide alpha-linolénique Acide oléique	Défense lumière bleue Hydratante	The Upcycled beauty company Givaudan
Pomme	<i>Malus sp.</i> seed oil	Grignon	Acides gras essentiels Phytostérols Vitamine E Quercétol	Hydratante Antioxydante Tonifiante	Sabo
Prune	<i>Prunus domestica</i> seed oil	Pépins	Acide oléique Tocophérols	Apaisant	Biolie Laboratoire Expanscience
Raisin	<i>Vitis vinifera</i> seed oil	Marc de raisin	Acide palmitique Acide stéarique Acide linoléique Acide oléique Flavonoïdes Vitamine E	Régénérante Hydratante	Olvea EarthOil by Univar Solutions
Tomate	<i>Solanum lycopersicum</i> seed oil	Graines	Acide palmitique Acide stéarique Acide oléique Acide linoléique Acide alpha-linolénique	Anti-oxydante	Aromantic

Tableau 6 : Exemples d'huiles grasses végétales extraites à partir de déchets ou sous-produits alimentaires upcyclés

III.2.3. Les extraits

Les extraits, obtenus aux moyens de solvants ou différentes techniques d'éco-extraction décrites précédemment, offrent des propriétés très intéressantes d'un point de vue cosmétique de par leur composition, souvent peu connue et présentant une grande complexité. Dans l'annexe 2 sont présentés des exemples d'extraits naturels obtenus par upcycling de déchets et sous-produits de fruits et légumes, mettant en avant la diversité des

techniques utilisées mais également des composés présents et des propriétés cosmétiques associées.

Les différents extraits obtenus sont soumis à une réglementation stricte, permettant de justifier de leurs propriétés sous forme d'allégations, approuvant leur efficacité et pouvant être apposées sur les différents supports marketing.

III.3. Règlementation

Les produits cosmétiques dont les actifs cosmétiques et leur mise sur le marché sont actuellement soumis aux réglementations issues du parlement européen (Règlement CE n°1223/2009 du Parlement européen et du Conseil du 30 novembre 2009) adopté le 11 juillet 2013 (48) et de l'article 3 de la Loi française n°2014-201 du 24 février 2014 (53) portant sur diverses dispositions d'adaptation au droit de l'Union Européenne dans le domaine de la santé. Contrairement aux médicaments, définis dans l'article L.5111-1 du Code de la santé publique (54), les produits cosmétiques ne peuvent présenter des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines.

Différentes directives générales sont mises en place pour orienter les entreprises de formulation cosmétique et assurer aux consommateurs la qualité et la sécurité des produits qu'ils utilisent. Les propriétés des produits cosmétiques sont revendiquées par les fournisseurs sous forme d'allégations. A l'échelle française, le terme d'allégation a été défini par l'ARPP comme « toute revendication, indication ou présentation utilisée pour la publicité d'un produit ». Les allégations associées à un produit cosmétique concernent son efficacité ou tout autre caractéristique de ce dernier, doivent être choisies avec précision et s'appuyer sur des preuves appropriées, notamment par le recours à des tests de 2 types : des tests objectifs permettant de mesurer la performance du produit à l'aide de tests instrumentaux, tests cliniques, etc., et des tests de satisfaction reposant sur la perception du consommateur après utilisation du produit. L'article 20 du règlement européen n°1223/2009 et le règlement (UE) n°655/2013 de la Commission du 10 juillet 2013 (55) établissent les critères communs auxquels les allégations relatives aux produits cosmétiques doivent répondre pour pouvoir être utilisées. Ces allégations reposent essentiellement sur la présence d'actifs cosmétiques dans le produit, et de ce fait, de leur efficacité. Cette objectivation est réalisée à l'aide de différents tests.

III.4. Objectivation

Le Règlement Européen relatif aux cosmétiques (CE 1223/2009) exige des preuves scientifiques d'efficacité pour les produits cosmétiques (48). Afin d'objectiver scientifiquement l'efficacité d'un actif cosmétique seul ou intégré à un produit fini, des études *in vitro*, *ex vivo*, cliniques ou encore des tests consommateurs vont être réalisés.

III.4.1. Les études *in vitro*

Afin de constituer des banques de cellules caractéristiques de la peau, des déchets opératoires provenant de prélèvements comme par exemple de vergetures, fonds de ride, ulcères de jambe et cicatrices pathologiques, sont récupérés. Les cellules de soutien telles que les fibroblastes et les kératinocytes, situées en surface de la peau, vont être utilisées pour tester les actifs cosmétiques sur leur destination précise.

Un fois le prélèvement réalisé, les cellules vont être cultivées en milieu spécifique, sous forme de monocouches ou sur des « lattices » de collagène, afin de constituer des modèles dermo-épidermiques de peaux reconstruites : on parle d'« épithéliums » reconstruits. Les techniques analytiques disponibles utilisent des dosages moléculaires (ADN, ARN) pour quantifier l'expression d'un gène, des dosages protéiques pour quantifier la sécrétion d'une protéine, des immuno-marquages sur culot cellulaire pour analyser en cytométrie en flux l'expression d'une protéine ou sur coupe histologique pour localiser son niveau d'expression (46).

Par ces méthodes vont pouvoir être testés un effet anti-collagénasique, la synthèse de glycosaminoglycanes pour un effet hydratant, un effet anti-élastasique, un effet anti-radicalaire ou encore un effet anti-oxydant (56).

III.4.2. Les études *ex vivo*

Les études *ex vivo* ou sur équivalents de peau, sont basées sur le maintien en survie de peau humaine (peau entière, épiderme et derme, tissus séparés, tissus adipeux, cheveux). Ces modèles permettent de s'approcher des conditions réelles d'utilisation des produits à tester afin de comprendre les mécanismes d'action de l'actif cosmétique sur la peau, puisque la peau conserve une morphologie, une structure et un métabolisme normal.

Différents modes d'application sont possibles : topique (à la surface de la peau), systémique (en milieu) ou par injection (intradermique ou sous-cutanée). L'application peut être unique ou chronique, et toute forme physique peut être appliquée (crème, sérum, liquide, solide, poudre, huile dans l'eau, eau dans l'huile, patch, aiguilles, injectable, etc.).

Ces modèles vont permettre de reproduire de nombreux stress extérieurs : exposition à la lumière (UVA, UVB, IR, Haute Energie Visible -HEV-) ou à la pollution (urbaine, air, extérieur, intérieur), agression chimique (pour alimenter la Fiche de Données de Sécurité, allergènes) ou mécanique, ou différentes températures et taux d'humidité par exemple.

Pourront ensuite être réalisées des analyses :

- histologiques, avec une batterie de colorations et d'immunomarquages permettant de visualiser différents marqueurs cellulaires et tissulaires ;
- biologiques, sur peau entière, épidermes séparés, broyats, extraits ou dans le milieu de culture ;
- génomiques, avec criblage à grande échelle et analyse de données génomiques. Identification des effets des produits sur la peau humaine grâce à l'étude de l'expression génique (puce à ADN, puce miRNA, qPCR) corrélés avec l'expression protéique des gènes d'intérêts.

Ces différentes méthodes vont permettre d'attester de nombreux effets, tels qu'un effet anti-âge, anti-pollution, anticellulite ou hydratant, parmi tant d'autres.

III.4.3. Les études cliniques

Une fois l'actif cosmétique intégré à un produit défini, il est soumis à des tests préliminaires en laboratoire permettant des ajustements de dosages et de concentrations. Il franchit ensuite des étapes de validation de sécurité et d'innocuité. Par la suite, le produit peut être utilisé chez l'Homme lors de tests en conditions réelles d'utilisation, afin d'apporter les preuves cliniques des allégations.

Une étude clinique implique des volontaires qui testent le produit soit dans des conditions normales d'utilisation (tests « in use »), soit dans des conditions expérimentales d'utilisation pertinentes comme un usage unique ou un usage maximisé. Les volontaires doivent être un panel représentatif de la population cible. Le choix d'une population d'étude adaptée est

déterminant pour le résultat. Les évaluations peuvent inclure des examens médicaux objectifs, des mesures d'experts en beauté et/ou instrumentales ainsi que les préférences des consommateurs par le biais de questionnaires d'auto-évaluation.

Les résultats pourront être analysés par des outils de biométrie permettant l'objectivation de revendications cosmétiques et dermatologiques. Les paramètres mesurés seront choisis selon les allégations souhaitées. Parmi les outils les plus utilisés nous pouvons citer :

- Le cornéomètre, utilisé pour mesurer le niveau d'hydratation des couches superficielles de la peau ;
- Le tewamètre, permettant de mesurer la perte insensible en eau, paramètre renseignant sur l'intégrité de la barrière cutanée ;
- Des systèmes tels que l'AEVA-HE² associant des capteurs 3D haute résolution pour la mesure de la forme et du relief cutané sur le vivant, et un logiciel, ici AEVA, qui permet la gestion des mesures en quantifiant les variations sur les pores, les rides et ridules, les plis et les volumes, afin d'évaluer l'efficacité de produits de soins et anti-âge.

III.4.4. Les tests consommateurs et l'évaluation sensorielle

Ces études offrent la possibilité d'évaluer scientifiquement, ensemble ou séparément, et simultanément, la tolérance, les propriétés organoleptiques, le ressenti, la performance perçue et la satisfaction globale des produits.

Les informations obtenues grâce à ces tests auprès des consommateurs sont utilisées à diverses fins, notamment pour le screening des prototypes, les évaluations concurrentielles, le développement de produits, la tolérance et l'objectivation de l'efficacité. Elles permettent de soutenir différents types d'allégations sur différents types de sujets pour les actifs cosmétiques.

Une fois ces études réalisées, une campagne marketing peut être développée, et l'actif commercialisé. La démarche d'utilisation de déchets et sous-produits de fruits et légumes reposant sur une évidence écologique et une demande du consommateur, il est intéressant pour les fournisseurs de certifier leurs actifs cosmétiques, plus-value et gage de qualité pour les consommateurs.

III.5. Certification

Afin de garantir la qualité des matières premières et des produits cosmétiques naturels et biologiques, une démarche de certification est créée à partir de 1990. Un produit cosmétique certifié est un produit formulé, marketé, produit et vendu selon un label et contrôlé par un organisme certificateur. Ces labels vont avoir un objectif commun : favoriser l'utilisation d'ingrédients issus de l'agriculture biologique et limiter ou interdire l'utilisation d'ingrédients synthétiques et/ou issus de la pétrochimie, tout en étant garant des conditions animale et humaine, et du maintien de la biodiversité.

Aujourd'hui, la démarche de certification est devenue assez importante pour être un prérequis à la vente dans certains réseaux. Elle reste la seule manière officielle pour les fournisseurs et les marques de se démarquer de la cosmétique conventionnelle, et de leur concurrence. Il existe différents référentiels et certificateurs pour accompagner les acteurs du secteur dans cette démarche.

Pour obtenir un produit certifié, la première étape est de choisir des matières premières approuvées ou acceptées par le cahier des charges du label. Vient ensuite l'étape de formulation, en prenant garde de respecter les différentes exigences qualitatives et quantitatives du cahier des charges à l'aide de matrices de calculs. Le logo de certification sera apposé sur les packagings une fois le produit commercialisé.

Une des certifications délivrées les plus répandues est la certification COSMOS, un référentiel signifiant COSMetic Organic Standard, délivrée par Ecocert. Il a été créé en 2011 par cinq associations. Cette certification permet d'une part la commercialisation de produits biologiques, certifiés COSMOS Organic (COSMOS O), et d'autre part de produits naturels, certifiés COSMOS Natural (COSMOS N). Elle garantit que les produits sont fabriqués *via* des procédés respectueux de l'environnement et de la santé, dans le respect de la biodiversité ainsi que l'absence d'ingrédients pétrochimiques ou d'OGM. Un produit est certifié COSMOS N si 95% des ingrédients sont végétaux et si un pourcentage minimum d'ingrédients de la formule totale sont biologiques (10% pour un produit rincé, 20% pour un produit non rincé). Le référentiel COSMOS prend aussi en compte dans son règlement les PPAI (Physically Processed Agro-Ingrédient) et CPAI (Chemically Processed Agro-Ingrédient). Les PPAI représentent les matières physiquement transformées, et les CPAI représentent les matières chimiquement transformées. Pour qu'une formule soit certifiée par le référentiel COSMOS N,

il est nécessaire que le rapport entre les PPAI bio et le total des PPAI soit supérieur à 95%. Afin de connaître les CPAI et PPAI de chaque matière première, les fournisseurs ou distributeurs doivent fournir une attestation ou un certificat COSMOS. Pour le label COSMOS Organic comme pour le label COSMOS Natural, les greffons pétrochimiques contenus dans certaines matières premières certifiées COSMOS ne doivent pas excéder 2% en masse du produit fini.

En 2020, une nouvelle norme visant à établir un cadre solide et crédible pour la certification des ingrédients et produits upcyclés, tout en reflétant la capacité actuelle du secteur, voit le jour (57). Créée par l'Upycled Food Association (UFA), elle est accompagnée d'une démarche de certification « Upycled », premier programme de certification tierce partie au monde pour les ingrédients et produits alimentaires recyclés.

IV. Discussion et perspectives

L'upcycling semble s'imposer comme une évidence dans différents domaines, tels que la mode, l'alimentation ou le domaine cosmétique. Intégré au concept d'économie circulaire, cette méthode permet de mettre l'accent sur la nécessité, d'une part, de concevoir de nouveaux modes de production, mais également de promouvoir une consommation responsable. Or, trop souvent, l'économie circulaire est réduite à la seule question des déchets, faisant fi des enjeux essentiels liés aux produits et services eux-mêmes. L'économie circulaire implique en effet d'ancrer d'abord son modèle économique dans une démarche de sobriété : sobriété dans l'utilisation des ressources naturelles, sobriété dans la consommation.

L'éco-conception des produits, en favorisant l'utilisation durable des ressources, devient ainsi un facteur clé essentiel pour fabriquer durablement. Les producteurs se trouvent responsabilisés et incités à éco-concevoir leurs formules et emballages, tout en veillant à optimiser les processus industriels et à gérer les déchets de production. Une boucle vertueuse se structure ainsi. De même, l'accompagnement des consommateurs vers plus de sobriété participe à ce mouvement global de responsabilisation de chacun (58).

Le surcyclage des déchets de la chaîne alimentaire est un pas important en direction d'une économie durable. De cette manière, il est possible d'exploiter des ressources naturelles précieuses et de réduire l'impact sur l'environnement. Cependant, les avantages des ingrédients cosmétiques upcyclés ne se limitent pas à la durabilité. Comme nous l'avons vu, les composants des déchets alimentaires tels que les pelures, les graines, les racines, etc, sont souvent les plus riches en composants actifs (protéines, sucres, caroténoïdes, vitamines, polysaccharides et divers polymères d'origine naturelle) considérés comme excellents pour la fabrication d'ingrédients cosmétiques hautement efficaces.

Il est important d'identifier non seulement la meilleure technique d'extraction pour ces déchets, caractérisés par la complexité de leurs nutriments, mais aussi de prendre en compte leur potentiel en tant que véhicule de pathogènes et de substances nocives pour la santé humaine, comme les résidus de pesticides. Par conséquent, il est nécessaire d'établir des pratiques appropriées d'approvisionnement, de transport pour ces produits, ainsi que de tester les composants nocifs. Un autre aspect à prendre en compte est la variabilité de la composition de ces déchets liée, par exemple, aux conditions de culture ou à la saisonnalité

des produits. Il est donc nécessaire de standardiser les méthodes de production et d'extraction pour obtenir des caractéristiques reproductibles entre différents lots.

La production d'un nouvel ingrédient n'est bien sûr pas anodine, et ce, quel que soit le processus utilisé. Chaque étape de la vie d'un produit cosmétique engendre des impacts sur l'environnement. Aucun produit, même se revendiquant « vert » ou « écologique », n'est neutre. En effet, il nécessite des matières premières, de l'énergie pour sa fabrication, son transport, parfois son utilisation, et devient un jour un déchet qui doit être recyclé ou éliminé. Tout ceci génère des impacts environnementaux plus ou moins importants, qui affectent la qualité de l'air, de l'eau, les ressources naturelles et la santé humaine. Il est donc nécessaire de mesurer également les impacts liés à son développement, qu'il s'agisse des consommations en énergie, en eau, du transport des matières premières, etc.

Dans cette démarche d'éco-extraction, le concept d'éco-extrait pourrait être introduit. Il constituerait un extrait obtenu et commercialisé de telle manière qu'il puisse être le fruit de toute une chaîne de valeurs dans les deux sens du terme : économique et écoresponsable. Cette chaîne débiterait par la récolte puis se poursuivrait par les procédés de transformation, d'extraction et de séparation et se finirait par les étapes de formulation et de commercialisation. Cet « éco-extrait » d'actifs cosmétiques répondant aux nouvelles règles de la durabilité devrait être identifiable à l'aide d'un label ou d'une norme européenne (35).

VI. Conclusion

L'upcycling des déchets et sous-produits de fruits et légumes pour la production d'actifs cosmétiques est une méthode innovante pour répondre aux préoccupations croissantes des consommateurs pour des produits plus durables et responsables. Cette approche peut également aider à réduire les émissions de gaz à effet de serre associées à l'élimination des déchets de fruits et légumes, ce qui a un impact significatif sur l'environnement.

La technologie de production d'actifs cosmétiques à partir de déchets et de sous-produits de fruits et légumes est complexe et exige des compétences en chimie, en biologie et en génie des procédés. Les techniques de traitement et de transformation doivent être soigneusement sélectionnées pour maximiser l'extraction des ingrédients actifs tout en préservant leur qualité et leur efficacité.

Les ingrédients cosmétiques obtenus par upcycling des déchets de fruits et légumes peuvent avoir des propriétés intéressantes, voire supérieures à celles d'ingrédients non upcyclés, telles que des propriétés antioxydantes, hydratantes, apaisantes ou régénérantes. De plus, les ingrédients obtenus par upcycling peuvent être utilisés dans une variété de formulations cosmétiques, notamment dans les soins du visage, les soins capillaires et les produits de soins pour le corps.

Cependant, il est important de souligner que l'upcycling des déchets de fruits et légumes pour la production d'actifs cosmétiques n'est pas une solution universelle. Cette approche peut nécessiter des investissements importants en termes de recherche et de développement pour adapter les technologies de traitement et de transformation aux spécificités des matières premières disponibles. L'upcycling implique une stabilisation de la matière première, du transport, ainsi qu'une extraction végétale parfois très coûteuse, engendrant de nouveaux déchets.

En conclusion, l'upcycling des déchets de fruits et légumes pour la production d'actifs cosmétiques est une approche prometteuse pour répondre aux besoins croissants des consommateurs pour des produits plus durables et responsables. Cette approche est complexe et exige des compétences spécialisées, mais le surcyclage permet aussi un gain de résilience en situation de crise, et sécurise les approvisionnements. Les sous-produits inutilisés sont moins soumis aux situations de pénurie ou aux spéculations financières, et représentent

un revenu d'appoint pour des producteurs en situation difficile. Les bénéfices de l'upcycling sont à la fois environnementaux, économiques et sociaux.

Si les efforts concernant les actifs cosmétiques sont prometteurs, il reste encore à étendre la démarche d'upcycling aux autres matières premières constituant les produits cosmétiques. Également, dans une démarche d'économie circulaire complète, la sensibilisation des consommateurs aux éco-gestes et aux pratiques de consommation durables est indispensable puisque les analyses de cycle de vie démontrent que pour les produits « rincés » une grande partie de l'impact environnemental concerne la phase de consommation.

VII. Bibliographie

1. FAO. Global losses and food waste [Internet]. Rome: FAO; 2011 p. 38. Disponible sur: fao.org/3/mb060e/mb060e00.htm
2. Pörtner HO, Roberts DC, Tignor MMB, Poloczanska ES, Mintenbeck K, Alegría A, et al., éditeurs. Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. 2022.
3. Cosmetics & Toiletries - July/August 2022 - page95 [Internet]. [cité 28 févr 2023]. Disponible sur: https://cosmeticsandtoiletries.texterity.com/cosmeticsandtoiletries/july_august_2022?pg=95
4. Moving forward on food loss and waste reduction. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations; 2019 p. 182.
5. FAO. La situation mondiale de l'alimentation et de l'agriculture 2014. Rome; 2015 p. 183. (Ouvrir l'agriculture familiale à l'innovation).
6. Morganti P, Gao X, Vukovic N, Gagliardini A, Lohani A, Morganti G. Food Loss and Food Waste for Green Cosmetics and Medical Devices for a Cleaner Planet. *Cosmetics*. 28 janv 2022;9(1):19.
7. FAO. L'état de l'insécurité alimentaire dans le monde 2013: Les multiples dimensions de la sécurité alimentaire. Rome; 2013.
8. Charis M. Galanakis - Food Waste Recovery_ Processing Technologies, Industrial Techniques, and Applications-Elsevier Science (2020).pdf.
9. Article L541-1-1 - Code de l'environnement - Légifrance [Internet]. [cité 6 mars 2023]. Disponible sur: https://www.legifrance.gouv.fr/codes/article_lc/LEGIARTI000042176087
10. Schieber A, Stintzing FC, Carle R. By-products of plant food processing as a source of functional compounds — recent developments. *Trends in Food Science & Technology*. 1 nov 2001;12(11):401-13.
11. Sagar NA, Pareek S, Sharma S, Yahia EM, Lobo MG. Fruit and Vegetable Waste: Bioactive Compounds, Their Extraction, and Possible Utilization: Fruit and vegetable waste.... *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. mai 2018;17(3):512-31.
12. Banerjee J, Singh R, Vijayaraghavan R, MacFarlane D, Patti AF, Arora A. Bioactives from fruit processing wastes: Green approaches to valuable chemicals. *Food Chemistry*. juin 2017;225:10-22.
13. Renard CMGC. Extraction of bioactives from fruit and vegetables: State of the art and perspectives. *LWT*. juill 2018;93:390-5.

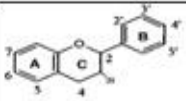
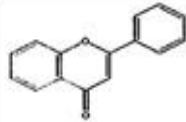
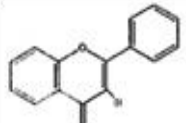
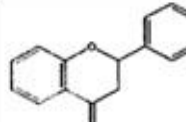
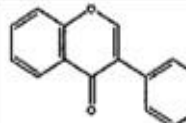
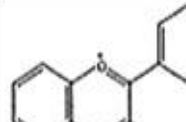
14. Diaz I, Namkoong J, Wu JQ, Giancola G. Amino acid complex (AAComplex) benefits in cosmetic products: In vitro and in vivo clinical studies. *J Cosmet Dermatol.* juill 2022;21(7):3046-52.
15. Zhang L, Falla TJ. Cosmeceuticals and peptides. *Clinics in Dermatology.* 1 sept 2009;27(5):485-94.
16. Boumefeg S. Cours phytochimie - Master1 : Biodiversité et Environnement S2-2020 [Internet]. 2020. Disponible sur: https://fsnv.univ-bba.dz/wp-content/uploads/2020/04/Cours_Phytochimie_Boumerfeg_S..pdf
17. Kanlayavattanakul M, Lourith N. Biopolysaccharides for Skin Hydrating Cosmetics. In: Ramawat KG, Mérillon JM, éditeurs. *Polysaccharides* [Internet]. Cham: Springer International Publishing; 2015 [cité 18 janv 2023]. p. 1867-92. Disponible sur: http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-16298-0_29
18. Kim E, Nam GW, Kim S, Lee H, Moon S, Chang I. Influence of polyol and oil concentration in cosmetic products on skin moisturization and skin surface roughness. *Skin Res Technol.* nov 2007;13(4):417-24.
19. Bissett DL. Common cosmeceuticals. *Clinics in Dermatology.* sept 2009;27(5):435-45.
20. Grune T, Lietz G, Palou A, Ross AC, Stahl W, Tang G, et al. Beta-carotene is an important vitamin A source for humans. *J Nutr.* déc 2010;140(12):2268S-2285S.
21. Santos TRJ, Santana LCL de A. Conventional and emerging techniques for extraction of bioactive compounds from fruit waste. *Braz J Food Technol* [Internet]. 4 mai 2022 [cité 20 déc 2022];25. Disponible sur: <http://www.scielo.br/j/bjft/a/3p3TDK7XSfdP6fT6t7ZYNHt/?lang=en>
22. Erb M, Kliebenstein DJ. Plant Secondary Metabolites as Defenses, Regulators, and Primary Metabolites: The Blurred Functional Trichotomy1[OPEN]. *Plant Physiol.* sept 2020;184(1):39-52.
23. Taiz L, Zeiger E, Møller IM, Murphy A. *Plant Physiology and Development.* Sinauer; 2014. 700 p.
24. Terahara N. Flavonoids in foods: a review. *Nat Prod Commun.* mars 2015;10(3):521-8.
25. Pagano I, Campone L, Celano R, Piccinelli AL, Rastrelli L. Green non-conventional techniques for the extraction of polyphenols from agricultural food by-products: A review. *Journal of Chromatography A.* 16 août 2021;1651:462295.
26. Caputi L, Aprea E. Use of terpenoids as natural flavouring compounds in food industry. *Recent Pat Food Nutr Agric.* janv 2011;3(1):9-16.
27. Tlais AZA, Fiorino GM, Polo A, Filannino P, Di Cagno R. High-Value Compounds in Fruit, Vegetable and Cereal Byproducts: An Overview of Potential Sustainable Reuse and Exploitation. *Molecules.* janv 2020;25(13):2987.
28. Fernandes P, Cabral JMS. Phytosterols: Applications and recovery methods. *Bioresource Technology.* 1 sept 2007;98(12):2335-50.

29. Araya NA, Chiloane TS, Rakuambo JZ, Maboko MM, du Plooy CP, Amoo SO. Effect of environmental variability on fruit quality and phytochemical content of soilless grown tomato cultivars in a non-temperature-controlled high tunnel. *Scientia Horticulturae*. 15 oct 2021;288:110378.
30. Rajha H, Darra N, Hobaika Z, Boussetta N, Vorobiev E, Maroun R, et al. Extraction of Total Phenolic Compounds, Flavonoids, Anthocyanins and Tannins from Grape Byproducts by Response Surface Methodology. Influence of Solid-Liquid Ratio, Particle Size, Time, Temperature and Solvent Mixtures on the Optimization Process. *Food and Nutrition Sciences*. 12 févr 2014;5:397-409.
31. Khoddami A, Wilkes M, Roberts T. Techniques for Analysis of Plant Phenolic Compounds. *Molecules*. 19 févr 2013;18(2):2328-75.
32. Do TKT. Évaluation des performances de la chromatographie sur couche mince haute performance (HPTLC) dans l'analyse (qualitative et quantitative) des métabolites secondaires dans les extraits naturels [Thèse de doctorat]. Université Nice-Sophia Antipolis; 2016.
33. Masif A. Notre expertise de l'olfaction 100 % naturelle avec les huiles essentielles [Internet]. SALVECO. 2022 [cité 28 févr 2023]. Disponible sur: <https://salveco.fr/blog/notre-expertise-de-l-olfaction-naturelle-avec-les-huiles-essentielles>
34. Azmir J, Zaidul ISM, Rahman MM, Sharif KM, Mohamed A, Sahena F, et al. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *Journal of Food Engineering*. août 2013;117(4):426-36.
35. Techniques de l'ingénieur. Extraction d'actifs cosmétiques [Internet]. Techniques de l'Ingénieur. 2016 [cité 11 janv 2023]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/cosmetiques-procedes-de-formulation-42634210/extraction-d-actifs-cosmetiques-j2215/>
36. Anastas PT, Zimmerman JB. Design through the 12 principles of green engineering. *Environ Sci Technol*. 1 mars 2003;37(5):94A-101A.
37. Dall'armellina A. Extraction-formulation de produits naturels issus du végétal dans des émulsions stables et conception de formulations sèches bioactives [Thèse de doctorat]. Avignon Université; 2021.
38. Plainfosse H. Recherche et développement d'ingrédients cosmétiques innovants favorisant la réparation cutanée à partir de matières premières naturelles d'origine méditerranéenne [Thèse de doctorat]. Avignon Université; 2019.
39. Article-Patrick-Brenac-ExpressionCosmetique-guide-prestataires-2014.pdf [Internet]. [cité 28 nov 2022]. Disponible sur: <https://www.green-ingredients.com/wp-content/uploads/2021/01/Article-Patrick-Brenac-ExpressionCosmetique-guide-prestataires-2014.pdf>

40. Khadhraoui B, Ummat V, Tiwari BK, Fabiano-Tixier AS, Chemat F. Review of ultrasound combinations with hybrid and innovative techniques for extraction and processing of food and natural products. *Ultrason Sonochem.* août 2021;76:105625.
41. Puri M, Sharma D, Barrow CJ. Enzyme-assisted extraction of bioactives from plants. *Trends in Biotechnology.* 1 janv 2012;30(1):37-44.
42. Kiszkiel-Taudul I, Starczewska B, Karpińska J, Kasabuła M. Application of Micellar Extraction for Isolation of Famotidine from Aqueous Samples Prior to its Chromatographic Determination. *J Surfactants Deterg.* 2017;20(6):1401-9.
43. Chemat F, Abert Vian M, Ravi HK, Khadhraoui B, Hilali S, Perino S, et al. Review of Alternative Solvents for Green Extraction of Food and Natural Products: Panorama, Principles, Applications and Prospects. *Molecules.* 19 août 2019;24(16):3007.
44. Yahya NA, Attan N, Wahab RA. An overview of cosmeceutically relevant plant extracts and strategies for extraction of plant-based bioactive compounds. *Food and Bioproducts Processing.* nov 2018;112:69-85.
45. Yahya NA, Attan N, Wahab RA. An overview of cosmeceutically relevant plant extracts and strategies for extraction of plant-based bioactive compounds. *Food and Bioproducts Processing.* nov 2018;112:69-85.
46. Lihoreau T, Viennet C, Elkhyat A, Jeudy A, Fanian F, Mac-Mary S, et al. Effets des cosmétiques sur la peau et leur objectivation. *Formulation [Internet].* janv 2018 [cité 13 févr 2023]; Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/doi/10.51257/a/v1/j3004>
47. Casanova F, Santos L. Encapsulation of cosmetic active ingredients for topical application - a review. *J Microencapsul.* févr 2016;33(1):1-17.
48. Règlement (CE) no 1223/2009 du Parlement européen et du Conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques.
49. NF ISO 4720 [Internet]. Afnor EDITIONS. [cité 23 févr 2023]. Disponible sur: <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-iso-4720/huiles-essentielles-nomenclature/fa043923/34164>
50. Alves AQ, da Silva VA, Góes AJS, Silva MS, de Oliveira GG, Bastos IVGA, et al. The Fatty Acid Composition of Vegetable Oils and Their Potential Use in Wound Care. *Adv Skin Wound Care.* août 2019;32(8):1-8.
51. Martini, M.-C., Seiller, M. *Actifs et additifs en cosmétologie*; Lavoisier: Paris, 2006; ISBN 978-2-7430-0711-9.
52. Morin O, Pagès-Xatart-Parès X. Vegetable oils & fats: Functional resources and nutritional interest. *OCL - Oleagineux Corps Gras Lipides.* 1 mars 2012;19:63-75.
53. Loi n° 2014-201 du 24 février 2014 portant diverses dispositions d'adaptation au droit de l'Union européenne dans le domaine de la santé.

54. Article L5111-1 - Code de la santé publique - Légifrance [Internet]. [cité 2 janv 2023]. Disponible sur: https://www.legifrance.gouv.fr/codes/article_lc/LEGIARTI000045404922
55. Règlement (UE) no 655/2013 de la Commission du 10 juillet 2013 établissant les critères communs auxquels les allégations relatives aux produits cosmétiques doivent répondre pour pouvoir être utilisées Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE.
56. Dini I, Laneri S. The New Challenge of Green Cosmetics: Natural Food Ingredients for Cosmetic Formulations. *Molecules*. 26 juin 2021;26(13):3921.
57. The Upcycled Certified Standard [Internet]. Upcycled Food Association. [cité 7 mars 2023]. Disponible sur: <https://www.upcycledfood.org/the-standard>
58. FEBEA. Livre blanc : Economie circulaire et secteur cosmétique [Internet]. 2018 mars p. 82. Disponible sur: <https://www.febea.fr/fr/newsroom/nos-publications/livre-blanc-economie-circulaire-secteur-cosmetique>

VIII. Annexes

Classe	Structure générale	Flavonoïde	Substituant
Flavanol		catéchine epicatéchine	3, 5, 7, 3', 4'-OH 3, 5, 7, 3', 4'-OH
Flavone		chrysrine apigénine rutine luteoline	5, 7-OH 5, 7, 4'-OH 5, 7, 3', 4'-OH, 3-rutinosé 5, 7, 3', 4'-OH
Flavonol		kaempferole quercétine myricétine tamarixétine	3, 5, 7, 4'-OH 3, 5, 7, 3', 4'-OH 3, 5, 7, 3', 4', 5'-OH 3, 5, 7, 3'-OH, 4-OMe
Flavanone (dihydroflavone)		naringène naringénine taxifoline	5, 4'-OH, 7-rhamnoglucose 5, 7, 4'-OH 3, 5, 7, 3', 4'-OH
Isoflavone		genistéine genistéine daïdzine daïdzeine	5, 4'-OH, 7-glucose 5, 7, 4'-OH 4'-OH, 7-glucose 7, 4'-OH
Anthocyanidines		apigénidine cyanidine	5, 7, 4'-OH 3, 5, 7, 4'-OH, 3, 5-OMe

Annexe 1 : Classification et structure des flavonoïdes (16)

Nom commun	Nom INCI	Type d'actif	Origine	Technique d'extraction	Composés d'intérêt principaux	Propriétés	Fournisseur
ABS Pomegrade sterols	Punica granatum Sterols	Liquide liposoluble	Péricarpes et graines de grenade	Pressage à froid des graines pour obtenir de l'huile puis fractionnement et récupération des stérols	Stérols	Amélioration de la fonction barrière Réduction de la perte en eau Hydratant	Active concepts
Alpha Glucosyl Hesperidin	Glucosyl Hesperidin	Hydrosoluble	Déchets d'agrumes	Extraction enzymatique	Glucose, hespéridine (bioflavonoïde)	Amélioration de la circulation Réduction des cernes Apaisant pour le cuir chevelu	Nagase
Effipulp	Persea Gratissima (Avocado) fruit extract (and) Maltodextrin	Poudre	Tourteau d'avocat	Hydrolyse enzymatique de pulpe d'avocat délipidée	Peptides	Stimulation de la synthèse endogène d'acide hyaluronique et augmente le volume de l'épiderme Restauration de la fonction cellulaire grâce à son effet détoxifiant	Laboratoires Expanscience
EquoTerra Blend	Brassica Oleracea Italica stem powder, Brassica Rapa Chinensis Powder, Spinacia Oleracea leaf powder, Brassica Oleracea Sabellica powder	Poudre	Brocolis, pak choi, épinard, chou frisé	Déshydratation puis pulvérisation	Sulforaphane, D-tréhalose, acide azélaïque, acide linoléique, rutine, lutéoline, apigénine 7 glucoside, isoquercitine, kaempferol, hespéridine, I gutemaine, L-arginine, acide cafatarique, acide coumarique, D-trehalose, coline, tryptophane, lutéine Mg, Ca	Anti-inflammatoire, hydratant, anti-âge, anti-pollution, détoxifiant, anti-oxydant Régénération de la peau au niveau moléculaire et cellulaire Reconstruction du tissu par la transmission d'éléments nutritionnels Action dépurative par l'activation d'enzymes antioxydantes	Atanor

FlavoSol Blend	Allium Ampeloprasum Powder Citrus Limon peel powder Daucus Carota Sativa powder Lagenaria Siceraria powder	Poudre	Peaux de citrons, carottes, Calebasses, poireaux	Déshydratation puis pulvérisation	Bêta-carotène, hespéridine, Vit D3, rutine, arginine, lysine, tyrosine, tryptophane, acide caféique, omega 6, vitexine, mélatonine, dAMP, guanosine, sucrose, salicortine, sérotonine, acide férulique, arctigénine, apigénine Mg, Ca, Fe, K, Na, P, Zn	Prévention des dommages photo induits (anti-oxydant) Protection de la matrice extracellulaire (stimulation mélanogénèse) Régénération par la détoxification des radicaux libres (inhibition métalloprotéinases)	Atanor
IBR-CalmDeAge	Glycerin (and) Water (and) Phoenix Dactylifera (Date) Seed Extract	Liquide hydrosoluble	Graines de dattes	Extraction aqueuse	Polyphénols et anti-oxydants	Réduit visiblement l'apparence des rougeurs cutanées et améliore le teint de la peau Réduit l'apparence des cernes	Lucas Meyer Cosmetics by IFF
PhytoCycle™ Orange	Eau (and) Citrus Aurantium Dulcis fruit extract (and) Lactobacillus Ferment	Liquide hydrosoluble	Déchets de pulpe d'orange et d'oranges petites ou « moches »	Broyage mécanique des déchets d'orange Extraction enzymatique Filtration pour isoler la fraction cationique/éliminer les enzymes Ajout d'un ferment Lactobacillus Filtration	Pseudo-protéine, cellulose	Protection contre l'humidité, Hydratant pour les cheveux Amélioration de la maniabilité des cheveux	Active concepts
Resveratrox	Vitis Vinifera (grape) Vine extract	Poudre ou liquide standardisé dans différents excipients	Sarments de vigne provenant de vignobles français	/	Monomères et oligomères de resvératrol	Anti-pollution Anti-oxydant Réduit les rides	Actichem

RubrumOx Blend	Solanum Lycopersicum Powder Citrus Sinensis Peel Powder Beta Vulgaris Root/Leaf Powder Punica Granatum Peel Powder	Poudre	Tomates, oranges, betteraves, grenades	Déshydratation puis pulvérisation	Lycopène, hespéridine, bétaine, vitamine B3, arginine, lysine, phénylalanine, tryptophane, acide caféique, acide glutamique, acide férulique, tyrosine, phosphocholine, sérotonine, acide jasmonique, tectoridin, kaempferol, acide ursolique, acide madecassique, guanosine, helichrysine Mg, Ca, Fe, K, Na, P	Stabilisation de la structure cellulaire de la peau Renforcement par apport de collagène Illumination en augmentant la vitalité de la cellule Hydratation	Atanor
Saniscalp	Propanediol (and) Water (and) Botrytis cinerea/Passiflora Edulis fruit extract/piceatannol ferment lysate filtrate	Liquide hydrosoluble	Graines de fruit de la passion	Conversion enzymatique (Laccase Technology par Solabia).	Dimères de piceatannols	Apaisant pour le cuir chevelu fragilisé en modulant les médiateurs inflammatoires et pour une action préventive et curative. Amélioration de la cohésion de la barrière du cuir chevelu en régulant la différenciation épidermique pour gérer la desquamation. Renforcement des défenses naturelles du cuir chevelu en limitant les déséquilibres du microbiote.	Solabia

SLVR Coffee	Coffea Arabica Seed Extract (and) Butyrospermum Parkii Butter (and) Tocopherol		Upcycling silverskin = fine couche protectrice de la cerise de café qui tombe du grain pendant le processus de torréfaction Téguments de grains de café	CO2 supercritique	Acylglycérols, acides gras	Un concept biomimétique pour l'hydratation de la peau Enveloppe la peau d'une coque protectrice Soutient la fonction de barrière cutanée contre les agresseurs Réhydrate les jambes sèches	Mibelle
-------------	--	--	--	-------------------	----------------------------	---	---------

Annexe 2 : Exemples d'actifs cosmétiques upcyclés

L'UPCYCLING DE DÉCHETS ET SOUS-PRODUITS DE FRUITS ET LÉGUMES DANS LA CRÉATION D'ACTIFS COSMÉTIQUES

Présentée et soutenue publiquement par : SALVADOR Mathilde

Directeur de thèse : Monsieur le Professeur Nicolas FABRE

Lieu et date de soutenance : 30 mai 2023 à Toulouse

RESUME en français

La surconsommation des ressources, associée à la quantité de déchets produits, a un effet néfaste sur notre planète. Avec l'augmentation démographique et l'évolution des habitudes alimentaires, la production et la transformation des cultures horticoles, en particulier des fruits et légumes, ont augmenté de manière très significative pour répondre à la demande croissante, devenant un sérieux problème nutritionnel, économique et environnemental. En utilisant l'upcycling, méthode consistant à valoriser un déchet pour obtenir un produit de valeur supérieure, ces déchets et sous-produits de fruits et légumes deviennent une source précieuse en composés bioactifs pour la création d'actifs cosmétiques. En développant des techniques d'éco-extraction végétale, des actifs cosmétiques naturels, efficaces et objectivables vont pouvoir être produits, afin de se rapprocher d'un système d'économie circulaire, ou rien ne se perd, tout se transforme.

TITLE AND ABSTRACT

UPCYCLING OF FRUIT AND VEGETABLE WASTE AND BY-PRODUCTS FOR THE CREATION OF COSMETIC ACTIVE INGREDIENTS

The excessive consumption of resources, together with the amount of waste produced, has a negative impact on our planet. Population growth and changes in dietary habits have seen a significant increase in the production and processing of horticultural crops, particularly fruit and vegetables, to meet demand. This has serious implications for nutrition, the economy and the environment. The use of upcycling – the creation of a higher value product from waste – allows organic waste and by-products from fruit and vegetables to become a valuable source of bioactive compounds for the creation of active ingredients for cosmetics. Through the development of plant eco-extraction techniques, natural and effective cosmetic actives can be produced in line with a sustainable circular economy, where nothing is wasted, everything re-used.

DISCIPLINE administrative : Pharmacie

MOTS-CLES : Upcycling - Extraction végétale - Actif cosmétique

INTITULE ET ADRESSE DE L'UFR OU DU LABORATOIRE :

UFR de Santé – Département des Sciences Pharmaceutiques – 31062 TOULOUSE Cedex 09 – France