

**Contribuții la îmbunătățirea
indicatorilor de calitate ai
produselor cosmetice cu
ingrediente naturale utilizând
tehnici de modelare matematică și
simulare numerică**

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea Politehnica Timișoara
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ
de către

Ing. ELENA ADELA SELEJEAN (căs.MANEA)

**Conducător științific:
Prof. Emerit dr.ing. DELIA MARIA PERJU**

CUPRINS

Notății, abrevieri, acronime	8
Lista de Tabele	9
Lista de figuri	11
INTRODUCERE	14
OBIECTIVELE GENERALE ALE LUCRĂRII	17
1. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIUL CREMELOR EMULSIONATE... ..	19
1.1. Noțiuni generale privind cremele și emulsiile cosmetice	19
1.2. Calitățile unei creme cosmetice performante	20
1.3. Clasificarea cremelor cosmetice	21
1.4. Domenii de utilizare a cremelor și emulsiilor cosmetice și beneficiile acestora	23
1.4.1. Structura pielii	24
1.4.2. Funcțiile pielii	25
1.5. Generalități privind tehnologiile de obținere a emulsiilor și produselor cosmetice	26
1.5.1. Teorii ale emulsionării	27
1.5.1.1. Materii prime, substanțe active, aditivi, agenți de parfumare și aromatizare utilizați la prepararea emulsiilor cosmetice	29
1.5.1.2. Tehnologia de obținere a emulsiilor cosmetice	34
1.5.1.2.1. Tehnologia de obținere a emulsiilor cosmetice tip L/H	35
1.5.1.2.2. Tehnologia de obținere a emulsiilor cosmetice tip H/L	36
1.5.2. Stabilitatea emulsiilor cosmetice	39
1.5.3. Metode de monitorizare a stabilității cremelor cosmetice.	43
2. TEORIA SISTEMELOR, MODELAREA MATEMATICĂ ȘI SIMULAREA NUMERICĂ, MODALITĂȚI MODERNE DE REALIZARE A CUNOAȘTERII	47
2.1. Introducere	47
2.2. Abordarea teoriei sistemelor și a modelării – tendințe actuale	49
2.3. Conceptul de sistem	51
2.3.1. Modelare matematică	53

6 Cuprins

2.3.1.1. Modele matematice. Concepte și clasificare	54
2.3.1.2. Elemente matematice ale modelării statistice.....	57
2.3.1.3. Metode de determinare a coeficienților modelului	59
2.3.1.4. Indicatori ai adecvănței modelului.....	62
2.3.1.5. Simularea proceselor.....	64
3. SINTEZA PRINCIPALELOR LEGI ȘI REGLEMENTĂRI NAȚIONALE ȘI INTERNAȚIONALE PRIVIND CALITATEA PRODUSELOR COSMETICE	68
4. CERCETĂRI EXPERIMENTALE.....	74
4.1. Determinarea stabilității cremelor cosmetice în vederea previziunilor referitoare la termenul lor optim de valabilitate	75
4.2. Studii de stabilitate a cremelor cosmetice în funcție de variațiile de temperatură ale mediului, utilizând tehnica de modelare matematică	80
4.3. Determinarea modelelor matematice ce caracterizează comportamentul reologic al cremelor cosmetice	90
4.4. Studii referitoare la modificarea stabilității emulsiilor cosmetice în cazul proceselor de oxidare a acestora	99
4.5. Studiul cremelor cosmetice pe baza modelelor matematice statistice care reflectă dependențele existente între diferiți indicatori de calitate	105
4.6. Studiu complet privind termenul de valabilitate de 24 de luni a "Cremei antirid remineralizante" fabricată în laboratorul propriu al firmei S.C. Virago Beauty S.R.L.. Prelucrarea bazei de date (rezultate fizico-chimice) obținută în raportul livrat de Laboratorul S.C. Genmar Cosmetics S.R.L. utilizând metodele modelării matematice și prezentarea graficelor obținute, a ecuațiilor respective și a valorilor indicatorilor de adecvănță calculați	123
4.6.1. Studiu complet privind termenul de valabilitate de 24 de luni a "Cremei antirid remineralizante" fabricată în laboratorul propriu al firmei S.C. Virago Beauty S.R.L.....	123
4.6.2. Prelucrarea bazei de date (rezultate fizico-chimice) obținută în raportul livrat de Laboratorul S.C. Genmar Cosmetics S.R.L. utilizând metodele modelării matematice și prezentarea graficelor obținute, a ecuațiilor respective și a valorilor de adecvănță calculați	130
5. ETAPELE LANSĂRII PE PIAȚĂ A PRODUSELOR COSMETICE	133
6. CONCLUZII GENERALE	134

7. CONTRIBUȚII PERSONALE	150
BIBLIOGRAFIE.....	153
Lista publicațiilor rezultate în urma tezei de doctorat.....	161
ANEXE	163
A1 – Baza de date experimentale utilizată în cadrul studiului de cercetare 4.5....	163
A2 – Raport de studiu analitic privind testarea stabilității fizico-chimice	
CREMĂ ANTIRID REMINARALIZANTĂ – lot 01/2022.....	167
A3 – E-mail apreciere lucrări publicate.....	181

NOTAȚII, ABREVIERI, ACRONIME

A/U	apă/ulei
U/A	ulei/apă
H/L	hidrofil/lipofil
L/H	lipofil/hidrofil
A/U/A	apă/ulei/apă
U/A/U	ulei/apă/ulei
H/L/H	hidrofil/lipofil/hidrofil
L/H/L	lipofil/hidrofil/lipofil
RE	reziduu la evaporare
PE	pierdere prin evaporare
PM	pierdere de masă
BC	bacterii coliforme
NTG	număr total de germeni
T	timp
E1	emulsia 1
E2	emulsia 2
E3	emulsia 3
E4	emulsia 4

LISTA DE TABELE

Tabelul 4.1. Evoluția în timp a parametrilor fizico-chimici și microbiologici ai cremei hidratante 1.....	76
Tabelul 4.2. Evoluția în timp a parametrilor fizico-chimici și microbiologici ai cremei hidratante 2.....	77
Tabelul 4.3. Evoluția în timp a parametrilor fizico-chimici și microbiologici ai laptelui de corp 1.....	78
Tabelul 4.4. Evoluția în timp a parametrilor fizico-chimici și microbiologici ai laptelui de corp 2.....	79
Tabelul 4.5. Ecuțiile modelelor matematice statistice obținute pentru cele 4 creme studiate.....	79
Tabelul 4.6. Indicatorii de adecvanță ai modelelor matematice statistice determinate	80
Tabelul 4.7. Valorile pierderii prin evaporare ale celor 10 emulsii supuse studiului la $T=25^{\circ}\text{C}$	82
Tabelul 4.8. Valorile parametrilor microbiologici ale celor 10 emulsii supuse studiului la $T=25^{\circ}\text{C}$	82
Tabelul 4.9. Valorile pierderii prin evaporare ale celor 10 emulsii supuse studiului la $T=-15^{\circ}\text{C}$	83
Tabelul 4.10. Valorile parametrilor microbiologici ale celor 10 emulsii supuse studiului la $T=-15^{\circ}\text{C}$	83
Tabelul 4.11. Ecuțiile modelelor matematice statistice obținute pentru cele 10 probe depozitate în condiții normale și indicatorii de adecvanță calculați.	89
Tabelul 4.12. Ecuțiile modelelor matematice statistice obținute pentru cele 10 probe depozitate în condiții de stres și indicatorii de adecvanță calculați.....	89
Tabelul 4.13. Compoziția celor patru emulsii preparate.....	92
Tabelul 4.14. Ecuțiile reologice pentru emulsia A.....	98
Tabelul 4.15. Ecuțiile reologice pentru emulsia B, C și D (model Bingham)	98
Tabelul 4.16. Ecuțiile reologice pentru emulsia B, C și D (model Herschel-Bulkley)	99
Tabelul 4.17. Compoziția emulsiilor studiate.	108
Tabelul 4.18. Ecuțiile modelelor matematice.....	110
Tabelul 4.19. Indicatorii de adecvanță.	110
Tabelul 4.20. Ecuțiile modelelor matematice.....	111
Tabelul 4.21. Indicatorii de adecvanță	112
Tabelul 4.22. Erorile absolute ale modelelor matematice obținute la dependența RE funcție de timp, NTG și pH.	112
Tabelul 4.23. Ecuțiile modelelor matematice.....	114
Tabelul 4.24. Indicatorii de adecvanță	114

Tabelul 4.25. Ecuțiile modelelor matematice.....	116
Tabelul 4.26. Indicatorii de adecvanță	116
Tabelul 4.27. Erorile absolute ale modelelor matematice obținute la dependența NTG funcție de timp, RE și pH.	116
Tabelul 4.28. Ecuțiile modelelor matematice.....	118
Tabelul 4.29. Indicatorii de adecvanță.	118
Tabelul 4.30. Ecuțiile modelelor matematice.....	120
Tabelul 4.31. Indicatorii de adecvanță	120
Tabelul 4.32. Erorile absolute ale modelelor matematice obținute la dependența pH-ului funcție de timp, RE și NTG	120
Tabelul 4.33. Limitele de admisibilitate ale parametrilor măsurați pentru testarea produsului "Crema antirid remineralizantă".....	125
Tabelul 4.34. Valorile pierderii de masă obținute la 40±°C și 4±°C.....	127
Tabelul 4.35. Valorile pH-ului măsurate la 40±°C și 4±°C.....	127
Tabelul 4.36. Valorile densității relative măsurate la 40±°C și 4±°C	128
Tabelul 4.37. Ecuțiile modelelor matematice obținute și indicatorii de adecvanță calculați.	132

LISTA DE FIGURI

Fig. 1.1. Imagini microscopice optice ale emulsiilor.	20
Fig. 1.2. Organigrama operațiilor fluxului tehnologic de obținere a emulsiilor cosmetice	36
Fig. 1.3. Schema unei instalații de obținere a emulsiilor cosmetice	37
Fig. 1.4. Fenomenele de instabilitate a emulsiilor cosmetic	40
Fig. 2.1. Modelarea și simularea, modalități modern de realizare a cunoașterii	48
Fig. 2.2. Schema logică pentru abordarea structurală a teoriei modelării.....	50
Fig. 2.3. Reprezentarea sistemului etnic ca obiect al cercetării experimentale ...	52
Fig. 2.4. Schema logică pentru metodologia de desfășurare a modelării unui sistem sau proces	55
Fig. 2.5. Schema logică general a simulării	65
Fig. 4.1. Evoluția în timp a reziduului la evaporare pentru crema hidratantă 1	76
Fig. 4.2. Evoluția în timp a reziduului la evaporare pentru crema hidratantă 2	77
Fig. 4.3. Evoluția în timp a reziduului la evaporare pentru lapte de corp 1.....	78
Fig. 4.4. Evoluția în timp a reziduului la evaporare pentru lapte de corp 2.....	79
Fig. 4.5. Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 1 în condiții normale	84
Fig. 4.6. Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 1 în condiții de stres.....	84
Fig. 4.7. Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 2 în condiții normale	84
Fig. 4.8. Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 2 în condiții de stres.....	84
Fig. 4.9. Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 3 în condiții normale	85
Fig. 4.10. Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 3 în condiții de stres.....	85
Fig. 4.11. Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 4 în condiții normale	85
Fig. 4.12. Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 4 în condiții de stres.....	85
Fig. 4.13. Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 5 în condiții normale	86
Fig. 4.14. Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 5 în condiții de stres.....	86
Fig. 4.15. Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 6 în condiții normale	86
Fig. 4.16. Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 6 în condiții de stres.....	86

Fig. 4.17. Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 7 în condiții normale	87
Fig. 4.18. Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 7 în condiții de stres.....	87
Fig. 4.19. Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 8 în condiții normale	87
Fig. 4.20. Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 8 în condiții de stres.....	87
Fig. 4.21. Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 9 în condiții normale	88
Fig. 4.22. Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 9 în condiții de stres.....	88
Fig. 4.23. Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 10 în condiții normale	88
Fig. 4.24. Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 10 în condiții de stres.....	88
Fig. 4.25. Tensiunea de forfecare în funcție de viteza de deformare pentru emulsia A	93
Fig. 4.26. Tensiunea de forfecare în funcție de viteza de deformare pentru emulsia B	94
Fig. 4.27. Tensiunea de forfecare în funcție de viteza de deformare pentru emulsia C	95
Fig. 4.28. Tensiunea de forfecare în funcție de viteza de deformare pentru emulsia D	95
Fig. 4.29. Vâscozitatea aparentă în funcție de viteza de deformare pentru emulsiile A,B,C,D la 37°C	96
Fig. 4.30. Tensiunea de forfecare în funcție de viteza de deformare pentru emulsiile A și D.....	96
Fig. 4.31. Tensiunea de forfecare în funcție de viteza de deformare pentru emulsiile B și C.....	97
Fig. 4.32. Vâscozitatea aparentă în funcție de viteza de deformare pentru emulsiile B și D.....	97
Fig. 4.33. Valoare peroxidului în funcție de timp a emulsiilor A1-D1.....	101
Fig. 4.34. Valoare peroxidului în funcție de timp a emulsiilor A-D	101
Fig. 4.35. Valoare peroxidului în funcție de timp a emulsiilor B și B1	102
Fig. 4.36. Coeficientul spectrofotometric K_{232} pentru emulsiile A-D.....	103
Fig. 4.37. Coeficientul spectrofotometric K_{270} pentru emulsiile A-D.....	103
Fig. 4.38. Coeficientul spectrofotometric K_{232} pentru emulsiile B și B1.	104
Fig. 4.39. Coeficientul spectrofotometric K_{272} pentru emulsiile B și B1	104
Fig. 4.40. Reprezentarea emulsiei cosmetice ca sistem.....	106
Fig. 4.41. Dependența RE funcție de timp și NTG pentru E1	109
Fig. 4.42. Dependența RE funcție de timp și NTG pentru E2	109
Fig. 4.43. Dependența RE funcție de timp și NTG pentru E3.	109
Fig. 4.44. Dependența RE funcție de timp și NTG pentru E4.	109

Fig. 4.45. Dependența RE funcție de timp și pH pentru E1.....	111
Fig. 4.46. Dependența RE funcție de timp și pH pentru E2.....	111
Fig. 4.47. Dependența RE funcție de timp și pH pentru E3.....	111
Fig. 4.48. Dependența RE funcție de timp și pH pentru E4.....	111
Fig. 4.49. Dependența NTG funcție de timp și RE pentru E1	113
Fig. 4.50. Dependența NTG funcție de timp și RE pentru E2	113
Fig. 4.51. Dependența NTG funcție de timp și RE pentru E3.	114
Fig. 4.52. Dependența NTG funcție de timp și RE pentru E4.	114
Fig. 4.53. Dependența NTG funcție de timp și pH pentru E1	115
Fig. 4.54. Dependența NTG funcție de timp și pH pentru E2	115
Fig. 4.55. Dependența NTG funcție de timp și pH pentru E3	115
Fig. 4.56. Dependența NTG funcție de timp și pH pentru E4	115
Fig. 4.57. Dependența pH funcție de timp și RE pentru E1.....	117
Fig. 4.58. Dependența pH funcție de timp și RE pentru E2.....	117
Fig. 4.59. Dependența pH funcție de timp și RE pentru E3.....	118
Fig. 4.60. Dependența pH funcție de timp și RE pentru E4.....	118
Fig. 4.61. Dependența pH funcție de timp și NTG pentru E1.	119
Fig. 4.62. Dependența pH funcție de timp și NTG pentru E2	119
Fig. 4.63. Dependența pH funcție de timp și NTG pentru E3	119
Fig. 4.64. Dependența pH funcție de timp și NTG pentru E4.	119
Fig. 4.65. Variațiile pierderilor de masă obținute la $40\pm^{\circ}\text{C}$ și $4\pm^{\circ}\text{C}$	127
Fig. 4.66. Variațiile pH-ului la $40\pm^{\circ}\text{C}$ și $4\pm^{\circ}\text{C}$	128
Fig. 4.67. Variațiile densității relative la $40\pm^{\circ}\text{C}$ și $4\pm^{\circ}\text{C}$	129
Fig. 4.68. Variațiile pierderii de masă în timp, ecuațiile modelelor matematice calculate și valorile indicatorului de precizie R^2 la $40\pm^{\circ}\text{C}$ și $4\pm^{\circ}\text{C}$	130
Fig. 4.69. Variațiile pH-ului în timp, ecuațiile modelelor matematice calculate și valorile indicatorului de precizie R^2 la $40\pm^{\circ}\text{C}$ și $4\pm^{\circ}\text{C}$	131
Fig. 4.70. Variațiile densității relative în timp, ecuațiile modelelor matematice calculate și valorile indicatorului de precizie R^2 la $40\pm^{\circ}\text{C}$ și $4\pm^{\circ}\text{C}$	131

INTRODUCERE

Știința care se ocupă cu studiul menținerii frumuseții corpului uman, în special a epidermei este cosmetologia. Aceasta conține o parte terapeutică și o parte de cosmetică decorativă. Partea terapeutică se referă la problemele legate de menținerea sănătății pielii (realizarea produselor dermato-cosmetice), iar partea de cosmetică decorativă cuprinde tehnica de fabricație a produselor cosmetice ce pot aduce un plus estetic faciesului (rujuri, farduri, pudre, etc.). Toate aceste produse respectă principiul medical de bază conform căruia o rețetă prescrisă și executată nu dăunează prin toxicitate, imunogenitate sau infectare microbiană [1,2,3].

Oamenii trebuie să acorde o importanță majoră îngrijirii organului cutanat (pielea) încă din momentul nașterii și până la vârsta senectuții. Un ten sănătos și îngrijit oferă tuturor o stare de confort, atât din punct de vedere fizic, cât și psihic (oferă încredere în sine).

Definiția produsului cosmetic în conformitate cu Directivele Comunității Europene este următoarea: „Orice substanță sau preparat ce se intenționează a fi pus în contact cu diferite părți externe ale trupului uman (epiderma, părul, unghiile, buzele, organele genitale externe) sau cu dinții sau membranele mucoase ale cavității orale, cu scopul exclusiv sau principal, de a le curăța, parfuma, modifica aspectul, corecta mirosul corporal sau de a le proteja și menține în stare bună” [1,2].

În ultimii ani a crescut la nivel mondial frecvența problemelor dermatologice, din varii motive, atât la copii, cât și la persoanele adulte. Aceste probleme de sănătate nu pot fi întotdeauna vindecate, însă utilizarea emulsiilor/cremelor în tratamentele aplicate pot ameliora anumite efecte neplăcute și pot preveni recidivele acestora, îmbunătățind astfel sănătatea oamenilor.

În prezent, cosmetologia este completată cu alte ramuri medicale, cum ar fi [2]:

- gerontologia și gerontodermia, care studiază procesul general al îmbătrânirii organismului și cel al organului cutanat;
- chirurgia plastică și estetică;
- fiziokinetoterapia, care contribuie prin tehnici de electrostimulare musculară pentru modelare corporală;
- nutriția;
- medicina internă, care vine să corecteze dezechilibrele hormonale ce pot avea efecte asupra esteticii întregului corp uman [2].

Din aceste motive s-a dezvoltat foarte mult la nivel mondial domeniul legat de fabricarea produselor cosmetice și dermato-cosmetice, precum și cercetările referitoare la îmbunătățirea indicatorilor de calitate ale acestora. S-au efectuat cercetări asupra unor materii prime noi, respectiv, ingrediente active (naturale și de sinteză) revoluționare cu studii clinice de eficacitate, care au ca scop redarea și menținerea frumuseții naturale și sănătății pielii. În acest fel au apărut și acele substanțe active, denumite cosmeceutice, care sunt considerate ingrediente cosmetice și care îmbunătățesc aspectul pielii datorită unui efect farmacologic ce poate fi identificat la nivel intracelular. Denumirea de “cosmeceutic” a apărut prin asocierea termenilor “cosmetic” și “farmaceutic”. Un exemplu din categoria

cosmeceutice sunt peptidele de sinteză ce au efect bioactiv la nivel cutanat (Leuphasyl, Argireline, BiopeptideCL) [4,5,6].

Scopul principal al industriei producătoare de cosmetice este de a promova sănătatea și frumusețea organului cutanat, fapt ce a condus la dezvoltarea și diversificarea extraordinară a acestor produse. Obiectivul de bază al specialistului în prepararea cosmeticelor este de a crea un produs cât mai stabil atât din punct de vedere fizico-chimic, cât și microbiologic.

Sub denumirea generală de produse cosmetice sunt comercializate o gamă largă de produse, care aparțin unor categorii distincte și anume [1,3]:

- **Produse pentru îngrijirea pielii:** preparate de curățire, preparate cu acțiune astringentă, preparate de hidratare, măști cosmetice, creme, preparate de protecție solară (creme, loțiuni).

- **Produse pentru îngrijirea părului:** șampoane, preparate de condiționare, combinație șampon – produs de condiționare, produse pentru coafură, produse pentru modificarea culorii părului.

- **Articole de toaletă:** săpunuri, șampoane, produse pentru baie, produse de bărbierit, agenți de condiționare, pastă de dinți, deodorante și antiperspirante.

- **Produse pentru machiaj** (cosmetică decorativă): fond de ten, pudră, machiaje pentru ochi și ten, rujuri, lacuri pentru unghii.

- **Produse de parfumerie:** parfumuri și ape de colonie, loțiuni de tip „after shave”, pudre de baie.

Toate produsele cosmetice, indiferent de categoria din care fac parte, trebuie să se supună anumitor reguli de bază, cum ar fi [1,5]:

- *compatibilitatea chimică a componentelor utilizate în prepararea acestora;*
- *miros plăcut;*
- *aspect estetic;*
- *caracter inofensiv (un indice cât mai scăzut de alergenitate, fără a cauza iritare);*
- *aplicarea și îndepărtarea ușoară pe/și de pe/piele;*
- *menținerea stabilității fizice, chimice, reologice și microbiologice pe o perioadă cât mai îndelungată.*

În comparație cu corpul uman, fața este expusă direct acțiunii agenților externi (praf, radiații, vânt, etc). Expunerea la soare și vânt poate face pielea uscată și aspră, iar spălarea exagerată îndepărtează stratul natural, uleios care protejează pielea. De aceea, produsul cosmetic destinat organului cutanat expus mediului înconjurător (față, mâini, picioare) trebuie să răspundă mai multor cerințe: să fie nutritiv și hidratant, protector și să fie capabil să ecraneze radiațiile solare. Rolul emulsiilor cosmetice este de a proteja și hrăni pielea, însă și de a calma senzațiile neplăcute de iritare [1,5].

Specialiștii responsabili cu cercetarea, realizarea și aplicarea produselor cosmetice și dermato-cosmetice (farmaciști, chimiști, ingineri chimiști, medici, biologi) își desfășoară activitatea în conformitate cu regulile și cerințele impuse de legislația în vigoare [7].

Referitor la cercetările și studiile efectuate în cadrul acestei lucrări am ținut cont de obiectivele principale propuse. Dintre acestea cele mai importante sunt studiul dinamicii indicatorilor fizico-chimici și microbiologici ai emulsiilor cosmetice, precum și cel al abordării sistemice a problemelor

legate de menținerea stabilității acestora, utilizând metode de modelare matematică și simulare numerică.

Astfel, ca o noutate în cadrul lucrării s-au utilizat principiile Teoriei Sistemelor la studiul cremelor cosmetice. Acest lucru a permis beneficierea de avantajele științifice, aplicative și economice obținute prin studiul cremelor considerate "sisteme cu parametrii distribuiți".

Aceste beneficii permit o serie de simplificări majore legate de fabricarea cremelor (pe baza modelelor matematice determinate), care se reflectă direct prin scăderea drastică a cheltuielilor de fabricație (materii prime, tehnologii de obținere, stabilitate, etc) și deci a prețului produsului finit și nu în ultimul rând ca mijloace de predicție cu privire la posibilitatea de obținere a celor mai optimi indicatori de calitate a produselor finite (cremele puse pe piață).

Cercetările și studiile experimentale din cadrul tezei s-au desfășurat în laboratoarele Departamentului de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Organici și Naturali din Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, Universitatea Politehnica Timișoara și în laboratorul firmei S.C. Virago Beauty S.R.L. acestea efectuându-se asupra mai multor tipuri de creme cosmetice: cremă antirid, cremă hidratantă, lapte de corp și alte tipuri de emulsii.

În lucrare s-au abordat 5 direcții de cercetare referitoare la cremele cosmetice menționate mai sus, iar în final s-a prezentat procedura de avizare pentru punerea pe piață a unui produs cosmetic nou cu toate etapele ei de realizare, respectiv "Cremă antirid remineralizantă" fabricată în laboratorul S.C. Virago BBeauty S.R.L., după o rețetă proprie.

Toate determinările experimentale (inclusiv cele prezentate în tabelele din anexa 1) au asigurat realizarea unor baze de date pentru direcțiile de cercetare abordate. Acestea au fost prelucrate cu ajutorul tehnicilor adecvate de progamare: OriginPro 2021b, Microsoft Excel, TIBCO Statistica 14.0.0.15, TableCurve 2D.

Cu ajutorul acestora s-au obținut reprezentările grafice corespunzătoare 2D și 3D, ecuațiile modelelor matematice, precum și valorile indicatorilor de adecvanță pentru dependențele ce caracterizează stabilitatea cremelor cosmetice în timp în funcție de parametrii fizico-chimici și microbiologici.

Luând în considerare conținutul și modul de abordare al obiectivelor stabilite, această lucrare cu un accentuat caracter interdisciplinar, încearcă să satisfacă cerințele actuale ale unei teze de doctorat, răspunzând unor exigențe științifice, teoretice și aplicative, atât din punct de vedere al științei cosmetologiei, cât și din cel al Teoriei Sistemelor.

De asemenea trebuie specificat faptul că în lucrare sunt abordate și o serie de aspecte specifice legate de Ingineria Chimică și Reologie implicate direct în studiile proceselor fizico-chimice ce au loc în tehnologiile de fabricație, cât și în asigurarea valorilor indicatorilor de calitate a produselor cosmetice impuse de legislațiile în vigoare naționale și internaționale.

OBIECTIVELE GENERALE ALE LUCRĂRII

1. Întocmirea unei documentări cu date bibliografice referitoare la stadiul actual al cunoașterii în domeniul produselor cosmetice: noțiuni generale despre emulsii și creme cosmetice, calitățile și proprietățile acestora, materiile prime și tehnologiile de fabricație, domeniile de utilizare și beneficiile folosirii lor, indicatorii de calitate principali și obligații pentru punerea pe piață a produselor, în concordanță cu legislația națională și internațională aflate în vigoare

2. Sinteza principalelor norme și standarde obligatorii pentru emulsiile și cremele cosmetice, prevăzute de legislația națională și internațională, privind fabricarea, autorizarea și comercializarea, precum și metodele de control ale acestora

3. Documentare bibliografică despre utilizarea Teoriei Sistemelor în studiile și cercetările efectuate în cadrul tezei, la tehnicile de modelare matematică, simulare numerică și la metodele statistico-computaționale de prelucrare a datelor experimentale

4. Prezentarea direcțiilor de cercetare abordate în lucrare, a studiilor aferente acestora, precum și a metodelor de obținere a datelor experimentale după cum urmează:

- 4.1. Determinarea stabilității cremelor cosmetice în vederea previziunilor referitoare la termenul lor optim de valabilitate**
- 4.2. Studii de stabilitate a cremelor cosmetice în funcție de variațiile de temperatură ale mediului, utilizând tehnica de modelare matematică**
- 4.3. Determinarea modelelor matematice ce caracterizează comportamentul reologic al cremelor cosmetice**
- 4.4. Studii referitoare la modificarea stabilității emulsiilor cosmetice în cazul proceselor de oxidare a acestora**
- 4.5. Studiul cremelor cosmetice pe baza modelelor matematice statistice care reflectă dependențele existente între diferiți indicatori de calitate**

4.6. Studiul complet privind termenul de valabilitate de 24 de luni pentru "Crema antirid remineralizantă" fabricată în laboratorul propriu S.C. Virago Beauty S.R.L.
Prelucrarea bazei de date (rezultate analize fizico-chimice) obținută în raportul livrat de laboratorul S.C. GENMAR COSMETICS S.R.L. utilizând metodele modelării matematice și prezentarea graficelor obținute, a ecuațiilor respective și a valorilor indicatorilor de adecvanță calculați

4.6.1. Studiu complet privind termenul de valabilitate de 24 de luni pentru "Crema antirid remineralizantă" fabricată în laboratorul propriu al firmei S.C. Virago Beauty S.R.L.

4.6.2. Prelucrarea bazei de date (rezultate analize fizico-chimice) obținută în raportul livrat de laboratorul S.C. Genmar Cosmetics S.R.L. utilizând metodele modelării matematice și prezentarea graficelor obținute, a ecuațiilor respective și a valorilor indicatorilor de adecvanță calculați

5. Obținerea unor baze de date pentru fiecare din direcțiile de cercetare menționate la obiectivul 4

6. Prelucrarea datelor experimentale obținute pentru direcțiile de cercetare prezentate la punctul 4, utilizând tehnici de modelare matematică statistico-analitico-computaționale

7. Utilizarea unor softuri adecvate cum ar fi: OriginPro 2021b, TableCurve 2D, Microsoft Excel, TIBCO Statistica 14.0.0.15, pentru obținerea reprezentărilor grafice în 2D și 3D, precum și a ecuațiilor ce reprezintă modelele matematice deduse și valorile indicatorilor de adecvanță (σ^2 , σ , R^2 , R) în cadrul direcțiilor de cercetare abordate

8. Verificarea autenticității modelelor matematice obținute, efectuată prin metoda clasică a erorii absolute E și apoi validarea veridicității acestora pe baza valorilor indicatorilor de adecvanță calculați, în cadrul studiilor efectuate la direcțiile de cercetare amintite

9. Enunțarea Concluziilor rezultate pe baza observațiilor examinate, în cadrul direcțiilor de cercetare prezentate, referitoare la studiul stabilității emulsiilor, la proprietățile reologice ale acestora, precum și la utilizarea Teoriei Sistemelor și a Modelării Matematice pentru îmbunătățirea indicatorilor de calitate a produselor cosmetice

10. Precizarea Contribuțiilor Personale, rezultate la finalul cercetărilor și studiilor efectuate, care fac parte din conținutul prezentei tezei de doctorat

1. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIUL CREMELOR EMULSIONATE

1.1. Noțiuni generale privind cremele și emulsiile cosmetice

La modul general, o emulsie reprezintă un sistem bifazic alcătuit din două faze nemiscibile (internă și externă), ambele lichide. Una din faze este divizată în cealaltă fază astfel: faza dispersată (denumită și faza internă sau discontinuă) este divizată sub forma unor picături microscopice sau submicroscopice în faza dispersantă. Faza dispersantă este faza externă sau continuă, fiind cunoscută și sub denumirea de mediu de dispersie. [1,5].

Din punct de vedere fizico-chimic, ca materie primă pentru prepararea cremelor cosmetice se utilizează amestecuri sub formă de emulsii. Cele două faze nemiscibile ale emulsiei sunt: faza apoasă numită și hidrofilă, notată cu abrevierea "A" sau "H" și faza uleioasă, respectiv lipofilă având abrevierea "U" sau "L". Abrevierile H – hidrofil (faza polară) și L – lipofil (faza nepolară) sunt notații moderne, fiind utilizate în paralel cu cele clasice, în funcție de preferințele autorilor [8-10].

În funcție de polaritatea fazelor emulsiile pot fi [8-10]:

1) emulsii apă în ulei sau hidrofil/lipofilă (A/U sau H/L)

2) emulsii ulei în apă sau lipofil/hidrofilă (U/A sau L/H)

Notațiile tradiționale sunt explicate mai jos:

- în cazul emulsiilor de tip apă în ulei (A/U), faza apoasă (A), internă sau discontinuă este dispersată în faza uleioasă (U), externă sau continuă.

- în cazul emulsiilor de tip ulei în apă (U/A), faza uleioasă (U) numită și fază internă sau discontinuă este dispersată în faza apoasă (A), externă sau continuă.

Emulsionarea se realizează cu ajutorul unor surfactanți (emulgatori) care fac posibilă dispersia fazei interne sub formă de picături în faza externă și care stabilizează emulsia, prevenind separarea celor două faze.

3) emulsii triple:

- emulsii L/H/L sau U/A/U

- emulsii H/L/H sau A/U/A

În cazul emulsiilor triple L/H/L are loc dispersarea emulsiei L/H într-o altă fază lipofilă (uleioasă), iar în cazul celor H/L/H are loc dispersarea emulsiei H/L în faza hidrofilă (apoasă), utilizând surfactanți și proceduri specifice.

4) emulsiile polifazice numite și mixte sau multiple

Acest tip de sisteme se întâlnesc în cazul emulsiilor vâscoase, care sunt de fapt unguente emulsii. Ele sunt formate din patru sau cinci faze alternative și suprapuse. La examenul microscopic al emulsiilor multiple se observă că acestea se prezintă ca o rețea alcătuită din benzi H/L și L/H întrepătrunse între ele.

Particulele componente din emulsiile cosmetice au dimensiuni tipice care variază între 0,1 – 5 μ m, fiind suficient de mari pentru a interacționa cu lumina din spectrul vizibil, prin urmare au formă opacă sau sunt de culoare albă. Aceste emulsii se numesc macroemulsii. Faza internă a acestor macroemulsii este polidispersată, adică particulele au dimensiuni diferite. Cele mai multe dintre ele reflectă lumina [5,8-10].

Există și unele emulsii specifice ale căror picături au dimensiuni cuprinse între 0,02 – 0,1 μ m. Acestea apar sub formă translucidă. Acest tip de emulsii se numesc "nanoemulsii" sau "emulsii ultrafine". În acest caz, moleculele fazei disperse pot fi asociate fizic cu miclele de săpun sau alt agent tensioactiv, care nu reflectă lumina. Astfel se obține o soluție clară, situație în care se spune că uleiul a fost „solubilizat”.

Divizarea emulsiilor în microemulsii și macroemulsii este ceva arbitrar și se bazează pe percepția ochiului uman. Polidispersia în cele mai multe emulsii demonstrează că și o macroemulsie poate conține câteva mici particule specifice microemulsiilor [5,8-10].

Tipul de emulsie (H/L sau L/H) este determinat de: cantitatea și tipul de emulgator, raportul între faza apoasă și cea uleioasă, prezența agenților tensioactivi și temperatura de preparare [1,5,8-10].

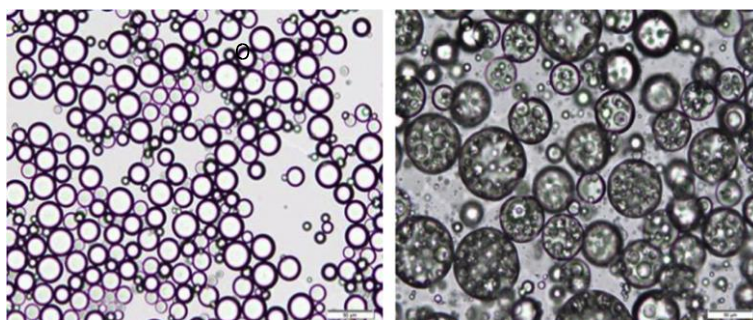


Fig. 1.1. Imagini microscopice optice ale emulsiilor:
în stânga emulsie ulei în apă (L/H), iar în dreapta emulsie apă în ulei în apă (H/L/H) [5]

1.2. Calitățile unei creme cosmetice performante

Mentținerea organului cutanat în parametrii săi de normalitate (luciu, tonus, colorit, elasticitate, hidratare și suplețe) constituie dezideratul suprem al cosmeticii. Toate acestea se pot realiza dacă se cunosc în primul rând tipurile de ten. În funcție de acesta se alege și tipul cremei cosmetice care urmează a fi utilizată. Există următoarele tipuri de ten: normal, gras, uscat, deshidratat, hiperhidratat, mixt, cuperozic și senil [1,2].

Condițiile unei creme cosmetice performante sunt [1,2,11]:

- să fie specifică unui anumit tip de ten;
- să fie inofensivă pentru piele (fără alergeni și substanțe toxice) din punct de vedere a compoziției cremei, cât și a emulsiei de bază;
- să fie absorbită ușor;
- să asigure o gresare fiziologică a feței;
- să asigure o hidratare eficientă a pielii;
- să reprezinte o emulsie cu un grad de omogenizare foarte ridicat;
- să formeze un strat protector și emolient în orice anotimp;

- să aducă un plus de nutrienți, vitamine, minerale pielii;
- să prezinte proprietăți reologice în concordanță cu specificațiile utilizării produsului;
- să prezinte condițiile de folosire pentru scopul justificat de utilizare;
- să existe o corelare optimă între calitatea cremei și prețul final;
- să existe posibilitatea de utilizare a unei rețete de fabricație prin reproductibilitate cu costuri cât mai reduse;
- să prezinte stabilitate ridicată în timp și indicatori de calitate fizico-chimici și microbiologici optimi în concordanță cu legislațiile în vigoare;
- să ofere un proces fizico-chimic de conservare suficient de performant, care să asigure păstrarea constantă a tuturor proprietăților caracteristice, precum și siguranța referitoare la lipsa degradării produsului în timp.

1.3. Clasificarea cremelor cosmetice

Emulsiile cosmetice sunt produse de întreținere și tratare facială cu rol de: curățire, demachiere, hidratare, nutriție, calmare și protecție [12].

Principalele tipuri de emulsii cosmetice din categoria cremelor sunt: creme de curățire și cold creme, emulsii de curățire, creme de noapte și de masaj, cremele de fond și cele de zi, cremele pentru mâini, creme de plajă, antitranspirante, creme și loțiuni de protecție solară [1,2,11,12].

Creme cerate sau cold creme – conform datelor bibliografice sunt primele produse cosmetice apărute, fiind preparate încă din antichitate având ca bază ceară de albine (din acest motiv se numesc cerate), ulei vegetal și o cantitate mare de apă. Acestea sunt de tipul H/L pentru a asigura dizolvarea resturilor grase de machiaj, de către conținutul ridicat de ulei mineral. Faptul că au și un conținut de până la 40% apă în compoziție, asigură o senzație de răcorire a tenului. De aici apare și denumirea de "cold creme" [1,2,11].

Emulsii de curățire (lapte demachiant, lapte de toaletă) sunt de obicei de tipul L/H cu acțiune detergentă, necesară îndepărtării urmelor de machiaj, dar cu un conținut de ulei necesar prevenirii degresării pielii [1,2,11].

Creme de noapte și de masaj – se încadrează în categoria L/H și nu au de regulă acțiune detergentă. La prepararea acestora se utilizează uleiuri naturale sau sintetice care înmoaie pielea, cu rol în rehidratarea și „catifelarea” acesteia [1,2,11].

Cremele de fond și cele de zi – de obicei sunt emulsii L/H cu conținut redus de ulei, deoarece acestea trebuie să fie absorbite în piele lăsând un film invizibil, pe care trebuie să adere machiajul [1,2,11].

Cremele pentru mâini – se prepară asemănător celor de mai sus, cu excepția faptului că se utilizează cantități mici de ulei, pentru a evita senzația de gras pe mână, dar suficiente pentru a asigura rehidratarea pielii [1,2,11].

Creme de plajă, antiperspirante – sunt aproape exclusiv emulsii L/H.

În toate tipurile de creme descrise anterior, în care apa este faza continuă, ca regulă generală, trebuie să se evite cantități excesive din componenta solubilă în apă, deoarece acesta conduce la formarea unei spume pe piele, care este înlăturată cu dificultate. Este important ca această regulă să se aplice chiar și atunci când funcțiunea principală a produsului cosmetic este cea „detergentă” [1,2,11].

Utilizarea cremelor are un rol dublu: în primul rând cresc conținutul de apă al stratului cornos, moleculele de apă fiind absorbite de acesta și în al doilea rând filmul de lipide rămas pe piele previne evaporarea apei din epidermă. În general,

produsele de tip emulsie H/L sunt preferate de persoanele mai în vârstă, cu pielea uscată, deoarece acestea lasă un film uleios mai gros, care se menține un timp mai îndelungat. Emulsiile de tip L/H lasă filme mai subțiri, mai puțin evidente. Prin alegerea adecvată a formei de emulsie L/H sau H/L se pot obține produsele de îngrijire ca și creme cosmetice pentru toate tipurile de piele [1,2,11].

Cremele pentru protecția solară sunt utilizate pentru a proteja pielea împotriva radiațiilor provenite de la soare. Radiațiile cu lungimi de undă cuprinse între 200 și 400 nm, sunt periculoase și au un conținut energetic mai mare. Stratul de ozon care înconjoară pământul absoarbe doar radiațiile cu lungimi de undă mai mici de 200 nm. Radiațiile UVA (320 - 400 nm) și UVB (280 - 320 nm) sunt cele mai importante, deoarece gradul de penetrare al pielii de către acestea depinde de lungimea de undă a acestora. Puterea de penetrație crește cu creșterea lungimii de undă, pe intervalul 200 - 400 nm. Astfel, radiațiile UVB penetrează (în funcție și de grosimea pielii în zona de corp radiată) doar în straturile superficiale ale pielii, în timp ce radiațiile UVA pătrund mult mai adânc. Datorită grosimii variabile a epidermei pe suprafața corpului există porțiuni care sunt mai expuse arsurilor și foto - deteriorării (îmbătrânirii) decât altele. Faptul că pielea corpului este mai puțin expusă radiațiilor decât pielea feței face ca aceasta să prezinte mai puțin fenomenul de fotoîmbătrânire. În plus, față de efectele asupra pielii, razele UV pot determina și deteriorarea părului și a altor zone cheratinoase din corp. Astfel, razele UV cauzează modificarea culorii, fie decolorarea părului închis la culoare, fie schimbarea culorii de la blond sau roșcat spre galben. Acest fapt a fost explicat prin fenomenul de albire foto-oxidativă și prin fotodegradarea unor aminoacizi din structura părului, cum ar fi cisteina, tirozina și triptofanul. Deteriorarea acestor aminoacizi induce și un alt tip de deteriorare a părului și anume friabilitatea acestuia [1,2,11,13].

Radiațiile UVB stimulează formarea melaninei printr-o serie complexă de reacții. Pentru ca aceste reacții să apară este nevoie de o stimulare printr-o doză de radiații UVB foarte apropiată de cea care cauzează înroșirea pielii. Peste doza minimă eritemală (MED) pielea devine roșie în decurs de 2-3 ore. Roșeața dispare în 2 - 3 zile, dar în cazuri mai severe, apar edeme și descuamarea pielii. Lungimea de undă care provoacă înroșirea maximă este de 305 nm [1,2,11,13].

Radiațiile UVA nu sunt asociate direct cu eritemul, iar potențialul lor de a produce roșeața este de aproximativ de 1000 de ori mai mic decât cel al radiațiilor UVB. Cu toate acestea, radiațiile UVA sunt periculoase, deoarece pătrund mult mai adânc și induc producerea tumorilor. Și radiațiile UVA pot determina formarea melaninei, dar bronzarea este mult mai redusă și instabilă decât cea determinată de radiațiile UVB [1,2,11,13].

Cremele de protecție solară se utilizează în scopul de a bloca aceste radiații și a lăsa să treacă razele cu lungime de undă mai mare, care favorizează bronzarea. Diferite concentrații ale substanțelor active în piele asigură grade de protecție prevăzute a acesteia (SPF = skin protection factor). Valorile SPF variază între 2 (cifra care indică o protecție slabă) și 50, cifra care indică protecția maximă, chiar și la o expunere mai îndelungată la soare. În compoziția preparatelor de protecție solară se regăsesc substanțe care au funcție de absorbantă și/sau de barieră fizică opacă [1,2,11,13].

Clasificarea cremelor cosmetice se mai poate face și după alte criterii, și anume:

- după structura lor: creme de tip L/H sau H/L [2,11]
- după compoziție, deosebim [2,11]:

- creme pe bază de lanolină;
- creme pe bază de stearați;
- creme pe bază de vaselină;
- creme acide;
- cold creme sau creme cerate;
- creme nutritive, cu substanțe bioactive.
- după scopul cremei, deosebim[2,11]:
 - creme antirid;
 - creme antisolare;
 - creme de protecție pentru zi;
 - creme nutritive și hidratante;
 - creme terapeutice (antiacnee, anticuperozice, creme pentru tenul sensibil cu dermatite, etc)
 - creme farmaceutice (cu conținut de substanțe active medicamentoase).

1.4. Domenii de utilizare a cremelor și emulsiilor cosmetice și beneficiile acestora

Conform definiției produsului cosmetic care nu se regăsește în categoria celor farmaceutice, acesta este aproape inert și fără nici un mecanism de acționare medicamentos asupra organului cutanat [11,14].

Totuși, cercetările în cosmetologie din ultimii ani, demonstrează faptul că au început să apară tot mai multe substanțe active considerate ingrediente cosmetice care îmbunătățesc aspectul organului cutanat datorită unui efect farmacologic identificat la nivel celular. Treptat, cosmetologia modernă a adăugat multe substanțe active pentru a evidenția un mecanism intracelular de acțiune, începând cu acțiunea retinolului, apoi beta-glucanul, urmând peptidele de sinteză care au o acțiune țintită asupra organului cutanat [11,14].

Au apărut noi molecule/extracțe vegetale active a căror formă farmaceutică este adecvată efectului cutanat urmărit. Deci, există ingrediente cosmetice care conțin substanțe active ce pot influența pozitiv sau negativ beneficiile produsului cosmetic sau dermatocosmetic pentru o anumită afecțiune a pielii [11,14].

Din punct de vedere al beneficiilor oferite și a formei farmaceutice pe care o au, produsele cosmetice se pot împărți în următoarele categorii [11,14]:

- ❖ unguente și paste grase care sunt ocluse cu un efect hidratant puternic și oferă emoliență crescută. Acestea se adresează dermatitelor cronice (uscate, descuamate, cu cruste);
- ❖ emulsiile ulei în apă și apă în ulei au efect hidratant, sunt foarte puțin ocluse, au o putere mare de penetrare a pielii, pot fi utilizate în dermatitele subacute;
- ❖ hidrogelurile, pastele apoase, loțiunile, suspensiile, soluțiile, pulberile au următoarele beneficii: reducerea hidratării, reducerea inflamației, aderență bună pe piele și sunt utilizate în eriteme, vezicule, etc.

Beneficiile produsului cosmetic din punct de vedere a tipului de tratament cosmetic sau dermatologic urmărit pentru a ajunge la efectul dorit sunt următoarele: protector, antimicrobian, antifungic, exfoliant, emolient, antiperspirant, depilator, antiinflamator, anestezic, antipruriginos, antihistaminic, etc [11,14].

O altă categorie de beneficii ale produselor cosmetice este cea dată de

indicația/specificitatea acestuia și anume: regenerador epidermic și dermic (antivergeturi), anticelulitic, antiseboreic, antiacneic, deodorant, antiperspirant, fotoprotector, depigmentant, antiîmbătrânire, anticearcăn, antialopenciant, parfumat și decorativ (machiaj) [15-20].

În ultimii ani, cercetările din acest domeniu vast al cosmetologiei și al producției de ingrediente active cosmetice, s-au îndreptat în direcția realizării de molecule mici, penetrabile în piele, care să stimuleze celula dermică formatoare de colagen în vederea accelerării producerii acestuia [14].

O altă direcție a cosmetologiei care s-a dezvoltat mult în ultima perioadă se referă la producția de aparatură cosmetică de înaltă performanță cu ajutorul căreia cremele ajung rapid în piele, obținându-se astfel într-un timp mult mai scurt beneficiile scontate ale acestora [14].

1.4.1. Structura pielii

Pielea este un organ cu viață, cu celule active, capabile de diviziune celulară, creștere și maturizare, metabolism propriu, sinteze și apoptoză programată. Aceste procese asigură homeostazia organului cutanat, funcția de protecție și autoregenerarea ca mecanism intrinsec de antiîmbătrânire. Se poate menționa tot aici și sinteza de melanină cu rol de protecție solară, producția de sebum cu rol antideshidratare, intervenția în termoreglare realizată de glandele sudoripare, ceea ce reprezintă de fapt o descriere completă a unei structuri complexe, cu factori proprii de coordonare, incluzând citokine, hormoni și factori de creștere [2,3,4,6].

Organul cutanat este un înveliș membranos conjunctivo-vascular care acoperă corpul în întregime și care se continuă cu semimucoasele și mucoasele cavităților naturale. Grosimea sa variază în funcție de regiunea cutanată, de exemplu are 4 mm la palme și între 0,2- 0,5 mm la pleoape. Este important de menționat faptul că grosimea pielii variază cu sexul și vârsta. Pielea este mai subțire la femei (în comparație cu bărbații), la copii, dar și la persoanele înaintate în vârstă, deoarece apare atrofierea cutanată. Totodată, pielea este foarte elastică, datorită prezenței fibrelor de elastină și de colagen din derm. Astfel, o fâșie de 2-3 mm lățime poate suporta o greutate de 2 kg. Elasticitatea pielii se reduce odată cu înaintarea în vârstă. Culoarea acesteia variază în funcție de cantitatea de pigment melanic, vascularizație și de regiunea geografică. Suprafața pielii organismului uman, evaluată la aproximativ 1,5-2 m², este catifelată, onctuoasă și umedă. Suprafața este brăzdată de depresiuni, unele aparente denumite pliuri sau cute, altele minuscule denumite depresiuni infundibuliforme [2-4,6,11].

Pielea este un organ complex, fiind alcătuită din trei straturi dispuse paralel: epiderm, derm și hipoderm. [2,3,11,12].

Epidermul este stratul exterior, care este alcătuit la rândul lui din 5 substraturi: germinativ sau bazal, spinos, granulos, lucid și cornos. Acesta conține keratinocitul, care este celula principală a pielii (reprezintă 95% din populația celulară), de al cărui metabolism și replicare depinde buna funcționare a pielii. Pe lângă keratinocit în epiderm se află: melanocite (celule secretante de pigment melanic), celule Langerhans (celule imunocompetente și funcționează ca celule prezentatoare de antigen) și celulele Merkel (sateliți ai terminațiilor nervoase).

Stratul cornos conține celulele fără viață numite corneocite este bogat în proteine cu domenii intercelulare umplute cu lipide și celule vii. Acestea din urmă înlocuiesc tot timpul celulele fără viață, care se descuamează și cad. Pierderile prin descuamare sunt permanent înlocuite, datorită diviziunilor celulare din stratul bazal.

Timpul necesar reînnoirii epidermului reprezintă intervalul necesar unei singure celule din stratul bazal să străbată toată epiderma până la suprafața acesteia. Intervalul menționat este de 26-38 de zile în mod normal, dar poate crește odată cu înaintarea în vârstă. Procesul de reînnoire a epidermului poartă numele de keratinizare celulară [2,3,4,11].

Produsele cosmetice se aplică pe stratul cornos.

Dermul este următorul strat în profunzimea pielii și este alcătuit din fibre de reticulină, de elastină și de colagen. Fibrele de reticulină asigură rezistența pielii, cele de elastină au ca proprietate fundamentală elasticitatea, iar fibrele de colagen reprezintă 90% din totalitatea fibrelor dermului, asigurând rezistența și fermitatea pielii. Menținerea structurii și funcției normale a acestor fibre duce la păstrarea aspectului tânăr și luminos al pielii [2,3,4,11].

Hipodermul este stratul cel mai profund al pielii care se continuă fără vreo linie de demarcație cu țesutul adipos subcutanat. Acesta este considerat de unii autori parte integrantă a hipodermului și reprezintă 15-20% din greutatea corporală la bărbați și 20-25% la femei. Este constituit din paniculi adipoși ce conțin adipocite. Aceste adipocite reprezintă un depozit energetic la care organismul apelează ori de câte ori are nevoie de un surplus de energie. Principalul substrat energetic al țesutului gras este reprezentat de trigliceride [2,3,4,11].

Pe lângă cele șapte straturi descrise mai sus, pielea conține și structuri anexe, respectiv glandele sebacee și glandele sudoripare [2,3,4,11].

1.4.2. Funcțiile pielii

Pielea (organul cutanat) se află în conexiune cu celelalte organe interne, însă, pe lângă aceasta, el asigură și relația cu mediul extern. Conexiunile mai sus amintite sunt realizate în permanență cu ajutorul funcțiilor pe care aceasta le deține. Aceste funcții sunt prezentate în cele ce urmează [2,12]:

a) Funcția de sinteză care se referă la sinteza keratinei, colagenului, elastinei, glicozaminoglicanilor, ceramidelor și a pigmentului melanocitar. Datorită acestei funcții și a degradării continue a acestor proteine și a pigmentului melanocitar se menține starea de normalitate a pielii, numită homeostazie [2,12].

b) Funcția de apărare imună permite pielii să declanșeze un răspuns imun în fața agresiunilor microbiene, virotice, toxice, alergice sau să dezvolte mecanisme anticancerogene. Se consideră că pielea este un sistem imunocomponent propriu (SIP), care este răspunzător de reacțiile imune, rapide și intense ale acesteia (alergii, boli autoimune). Pe lângă celulele imunității provenite din sânge (neutrofile, euzinofile, limfocite), pielea deține și celule proprii de apărare imună, cum este celula Langerhans și fibroblastul. Ruperea echilibrului între apărare și agresiune a pielii declanșează infecția sau inflamația [2,12].

c) Funcția externo-receptoare apare datorită receptorilor specializați ai pielii pentru detectarea senzațiilor tactile, termice și dureroase. Astfel percepția tactilă detectează deformații ușoare ale tegumentului cu ajutorul mecanoreceptorilor superficiali tegumentari încapsulați. Percepția termică este datorată receptorilor specializați pentru rece (corpusul Krause), precum și a celor pentru cald (corpusul Ruffini). Percepția pentru durere este realizată prin intermediul terminațiilor nervoase libere [2,12].

d) Funcția de secreție și excreție este realizată prin glandele sudoripare și sebacee, ale căror produse intervin în protecția antiinfecțioasă, împotriva deshidratării (prin filmul de sebum excretat), în starea de normalitate generală a organismului (prin epurarea unor produși de metabolism), precum și în menținerea

echilibrului termic (termoliză – prin creșterea sudorației, așa cum se întâmplă în reacția febrilă) [2,12].

e) Funcția de termoreglare se realizează prin:

- termoliza fizică (iradiere, conducție, convecție și evapoare);

-exacerbarea secreției sudorale, care reprezintă mecanismul fiziologic de creștere a termolizei;

- intermediul depozitelor de trigliceride din hipoderm, care reprezintă sursă de energie (termogeneză) caldură;

- pătura lipidică hipodermică și cea sub – hipodermică care reprezintă un strat bun izolator termic, împotriva pierderilor de caldură (conservarea termogenezei) [2,12].

f) Funcția de permeabilizare este proprietatea specifică și esențială a pielii, care permite traversarea substanțelor medicamentose și cosmetice, dar și a factorilor fizici (radiații) [2,12].

g) Funcția de barieră este una foarte importantă prin faptul că aceasta servește la împiedicarea și restricționarea acțiunii factorilor externi. Această funcție asigură protecția pielii și implică a organismului având mai multe componente: protecția mecanică, termică, antisolară, chimică, electrică, biologică, antioxidantă, anti – deshidratare [2,12].

h) Funcția de control a metabolismului calcic prin faptul că ea poate sintetiza vitamina D₃ sub acțiunea radiației UVB, controlând astfel cantitatea produsă a acesteia. Vitamina D₃ intervine în metabolismul calcic asigurând o bună osificare, profilaxia rahitismului și întreținere optimă a pielii (vitaminizare) [2,12].

i) Funcția de reglare hemodinamică care prin secreția sudorală intervine în menținerea stării de normalitate hidrică și în excreție, alături de rinichi [2,12].

j) Funcția de comunicare socială este funcția prin care pielea participă la exteriorizarea reacțiilor afective ale organismului (bucurie, fericire, apreciere, iubire, tristețe, ură, supărare, etc) [2,12].

Corpul uman este expus mult mai puțin la acțiunea factorilor de mediu, datorită faptului că este protejat de îmbrăcăminte. Produsul cosmetic destinat corpului are drept scop prevenirea deshidratării pielii, păstrarea pH-ului și temperaturii în limitele fiziologice ale acesteia. Comparativ cu corpul, fața este expusă direct acțiunii factorilor de mediu (praf, impurități chimice, radiații, vânt, ploaie), iar expunerea la soare și vânt poate face pielea uscată și aspră. Spălarea prea deasă a tenului îndepărtează stratul natural, uleios, care protejează pielea. Produsul cosmetic destinat feței trebuie să răspundă mai multor cerințe: să fie nutritiv, hidratant, protector și să ecraneze radiațiile solare [2,4,6].

Rolul cremelor este de a proteja, a hrăni pielea, de a calma senzațiile neplăcute de usturime sau iritare, iar atunci când acestea au o acțiune curativă intră în categoria cremelor farmaceutice.

1.5. Generalități privind tehnologiile de obținere a emulsiilor și produselor cosmetice

Având în vedere că structura unei emulsii este realizată prin amestecarea a două sau mai multor componente, care se află în faze lichide, fenomenul este denumit dispersie în literatura de specialitate. Această dispersie trebuie să prezinte o serie de caracteristici, printre care cea mai importantă este stabilitatea [5,10].

Pentru a realiza o dispersie stabilă, în tehnologiile de obținere a emulsiilor cosmetice este foarte important să se țină cont de următoarele [5,8-10,21]:

- proprietățile fizico-chimice ale celor două faze care urmează a fi omogenizate;
- alegerea emulgatorilor adecvați tipului de emulsie ce urmează a se prepara;
- modul de preparare și ordinea de amestecare a ingredientelor componente;
- dimensiunile picăturilor fazei interne pot afecta vâscozitatea emulsiei, cele mai stabile emulsii sunt cele care au diametrul picăturilor fazei interne cât mai mici (1-3 μm), ceea ce va conduce la un grad de dispersie mai mare, respectiv la o stabilitate mai mare;
- aparatura și energia utilizate în fluxul tehnologic;
- temperatura la care se realizează emulsionarea celor două faze (apoașă și grasă).

Tehnologiile de fabricare și condiționare a cremelor cosmetice cuprind următoarele etape:

- alegerea metodei de preparare care stă la baza tehnologiei de fabricație;
- achiziționarea materiilor prime, a materialelor de ambalare (condiționare) și depozitarea acestora;
- fabricarea propriu-zisă;
- condiționarea (dozarea și ambalarea) cremelor cosmetice ca produse finite;
- controlul de calitate atât în timpul procesului tehnologic, cât și la finalul acestuia;
- eliberarea produselor din zona de producție;
- depozitarea;
- distribuția;
- controlul trasabilității produselor finite.

Producția industrială a cremelor cosmetice se realizează pe baza unei fișe de fabricație și este divizată în loturi sau șarje de produse.

Spațiile de producție sunt amenajate și compartimentate respectând fazele de lucru specifice proceselor tehnologice: depozit pentru materii prime, depozit pentru materiale de ambalare, cântărire, spălare și uscare a recipientelor, amestecare, emulsionare, omogenizare, condiționare, ambalare, depozitare, expediție.

1.5.1. Teorii ale emulsionării

Deoarece în procesele de fabricație operația de emulsionare este cea mai importantă fază tehnologică, în literatura de specialitate sunt prezentate date referitoare la diferite teorii ale emulsionării.

Chiar și atunci când emulsiile au aceeași compoziție, acestea prezintă proprietăți diferite (de exemplu, diametrul particulelor de emulsie, vâscozitatea) în funcție de metoda de preparare. Este important să se aleagă o metodă adecvată de emulsionare pentru a îndeplini scopul vizat pentru cremele utilizate în îngrijirea pielii. În multe cazuri, scopul principal al emulsionării este acela de a crește stabilitatea emulsiilor care sunt sisteme termodinamice fără echilibru. Datorită acestui fapt au fost dezvoltate teorii ale emulsionării care explică uneori în mod diferit comportarea membranei emulsifiante după ce produsul se aplică pe piele. Acest lucru definește metoda de emulsionare utilizată [5,8,9].

Emulsionarea este procesul fizico-chimic de amestecare a două lichide nemiscibile prin dispersarea temporară a unuia în celălalt.

Întrucât creșterea suprafeței de separare dintre faze este inevitabilă în procesul emulsionării, este necesară stabilizarea sistemului. Aceasta se realizează prin adăugarea unui emulgator care să micșoreze energia interfacială dintre cele două faze [5,8,9].

Emulgatorul este substanța amfifilică care tinde să fie adsorbită la interfața celor două faze nemiscibile și care asigură stabilitatea emulsiei.

Procesul de stabilizare al emulsiei este foarte complicat din punct de vedere fizico-chimic, motiv pentru care el nu poate fi explicat printr-un singur mecanism.

Astfel, pentru explicarea fenomenului de emulsionare s-au elaborat mai multe teorii asupra mecanismelor, care sunt prezentate în continuare [5,8,9].

1. Teoria sau fenomenul Marangoni se referă la procesul fizic care apare în faza incipientă de preparare a unei emulsii, unde picăturile fazei uleioase sunt dispersate în faza apoasă, la care se adăugă emulgatorul tensioactiv. Acesta se adsoarbe la interfața celor două medii, fapt care determină apariția unui curent de difuzie în interiorul soluției, la interfața picăturilor de ulei cu emulgatorul tensioactiv, cât și a unui curent de fază externă. Efectul acesta apare în stadiul dinamic al preparării emulsiei [5,8,9].

2. Teoria lui Bankroft are la bază premisa formării unui film interfacial prin adsorbție orientată a emulgatorului tensioactiv la interfață, constituindu-se într-o a treia fază dispersată de cea continuă. Tensiunea superficială este diferită pe cele două părți ale filmului interfacial. Zona în care tensiunea interfacială este mai mare se va contracta, devenind concavă și permite încorporarea celeilalte faze, care va deveni faza internă sau dispersată. Așadar, pentru o emulsie L/H tensiunea interfacială H/film este mai mică decât cea L/film, ceea ce va determina încorporarea fazei uleioase în mediul de dispersie apos și realizarea unei emulsii L/H. Tipul emulsiei depinde de natura emulgatorului și de solubilitatea acestuia. S-a stabilit ca regulă generală faptul că emulgatorul emulsionează faza în care nu se dizolvă. Stabilitatea unei emulsii este influențată de coerența filmului interfacial realizat de emulgator [5,8,9].

3. Teoria lui Harkins (a icului sau a penei) s-a emis pentru a explica mecanismul de emulsionare cu ajutorul săpunurilor. Moleculele de săpun emulgator adsorbite la interfață se orientează conform polarității, cu partea polară spre faza apoasă și partea nepolară spre faza uleioasă. Această grupare orientată se realizează foarte bine când interfața este curbă. Direcția curburii depinde de tipul săpunului care este caracterizat de un anumit volum atomic, valență, grupări nepolare în moleculă, etc.

Săpunurile metalelor alcaline (sodiu, potasiu) au un volum ionic mare și doar un radical de acid gras, de aceea favorizează formarea emulsiei L/H.

Săpunurile metalelor monovalente se hidratează puternic în apă, la gruparea hidrofiliă. Moleculele lor apar ca o pană sau ic, iar din cauza împachetării strânse, formează o curbura care încorporează faza uleioasă, rezultând emulsii L/H.

Săpunurile metalelor plurivalente dau emulsii H/L.

Sarcina electrică contribuie la stabilitatea emulsiei obținute cu ajutorul unui film interfacial de săpun [5,8,9].

4. Teoria filmului complex este aplicabilă în cazul în care emulgatorul nu este un tensioactiv, ci un polimer, care formează un film interfacial. Eficiența acestui film depinde de capacitatea polimerului de a forma un film coerent multimolecular, rezistent la coalescență. Un avantaj al acestor compuși macromoleculari este faptul că au molecule neadsorbite la interfață, ceea ce determină creșterea vâscozității fazei externe continue apoase, contribuind astfel la creșterea stabilității emulsiei.

Gelurile compușilor macromoleculari hidrofilii cunoscute ca și pseudoemulgatori (nu au proprietăți superficiale semnificative) se folosesc în acest scop, la prepararea emulsiilor L/H. Filmul interfacial obținut este rigid datorită întrepătrunderii ramificațiilor polimerilor adsorbiți între cele două faze ale emulsiei (efect steric).

Asocierea a doi emulgatori crește puterea emulgatoare, iar cei care se asociază pot fi doi tensioactivi, doi polimeri hidrofilii sau un amestec al acestora (colesterol + cetilsulfat de sodiu; alcool cetilstearyllic + cetilsulfat de sodiu, etc). Aceste asocieri de emulgatori se numesc uneori **ceruri autoemulgatoare**.

Uneori filmul interfacial între cele două faze poate fi format din **particule solide** care au dimensiuni mai mici decât picăturile fazei dispersate. Aceste particule solide sunt umectate parțial de către ambele faze, ceea ce le permite să rămână la interfață fără a fi complet umectate și dispersate în vreuna dintre faze. Filmul este stabil și permite formarea unor emulsii L/H sau H/L. Acumularea solidului la interfață are loc atunci când tensiunea superficială ulei/apă este mai mare decât suma tensiunilor interfaciale solid/apă și solid/ulei.

Dacă tensiunea interfacială solid/apă este mai mică decât cea solid/ulei, particulele sunt umectate mai mult de apă și se formează o emulsie L/H [5,8,9].

1.5.1.1. Materii prime, substanțe active, aditivi, agenți de parfumare și aromatizare utilizați la prepararea emulsiilor cosmetice

Scopul primordial al acțiunii produsului cosmetic este legat în primul rând de înlăturarea sau diminuarea deficiențelor estetice, datorate accelerării procesului natural fiziologic de îmbătrânire, care poate determina un aspect inestetic, neplăcut și uneori disgrațios al organului cutanat [8-13].

Pe termen lung produsele cosmetice se utilizează frecvent în următoarele situații:

- la rutina de îngrijire zilnică atât a feței cât și a corpului
- în cosmetica decorativă pentru machiajele de zi și de seară
- ca adjuvante în tratamentele dermato-cosmetice
- ca produse de protecție împotriva factorilor de mediu externi, modificați în funcție de anotimp
- ca produs de bază în cazul necesității realizării unor machiaje speciale (teatru, film, circ, etc)

Materialele active, care pot avea origini diverse, sunt utilizate pe două direcții [1,4,9,10,14]:

- **frânarea derulării procesului de îmbătrânire, printr-o protecție activă a pielii împotriva tuturor factorilor care accelerează acest proces;**
- **determinarea, în unele cazuri, a unei reacții de stimulare a metabolismului cutanat, provizoriu încetinit.**

În primul caz, produsul cosmetic va permite prelungirea, cât mai mult posibil, a stării bune a pielii, protejând-o de toți factorii care ar putea determina dezechilibre generatoare de deteriorări cutanate premature, sau restabilirea condițiilor unui bun echilibru fiziologic. Protecția activă nu înseamnă "punerea sub un clopot" a tegumentului, ci o protecție reală, care să țină seama de modificările cutanate obținute prin folosirea unor produse ce includ constituenții selecționați cu rigurozitate, pentru afinitatea lor deosebită cu epiderma. Activitatea protectoare a produsului intră astfel, în igiena cotidiană [1,4,9,10,14].

În al doilea caz, cosmetologia permite o reactivare a mijloacelor naturale, care asigură metabolismul cutanat, în măsura în care acestea au fost afectate datorită unor cauze diverse care le împiedică activitatea normală. Prin aceasta cosmetologia intră în domeniul sănătății, acceptată în definiția sa cea mai largă de "stare de bine complet și nu numai absența maladiei" (OMS – Organizația Mondială a Sănătății) [1,4,9,10,14].

Se poate vorbi, deci, de eficacitatea substanțelor active în cosmetologie, care trebuie să corespundă unor specificații fizico-chimice și ale căror efecte sunt verificate prin metode științifice riguroase. În prezent există metode pentru măsurarea principalelor proprietăți ale pielii: hidratarea, elasticitatea, culoarea, starea suprafeței, etc. Alegerea componentelor activi ai unei formule cosmetice este ghidată în esență de conceptul de biocompatibilitate, care definește o perfectă toleranță și o afinitatea strânsă a acestora cu constituenții cutanați [1,9,10].

Aceste substanțe active pot fi de origine animală sau vegetală, cum ar fi: extracte biologice obținute din organe de animale, de exemplu bovine, de unde se extrage collagenul. Ceramidele, prezente în stratul cornos formează o barieră cutanată, participă la coeziunea celulară și previn evaporarea apei, acestea sunt extrase din creier de bovin. Apariția însă a maladiei "vacilor nebune" a dat o lovitură grea extractelor de origine animală, în special a celor de bovine, determinând reorientarea spre alte surse alternative [1,8-10].

Utilizarea materiilor prime vegetale (terestre sau marine) este una din marile schimbări apărute în anii 90 în domeniul cosmetologiei. Regnul vegetal reprezintă o sursă inepuizabilă de substanțe. Numeroasele extracte vegetale sunt utilizate în cosmetologie pentru efecte lor hidratante, tensioactive, tonice, regeneratoare sau reparatoare [1].

În ultimii ani a câștigat tot mai mult teren, termenul de "cosmeceutic" în cercetarea și inovarea din cadrul producției de cosmetice. El a apărut prin asocierea termenilor **cosmetic** și **farmaceutic**. Acest termen se distanțează net față de definiția produsului cosmetic care vorbește de preparate care din punct de vedere farmacologic sunt inerte, adică nu au acțiune ce poate fi identificat sau/și nu au receptori medicamentoși la nivel celular. Cercetările recente în cosmetologie demonstrează faptul că încep să apară tot mai multe substanțe active, considerate ingrediente cosmetice, care "îmbunătățesc aspectul" datorită unui efect farmacologic, ce poate fi identificat la nivel intracelular. În acest sens, cel mai simplu exemplu este "retinolul", considerat a fi o substanță activă cosmetică, ce se supune legislației cosmetice, dar despre care se știe sigur că are efect de întinerire prin legarea sa de receptorii de pe keratinocite sau/și fibrocite dermice. Astfel, încetul cu încetul cosmetologia modernă a adăugat și alte substanțe active pentru care se poate evidenția un mecanism intracelular de acțiune [14].

Pe lângă **substanțele active** prezente în cremele cosmetice, în compoziția acestora intervin și alte ingrediente, materii prime, care crează baza propriu-zisă a emulsiei cosmetice. Aceste materii prime se grupează în funcție de natura și atribuția pe care o au într-o emulsie. Astfel, în funcție de atribuție sunt următoarele categorii de componente: **emulgatori, emolienți, agenți de conservare, extracte vegetale de uz cosmetic, agenți activi antisolari, antioxidanți, agenți de parfumare** [1,5,14].

Având în vedere numărul mare de componente care fac parte dintr-o emulsie cosmetică, în continuare se prezintă cele mai importante și mai utilizate substanțe chimice care intră în structura acestora.

În categoria **materiilor prime** [1,5] intră următoarele :

- apă distilată, cu pH-ul stabilit în normele de fabricație
- glicerina sau glicerină vegetală
- conservanți
- uleiuri vegetale
- uleiuri minerale
- grăsimi vegetale și animale
- alcoolii grași
- acizii grași
- esteri
- ceruri naturale
- tenside

Referitor la **substanțele active** mai des utilizate acestea sunt [1,5]:

- extracte vegetale apoase sau uleioase
- vitamine
- minerale
- antioxidanți
- agenți de protecție solară

Aditivii utilizați mai des sunt [1,5]:

- agenți de îngroșare
- corectori de pH
- corectori de culoare
- corectori de vâscozitate

Agenții de parfumare și aromatizare prevăzuți în normele legislative sunt[1,5]:

- uleiuri esențiale
- parfumuri cu sau fără alergeni
- arome naturale și arome sintetice
- esențe de parfum

În continuare sunt prezentate succint principalele categorii de componente care intră în structura emulsiei cosmetice și care au roluri definitorii pentru proprietățile, caracteristicile și performanțele acestora.

EMULGATORI

Emulgatorii sunt agenții tensioactivi numiți și agenți de suprafață sau tenside, care prezintă o caracteristică structurală ce constă în existența a două componente, una cu caracter hidrofil (polar), adică având afinitate pentru apă și o alta cu caracter hidrofob (nepolar) care prezintă afinitate pentru lichide uleioase. Acțiunile specifice tensidelor depind de cei doi poli din structura acestora (hidrofil și lipofil). Când predomină partea hidrofilă a tensidelor, acestea au acțiune solubilizantă sau detergentă, iar când partea hidrofilă este mai slabă, se manifestă proprietățile de spumare ale acestora. În cazul în care partea hidrofilă și cea lipofilă sunt echilibrate tensida are caracter emulsionant. [1,10].

În ultimii ani industria producătoare de materii prime cosmetice s-a dezvoltat foarte mult. O parte dintre emulgatorii utilizați în mod obișnuit la fabricarea produselor cosmetice sunt: cetearyl olivate & sorbitan olivate, cetearyl glucoside & cetearyl alcohol, laurilsulfat de sodiu, monostearatul de gliceril, polisorbitat 80 (tween 80), alcool cetilstearyl emulgator, lanolina anhidră, gliceril stearat, gliceril stearat în amestec cu alcool stearyl și laurilsulfat de sodiu, gliceril dilaurat [1,10,22-27].

EMOLIENȚI

„**International Cosmetic Ingredient Handbook**” definește emolienții ca „ingredienți cosmetici care contribuie la menținerea unei aparențe de moliciune, netezime și flexibilitate a pielii. Aceștia funcționează pe baza proprietății lor de a rămâne pe suprafața pielii sau în stratul cornos, acționând ca lubrefianți, pentru a reduce asperitățile și a îmbunătăți aspectul pielii” [1,5,22,23,27].

În funcție de structura lor chimică emolienții sunt: **alcooli grași, hidrocarburi, trigliceride naturale și sintetice, ceruri, siliconi, esteri ai acizilor grași, lanolina și derivații săi** [1,22-29].

În continuare sunt prezentate cele mai utilizate combinații chimice utilizate ca emolienți:

Alcooli grași: alcool cetilic, alcool stearyl, alcool cetilstearyl [1,10-28].

Uleiuri minerale (hidrocarburi): vaselină albă, parafină, parafină lichidă [1,22,28].

Uleiuri vegetale și animale: unt de cacao, unt de mango, unt de shea, ulei din sâmburi de struguri, ulei de migdale, ulei de măsline, ulei de jojoba, ulei de floarea soarelui, ulei de avocado, ulei de cocos, ulei macadamia, colesterol, etc. [1,29].

Ceruri naturale: ceară de albine, cetaceum [1,10,22,23,30].

Esteri ai alfa hidroxi acizilor: cetil lactat, lauril lactat, alchil lactat(C₁₂₋₁₅) [31].

Esteri “light – feeling” : decil oleat, izocetil alcool [31].

AGENȚI DE CONSERVARE

Agenții de conservare utilizați în mod obișnuit sunt: metilparaben sau metil – 4 – hidroxibenzoat, etilparaben sau etil – 4 – hidroxibenzoat, propilparaben sau propil – 4 – hidroxibenzoat, butilparaben sau butil – 4 – hidroxibenzoat, isobutilparaben sau isobutil – 4 – hidroxibenzoat, alcool benzilic, acid dehidroacetic, acidul sorbic și sărurile acestuia, benzoat de sodiu, sorbat de potasiu și combinațiile acestora [1,22,23,27].

Sunt utilizate și amestecuri de substanțe pentru conservare, cum ar fi:

- fenoxietanol, metilparaben, butilparaben, etilparaben, propilparaben, isobutilparaben; fenoxietanol, etilhexilglicerina [1,22,23,27,32,33].

EXTRACTE VEGETALE DE UZ COSMETIC

Câteva dintre extractele vegetale de uz cosmetic sunt enumerate în cele de urmează: gel de aloe, extract de mușețel, extract de aloe, extract de alge marine, extract de rosmarin, extract de gălbenele, extract de ginseng, extract de coada calului, extract de castraveți, extract de salvie, extract de urzică, extract de arnică, extract de tei, extract de mesteacăn, extract de ghimpe, extract de morcov, extract de ardei, extract de soc, extract de ginkgo biloba, extract de iederă, extract de ienupăr, extract de castan, etc [1].

Plantele utilizate în cremele cosmetice prezintă următoarele tipuri de acțiuni: calmantă, decongestionantă, contra roșelii difuze, relaxantă, antiinflamatoare, tonică venoasă, hidratantă, emolientă, astringentă, stimulantă, tonifiantă, accelerator de reînnoire celulară, restructurantă, revitalizantă, protectoare antioxidantă, de subțiere, rubefiantă (revulsivă, congestivă, de înroșire), răcoritoare, antiseptică.

Extractele din plante pot fi: apoase, alcoolice, glicolice și hidroglicolice, uleioase sau macerate [1,18,34-38].

AGENȚI DE PROTECȚIE SOLARĂ

Cosmeticele de îngrijire solară sunt produse care protejează pielea împotriva radiațiilor solare UV. Preparatele cosmetice de îngrijire solară trebuie să conțină un agent de protecție care fie absoarbă, fie împrăștie lumina UV.

Există două grupe de agenți de protecție solară utilizați în produse: pulberi anorganice de protecție solară și absorbantii UV organici.

Pulberile anorganice se mai numesc și **substanțe ecran**, care nu lasă radiațiile UV să penetreze stratul cornos al pielii. Cele mai reprezentative pentru această grupă sunt: dioxidul de titan și oxidul de zinc.

Substanțele fotoprotectoare organice, numite și **filtre UV**, pot fi clasificate ca filtre UVB și UVA sau pot fi clasificate după origine ca filtre sintetice și naturale.

Agenții de protecție solară pot fi utilizați în produse singuri sau combinați, în funcție de tipurile de prezentare și de nivelul necesar de protecție UV.

Principalii agenți de protecție solară organici aparțin următoarelor clase de compuși: derivați de acid para – amino – benzoic, salicilați, cinamați, benzofenone, derivați de camfor, acid 2 – fenil – benzimidazol – 5 – sulfonic și sărurile sale, derivați de dibenzoil metan. [1,2,5,39-42].

ANTIOXIDANȚI

În industria cosmetică rolul antioxidanților este de a contribui la păstrarea calităților produsului pe întreaga durată a existenței acestuia. Capacitatea produsului cosmetic de a rezista la oxidare, este o componentă importantă a stabilității emulsiei privind menținerea calităților organoleptice, a funcționalității și eficacității dorite a acesteia.

În funcție de proveniență, antioxidanții pot fi:

1. produși naturali – categorie în care intră tocoferolii, acidul ascorbic, derivații acidului galic, flavonoidele (quercitina, rutina), preparatele din soia, ovăz, cacao, rășină Benzoe, coaja de lămâie, lecitina, uleiul de germeni de porumb.

2. produși de sinteză – butil hidroxi toluenul (BHT), butil hidroxi anisolul (BHA) și esterii acidului galic [1,37,39-44].

AGENȚI DE PARFUMARE

Dintre toate ingredientele cosmetice, parfumurile sunt cel mai des asociate cu reacțiile alergice și reacții de sensibilizare ale pielii, a sistemului respirator și a celui digestiv. În consecință, este necesară alegerea cu atenție a agenților de parfumare în concordanță cu normele legislative în vigoare.

Numeroase teste efectuate pe materiile prime aromate au evidențiat posibilitatea ca unele dintre acestea să determine reacții alergice, iritații sau să fie fototoxice. De exemplu, o serie de cumarine și furocumarine prezente în uleiurile volatile de citrice sau de plante din familia umbeliferelor au o marcantă acțiune fototoxică.

În crearea sau alegerea agenților de parfumare pentru cremele cosmetice trebuie să se țină seama de o serie de considerente și anume:

- ▶ aceeași compoziție de parfumare poate genera un parfum diferit în funcție de produsul în care este încorporat (lapte demachiant, cremă, etc.). Acest lucru depinde de vehiculul în care este încorporat (faza apoasă, faza uleioasă). Astfel, unele produse odorizante au o intensitate mai mare atunci când sunt încorporate într-o bază uleioasă, iar altele se comportă învers.

- ▶ pot exista interacțiuni între ingredientele produsului cosmetic și parfum sau între acesta și aer care să determine atât alterarea mirosului sau aspectului produsului (decolorare, colorare), cât și modificarea stabilității emulsiei.

- ▶ tipul de parfum sau aroma și concentrația acestora în creme depind de natura emulsiei în care ele sunt încorporate.

Pentru cremele cosmetice, cantitățile permise de agent de parfumare sunt furnizate de producătorii de astfel de ingrediente și se supun normelor legislative în vigoare, conform anexelor din Regulamentul CE 1223/2009 [1,45].

1.5.1.2. Tehnologia de obținere a emulsiilor cosmetice

În general tehnologiile de fabricație a produselor cosmetice sunt procese discontinue, deci produsele finite se obțin sub formă de șarje sau loturi. Proprietățile produsului finit depind în primul rând de rețeta de fabricație utilizată, de respectarea condițiilor tehnologice și de cerințele impuse indicatorilor de calitate ale acestuia.

Primul pas în formarea emulsiilor este subdivizarea fazei interne în faza continuă rezultând dispersia. Tensiunea interfacială la amestecarea fazei continue cu cea dispersată duce la separarea fazelor prin reducerea ariei de contact dintre cele două faze [5,10].

Reducerea mărimii particulelor în volumul fazei disperse în globule mici cauzează o mare descreștere în aria de contact a celor două faze împreună cu o creștere a energiei libere [1,10,46].

Coalescența a două sau mai multe faze este o necesitate termodinamică. Menținerea a două faze într-o dispersie nu e posibilă fără a modifica tensiunea interfacială [10,46].

În cazul emulsiilor L/H capătul hidrofobic al emulgatorului este dizolvat în faza uleioasă, în timp ce capătul hidrofil din moleculă este în contact cu faza continuă hidrofilă. Poate exista și un al doilea emulgator cu acțiune predominant hidrofilă poate

fi concentrat la suprafața fazei hidrofile, în timp ce segmentul hidrofob e de așteptat să lege faza uleioasă dispersată [1,5,8-10,46].

Alinierea emulgatorilor la interfață controlează și tipul emulsiei formate (U/A sau H/L).

În conformitate cu legea lui Bankroft agentul de emulsifiere poate fi mai solubil în faza continuă decât în cea dispersă. Alinierea exactă a moleculelor de emulgator la interfață nu este pe deplin clarificată, dar este relatată abilitatea emulgatorului de a miceliza și/sau de a se asocia cu alte molecule [1,5,8-10,46].

Ca o regulă, tipul dispersiei cerut sau necesar la cosmetice nu poate fi obținut fără o forță mecanică. Energia necesară este suplimentată de agitatoare pentru o anumită perioadă de timp [5,8-10,46].

Rolul emulgatorului este de a preveni coalescența în faza internă, iar a agitării este de a crea noi și adiționale suprafețe interfaciale. După terminarea agitării formulatorul depinde de prezența emulgatorului pentru a menține nivelul dorit de dispersie [8-10,46].

Trebuie menționate următoarele [1,5,8-10,46]:

- în timpul procesului de emulsionare și după, distribuția mărimii particulelor este eterogenă, emulsia poate conține picături mici și mari deopotrivă.

- chiar după o completă emulsionare procesul cunoaște o maturare continuă.

În suspensie particulele mari și mici sunt în echilibru cu faza externă, care are o oarecare solubilitate finită pentru particulele componente. Se așteaptă ca cele mici să se dizolve înaintea celor mari rezultând o suprasaturare temporară favorizată de precipitarea particulelor mari supraviețuitoare. Rezultatul acestui proces încurajează creșterea particulelor mari prin înglobarea celor mici. Maturarea lui Ostwald este una dintre contribuțiile la instabilitatea pe termen lung a macroemulsiilor.

- creșterea componentelor mici, aducând picăturile într-o emulsie „clară” contribuie de asemenea la nesiguranța stabilității emulsiei. Spontaneitatea formării sau reformării a microemulsiei în macroemulsie crează o rezervă de emulgator liber în preparat sau poate extrage emulgatorul din interfață. Cu alte cuvinte o macroemulsie conține picături de o anumită mărime care nu sunt la echilibru inițiind schimbări ceea ce indică apariția unei stări de instabilitate.

În vederea obținerii unor emulsii acceptabile pentru produsele cosmetice trebuie ținut cont de:

- încorporarea de stabilizatori (coemulgatori) pentru prelungirea stabilității la depozitare [47];
- selectarea unui sistem conservant eficient pentru prevenirea distrugerii microbiologice;
- introducerea în produs a altor substanțe chimice de control și anume: substanțe împotriva oxidării, substanțe împotriva modificării pH-ului și împotriva altor modificări nedorite. [1,5,8,9,46]

1.5.1.2.1. Tehnologia de obținere a emulsiilor cosmetice tip L/H

În cazul acestui tip de emulsii, cele două faze componente (apoasă și uleioasă) sunt preparate separat, după care are loc amestecarea lor sub agitare. Procedura presupune amestecarea emulgatorului cu faza grasă, apoi încălzirea până se obține un amestec topit, omogen și clar. Faza uleioasă este de obicei încălzită la o temperatură care depășește temperatura celui mai înalt punct de topire al componentelor fazei. Faza apoasă poate include toate componentele solubile în apă,

incluzând orice surfactant solubil în apă sau agent de îngroșare. Apoi aceasta este încălzită la aceeași temperatură cu cea a fazei uleioase.

Se adaugă faza uleioasă peste faza apoasă, sub omogenizare. Se încălzesc cu grijă unele componente cum ar fi agentul de parfumare și conservantul, iar aceștia se adaugă la temperaturi scăzute, sub agitare continuă. Agitarea este în mod normal oprită la temperaturi mai joase de 40°C. În orice moment din timpul acestui proces, emulsia poate fi subiectul unui tratament special pentru a reduce mărimea picăturilor din faza internă [10,46].

1.5.1.2.2. Tehnologia de obținere a emulsiilor cosmetice tip H/L

Faza uleioasă și faza apoasă care conțin componenții lipofili și hidrofilii, se încălzesc separat în tancuri de capacitate corespunzătoare. De obicei încălzirea se face deasupra celei mai înalte temperaturi de topire a oricărui component prezent. Faza apoasă este apoi pompată în tancul în care se găsește faza grasă, sub continuă agitare produsă de sistemul de agitare mecanic adaptat tancului de preparare. După răcire produsul se ambalează.

La ambele procese tehnologice de obținere a cremelor cosmetice organigrama fluxului tehnologic este identică în raport cu ordinea operațiilor fizico-chimice. Deosebirea apare doar în prima fază tehnologică, respectiv faza de adăugare a emulgatorului (care depinde de natura emulsiei dorite). În Fig. 1.2. este prezentată organigrama fluxului tehnologic cu menționarea operațiilor care trebuie efectuate pentru tehnologia propriu-zisă de obținere a acestora [10,46].

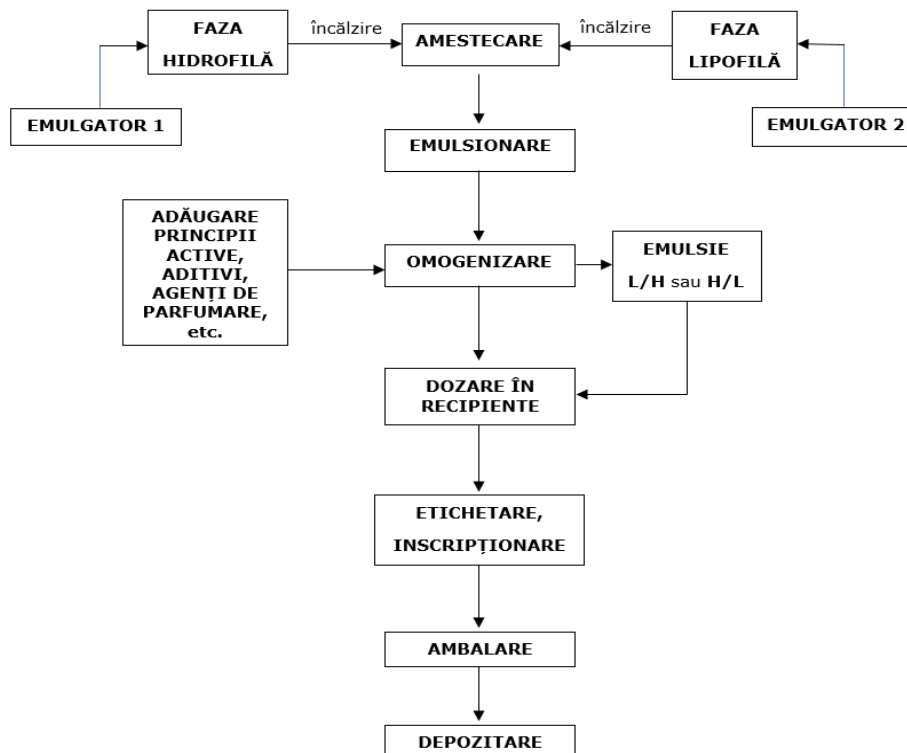


Fig. 1.2. Organigrama operațiilor fluxului tehnologic de obținere a emulsiilor cosmetice

În Fig. 1.3. este prezentată schema unei instalații de obținere e emulsiilor (ulei în apă sau apă în ulei).

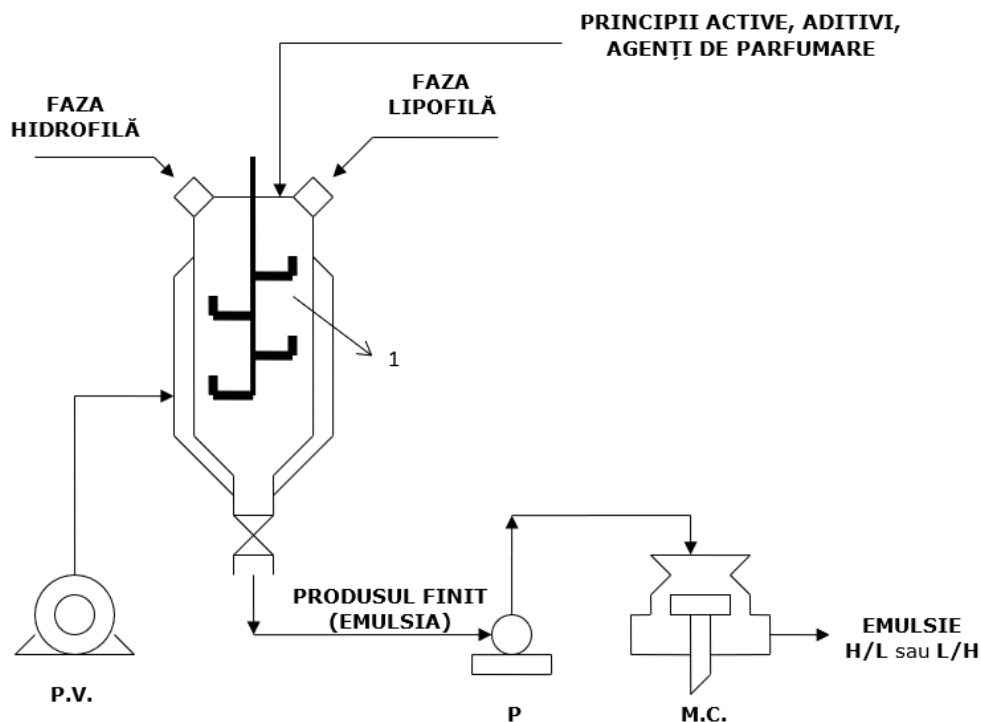


Fig. 1.3. Schema unei instalații de obținere a emulsiilor cosmetice

Notații:

1- reactor preparare emulsii; P.V.- pomă de vid; P – pomă aspirație; M.C. – moară colidală.

✂ **Factorii importanți care intervin în procesul tehnologic sunt: agitatea, omogenizarea și răcirea**[10,46,48,49].

a) Agitarea

Cel mai important factor care este implicat în formarea emulsiilor este mărimea forței de forfecare și turbulența necesară pentru a produce un anumit grad de dispersare a picăturilor emulsionate. Agitarea depinde de volumul total al lichidului care se amestecă, de vâscozitatea sistemului, de tensiunea interfacială la interfața ulei/apă. Alegerea aparatului depinde de proprietățile fizice ale materialului (densitate, vâscozitate, miscibilitate), de considerații economice ale procedurii alese (consum energetic, durată), de costul echipamentelor necesare operației.

Agitarea mecanică se face de obicei cu diferite agitatoare plasate la capul unei tije care se rotește cu ajutorul unui motor. Agitatoarele se plasează central sau excentric, pot avea un ax central sau o mișcare planetară, iar vasul de amestecare

poate fi prevăzut cu șicane. Dacă este necesară o amestecare mai viguroasă, iar produsul are o vâscozitate moderată, se folosesc turbine pentru agitare.

Prepararea emulsiilor cu ajutorul agitatoarelor este realizată mai ales în cazul unor amestecuri cu vâscozitate scăzută. În cazul în care este nevoie de agitare puternică la amestecuri vâscoase, sau atunci când este necesară formarea unor picături foarte fine de fază emulsionată, precum și pentru evitarea formării de spumă, acest tip de agitatoare nu sunt corespunzătoare. Pentru lichide vâscoase, unguente – emulsii, se folosesc amestecătoare cu viteză mai mică, de tipul malaxoarelor cu spirale sau palete, precum și morile cu cilindri. Mișcarea lentă evită incorporarea excesivă a aerului în obținerea emulsiilor [10,46,48,49].

b) Omogenizarea

Omogenizatoarele, ultrasunetele și morile coloidale sunt mult utilizate în industria cosmetică, chiar și atunci când acest pas nu este întotdeauna cerut.

Agitarea este urmată de faza de omogenizare pentru a produce o reducere suplimentară a picăturilor de fază internă emulsionată.

După amestecarea inițială și obținerea emulsiei, se folosesc omogenizatoare pentru a reduce suplimentară a dimensiunii picăturilor emulsionate. Într-un omogenizator dispersarea lichidului (amestec a două faze) se realizează prin forțarea trecerii sale prin orificii cu deschidere îngustă la presiune mare. Presiunea lichidului poate ajunge la 500 – 5000 psi (1 psi = 6894,73 N/m²).

1) În omogenizatoarele cu supapă lichidul este împins cu forța care comprimă un arc, iar la un moment dat se eliberează instantaneu producându-se o mare turbulență și o forfecare hidraulică, prin care picăturile fazei dispersate sunt micșorate.

2) În cazul unui omogenizator cu filieră emulsia este împinsă cu forța de un piston și obligată să traverseze șanțurile înguste sau filierele care reprezintă un sistem de laminare, prin care se produce reducerea suplimentară a dimensiunilor picăturilor emulsionate.

Omogenizatoarele sunt astfel construite încât să permită reciclarea emulsiei de mai multe ori prin orificiile înguste pe care trebuie să le traverseze, urmate de micșorarea în continuare a gradului de dispersie.

3) Omogenizarea cu ajutorul morilor coloidale utilizează o moară alcătuită dintr-un stator și un rotor, distanța între ele fiind reglabilă și extrem de îngustă, iar emulsia este forțată să treacă prin acest spațiu, când forța de forfecare a pieselor morii determină reducerea mărimii picăturilor emulsionate. Datorită încălzirii prin frecare este necesară și în acest caz răcirea sistemului.

4) Omogenizarea cu ajutorul ultrasunetelor folosește energia ultrasonoră; se folosește mai mult în laboratoare. Emulsia este forțată să treacă printr-un orificiu, la presiune moderată, 150 – 350 psi și determină vibrațiile unei lame. Prin efectul de cavitație și fluctuațiile de presiune, se realizează o reducere a dimensiunii picăturilor emulsionate.

În cazul emulsiilor consistente emulsionarea se produce în amestecătoare, iar omogenizarea cu ajutorul morilor cu cilindri.

5) Există și cazuri când emulsionarea se produce spontan. Acest lucru se realizează fără aplicarea unei agitări exterioare. Un exemplu îl reprezintă microemulsiile, dar procesul este doar de laborator. Adăugarea unei picături uleioase pe soluția apoasă a unui emulgator duce la formarea de picături datorită instabilității interfeței [8,31-33].

c) Răcirea

Un alt factor important în prepararea emulsiilor este răcirea. Datorită încălzirii lichidului este necesară și răcirea.

Modul în care se realizează răcirea este foarte important și are efect negativ asupra vâscozității și stabilității emulsiei, dacă nu este realizată corect din punct de vedere fizic [8,31-33].

1.5.2. STABILITATEA EMULSIILOR COSMETICE

Emulsiile cosmetice pot prezenta instabilitate în timpul depozitării, de la modificări chimice ale componentelor, prezența unor microorganisme în produse sau modificări fizice (mecanice sau vizuale). Primele două cauze ale instabilității sunt în general inacceptabile.

Este responsabilitatea specialistului în preparare de a corecta deteriorările emulsiilor de la cele chimice, biologice sau fizice. Obiectivul de bază este de a crea un produs cât mai stabil posibil.

Ca o regulă, pierderile lente ale ingredientelor din emulsii datorită modificărilor chimice (sau oxidative) nu ar trebui acceptate. Similar, prezența unui număr excesiv de microorganisme, chiar inofensive, este un avertisment că agenții patogeni pot invada produsul și acesta nu ar trebui distribuit.

Pe de altă parte evidențierea schimbărilor fizice nu este un motiv valid pentru a respinge prepararea complexului cosmetic. Asemenea respingeri trebuie să se bazeze pe recepția consumatorului după depozitare și așa-zisa „stabilitate la depozitare” [1,5,8,10,46,48,49].

- **Stabilitatea fizico - chimică** [5,8,10,49]

Principiul de bază al stabilității cremelor cosmetice constă în faptul că materiile prime utilizate la prepararea emulsiilor trebuie alese în așa fel încât după obținerea acestora, componentele rezultate să nu reacționeze între ele.

Principiul se referă la reacțiile de hidroliză, oxidare sau decolorare, care pot apărea în cazul în care ingredientele unei creme cosmetice ar reacționa între ele după definitivarea procesului de obținere al emulsiei.

De exemplu, introducerea esterilor în produsele cu pH-ul mare sau mic trebuie evitată pentru a preveni hidroliza simplă. Compușii hidroxilici și alți compuși cu gruparea funcțională OH pot transesterifica cu alți esteri și chiar cu amide în mediu neutru sau slab alcalin.

Specialistul trebuie să anticipeze reacțiile care apar și trebuie să ceară informații în legătură cu materiile prime folosite.

Dintre factorii care influențează stabilitatea emulsiilor se pot enumera: tensiunea interfacială, sarcina electrică, hidratarea, forțele de respingere și atracție între particule.

La prepararea emulsiilor se ține cont de existența acestor factori și de posibilitatea influențării acestora.

Legea lui Stokes (1.1.) redă viteza de sedimentare a particulelor într-un mediu lichid diluat:

$$V = \frac{2r^2 \times (d_2 - d_1) \times g}{9\eta} \quad [\text{m/s}] \quad (1.1.)$$

unde: r - raza picăturilor dispersate, [m];

d - densitatea fazelor internă și externă notate cu 1 respectiv 2, [kg/m³];

g - accelerația gravitațională, [N/kg];
 η - vâscozitatea mediului de dispersie, [N·s/m²].

Conform acestei legi următorii factori prezintă interes:

1. **Densitatea fazelor**
2. **Vâscozitatea mediului de dispersie**
3. **Raportul concentrației fazelor**
4. **Diametrul picăturilor fazei dispersate**
5. **Tensiunea interfacială**
6. **Sarcina electrică**
7. **Gradul de hidratare**

Instabilitatea emulsiilor se poate manifesta în mai multe moduri: ecremare, coagulare (floculare), coalescență și maturarea Oswald. Aceste fenomene se pot influența sau pot coexista [5,10,49]

Fig. 1.4. prezintă fenomenele de instabilitate a emulsiilor [5].

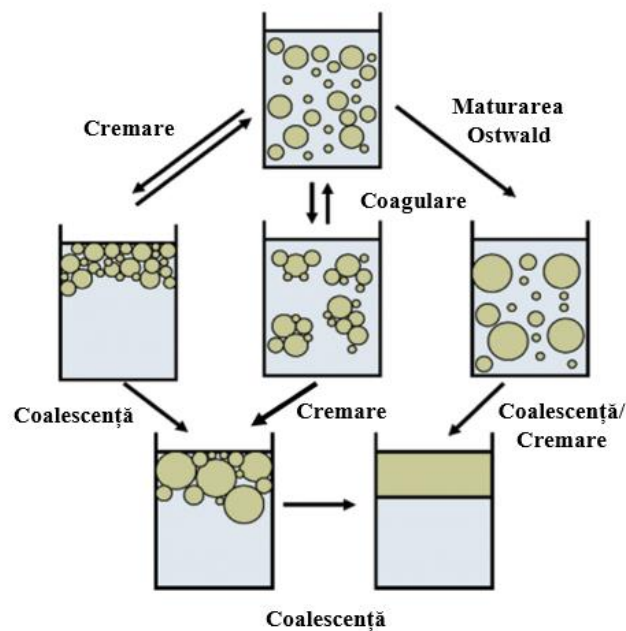


Fig. 1.4. Fenomenele de instabilitate ale emulsiilor cosmetice [5]

Cremarea este un fenomen în care particulele fazei interne (dispersate) plutesc sau precipită la suprafața fazei continue. Acest fenomen este cauzat de diferența de densitate între faza dispersată și faza continuă [5,10,49].

Coagularea (flocularea) apare datorită agregării mai multor particule. Acest fenomen conduce la creșterea vitezei de cremare sau chiar la coalescență. Pentru a împiedica flocularea se utilizează surfactanți ionici care ajută la respingerea electrostatică între picături și surfactanții neionici cu grupări hidrofiele lungi pentru respingerea entropică [5,10,49].

Coalescența este un fenomen în care particulele separate se îmbină într-o particulă mai mare atunci când intră în contact. Evitarea coalescenței se poate realiza, fie prin creșterea vâscozității fazei continue, fie prin adsorbția particulelor la interfață [5,10,49].

Maturarea Ostwald este un fenomen în care particulele mici dispar și numărul particulelor mari crește. Aceasta se întâmplă atunci când componentele particulelor cu rază mică se dizolvă în faza continuă și se transformă apoi în particule mai mari [5,10,49].

Procesul de dezemulsionare reprezintă ruperea, distrugerea emulsiei prin separarea completă a celor două faze [5,10,49].

Inversarea fazelor este o formă particulară de instabilitate în care tipul de emulsie, de exemplu U/A se schimbă în tipul A/U sau invers [4,8,33].

- **Stabilitatea microbiologică**

Emulsiile conțin atât ingrediente solubile în faza apoasă, cât și ingrediente solubile în faza uleioasă, care datorită prezenței agenților microbieni pot fi degradate. Datorită acestui fapt este necesară utilizarea agenților de conservare.

Stabilitatea microbiologică poate fi determinată doar pe baza unor testări microbiologice critice. Este important totodată să se examineze eficacitatea conservantului după depozitare în anumite condiții neconforme cu normele în vigoare (nu mai mult de 55°C). Un produs care a trecut testul de conservare după o depozitare între 3 – 6 luni la o temperatură de aproximativ 45°C, se presupune că este corect conservat dacă condițiile de depozitare includ și ambalajul în care urmează să fie comercializat [5,8,48,49,51].

Conservarea produselor cosmetice se ghidează după anumite principii și anume:

- ⇒ asepsia sau menținerea microorganismelor în afara fluxului de fabricație;
- ⇒ îndepărtarea microorganismelor prin: curățire, spălare, sedimentare și centrifugare, decantare sau filtrare;
- ⇒ întârzierea sau distrugerea microorganismelor prin metode fizice și chimice: creșterea temperaturii, scăderea temperaturii, condiții de umiditate scăzută (activitate scăzută a apei), creșterea sau scăderea pH-ului, eliminarea urmelor (curățarea echipamentelor pentru îndepărtarea reziduurilor de produs), atmosferă anaerobă (dioxid de carbon, azot), conservanți, dezinfectanți, agenți antiseptici, iradiere, distrugere mecanică prin aplicarea unei presiuni mari.

Un risc microbial îl au și unele materii prime care intră în compoziția emulsiilor cosmetice. În acest caz se poate discuta despre: apa, acizi, alcalii și săruri, uleiuri, ceruri, acizi grași, alcoolii și esteri, surfactanți și emulgatori, umectanți, conservanți, antioxidanți, parfumuri și uleiuri esențiale [48,49].

Apa este un ingredient majoritar în emulsiile cosmetice. Este susceptibilă contaminării microbiologice. *Pseudomonas Aeruginosa* este capabil să crească foarte repede în apa pură cu populații de $10^2 - 10^7$ organisme/ml în 48 de ore [48,49].

Acizii, alcaliile și săruri – în general microorganismele de interes în materiile prime și produsele cosmetice cresc cel mai bine în jurul neutralității, pH = 7. Deși drojdiile și mucegaiurile sunt în stare să tolereze condiții acide la un pH < 4, multe microorganismele sunt distruse la pH < 4 sau pH > 10. Valorile extreme ale pH-ului în acizi și alcalii previn supraviețuirea microbială.

Sărurile anorganice pot conține un nivel scăzut de microorganismele. Bacteriile, drojdiile și mucegaiurile trebuie să aibă suficientă apă pentru a crește, în consecință sărurile anorganice uscate, ca și clorura de sodiu, care este folosită pentru controlul

vâscozității la șampoane, prezintă un risc microbial scăzut. Soluțiile apoase de săruri pot susține creșterea microbială acolo unde este suficientă apă [48,49].

Uleiurile, cerurile, acizii grași, alcoolii și esterii în stare anhidră nu susțin creșterea microbială. Nivelul microorganismelor conținute în uleiuri, ceruri și parafine este, în cele mai multe cazuri neglijabil. Depozitare corespunzătoare a lipidelor în condiții anhidre, incluzând eliminarea condensării în rezervoarele de stocare, previne creșterea microbială.

Acizii grași, alcoolii și esterii, ca materii prime nu ridică probleme microbiologice, deoarece ei nu ajută la creșterea microorganismelor decât dacă apa este prezentă. Acizii lipofilici, ca cel lauric și miristic sunt considerați antimicrobieni, deoarece ei inhibă membrana de transport a substratului oxidabil. Concentrații mici de acid gras liber în general nu afectează bacteriile gram negative. Excepție de la regulă fac acizii grași cu lanțul atomilor de carbon scurt, cei cu mai puțin de opt atomi de carbon. De asemenea s-a stabilit că drojdiile sunt inhibitate de acizii grași cu lungimea lanțului de carbon între 10 și 12. Alcoolii sunt utilizați în produsele cosmetice în scopul solubilizării altor ingrediente, pentru a crește absorbția percutanată a materiilor prime din formulă, accentuează mirosul parfumului din formulă, crează senzația de răcoare pe piele, controlează vâscozitatea și intră în compoziția sistemelor de conservare ale produselor.

Diferite studii au arătat ca alcoolul etilic în concentrație de 48 – 95% v/v și alcoolul izopropilic în concentrație de 50 – 91,3%v/v au efect antiseptic.

Esterii sunt în general folosiți pentru a îmbunătăți performanța produsului. Fiind produse obținute prin condensarea acizilor grași cu alcoolii grași sunt anhidri și nu prezintă risc de contaminare microbială decât dacă sunt depozitați în condiții improprie în care se poate introduce apă în compoziția lor. Unii esteri au demonstrat că au activitate antimicrobială [48,49].

Surfactanți și emulgatori

Surfactanții sunt compuși care reduc tensiunea interfacială la interfața apă - ulei. Compușii care prezintă o activitate la interfață conțin grupări hidrofile (polare) și grupări hidrofobe (nepolare). Surfactanții sunt folosiți ca agenți de umectare, detergenți și emulgatori. Deși sunt anhidri (pulbere sau fulgi) surfactanții nu susțin creșterea microbială în prezența apei. De aceea mulți surfactanți sunt furnizați sub formă de soluție apoasă de concentrații între 28 – 35%. Streptococii gram pozitivi sunt inactivați de surfactanți anionici cum ar fi laurilul sulfat de sodiu [48,49].

Conservanți, antioxidanți și agenți de chelatizare

Aceștia sunt folosiți în produsele cosmetice pentru a stabiliza produsul din punct de vedere chimic și fizic.

Conservanții nu prezintă nici un risc asupra contaminării produselor cosmetice, datorită structurii lor.

Antioxidanții ajută la echilibrul de oxido-reducere din sistem, distrug reacțiile radicalilor liberi și previn deteriorarea oxidativă care duce la brunificarea produsului.

Agenții de chelatizare cum ar fi, sarea de tetrasodiu a acidului etilendiaminotetraacetic (EDTA tetrasodic) și acidul citric sunt folosiți ca izolatori ai ionilor de metal divalenți (de exemplu Ca^{2+} , Fe^{2+}) pot acționa ca pro-oxidanți și să inițieze reacțiile radicalilor liberi în sistemele apoase. EDTA-ul tetrasodic nu permite creșterea microbială și nu trebuie să conțină cianura de sodiu. Acidul citric soluție 50% sau pulbere are un pH care este prea scăzut pentru creșterea microbială. Agenții de chelatizare și antioxidanții contribuie la accentuarea sistemului de conservare [48,49].

Parfumurile și uleiurile esențiale

Produsele chimice aromate extrase din plante (petale de trandafir, flori de gardenie, flori de iasomie, etc.) sunt utilizate pure sau sunt amestecate pentru a obține uleiuri esențiale. Parfumurile și uleiurile esențiale pot avea activitate antimicrobiană pentru că acestea conțin amestecuri de substanțe chimice cu diferite proprietăți antimicrobiene, cum ar fi: alcoolii, fenoli, esteri, acizi organici, aldehide și terpene [48,49].

1.5.3. METODE DE MONITORIZARE A STABILITĂȚII CREMELOR COSMETICE

Obiectivul general al testelor de stabilitate este de a determina dacă un anumit produs în ambalajul în care va fi pus pe piață are o durată de viață adecvată în condițiile legale în care va fi vândut. Durata de valabilitate este acea perioadă de timp dintre data de fabricație a produsului și data la care acesta devine inacceptabil de folosit din diferite motive. Problemele microbiologice întâlnite la produsele finite și chiar în procesul tehnologic de obținere a produselor se datorează de cele mai multe ori calității microbiologice ale materiilor prime care intră în compoziția acestora [48,49,51].

Al 6-lea amendament al Directivei Cosmetice impune producătorilor să determine specificațiile fizico-chimice și microbiologice ale materiilor prime bazându-se pe tipul și modul de utilizare a acestora.

Obiectivele testării stabilității cremelor cosmetice sunt [5,48,49,52-57]:

1. evaluarea stabilității produsului din punct de vedere al compatibilității materiilor prime;
2. evaluarea compatibilității produs-ambalaj;
3. compararea stabilității unui produs prelucrat printr-o metodă modificată cu stabilitatea produsului prelucrat prin metoda originală;
4. compararea stabilității unui produs prelucrat printr-o rețetă modificată cu stabilitatea produsului prelucrat prin metoda originală;
5. compararea stabilității unui produs obținut cu un echipament nou cu stabilitatea produsului original;
6. compararea stabilității unui produs dozat într-un ambalaj nou cu stabilitatea produsului original;
7. studiul efectului unei materii prime noi de la o nouă sursă asupra stabilității produsului.

Multe dintre proprietățile cremelor cosmetice sunt evaluate subiectiv, cum ar fi: aspect, culoare, miros, gust, textură și de aceea ele nu pot fi exprimate în termeni numerici.

Testele aplicate probelor supuse testărilor nu trebuie să fie obligatoriu identice cu cele din specificația de calitate a produselor respective. Este indicat să se omită la examinarea stabilității anumite teste care formează o parte necesară a controlului de calitate, de exemplu identificările substanțelor active sau alți ingrediente. Cel mai indicat este să se includă teste adiționale și anume teste care să determine degradarea specifică a produselor.

Emulsiile trebuie examinate după depozitare și din punct de vedere al mărimii particulei (picăturii) fazei apoase disperse chiar dacă aceasta nu este inclusă în specificația produsului.

METODE DE TESTARE

Metodele de testare a stabilității cremelor cosmetice sunt clasificate după cum urmează [49,52]:

1. teste de temperatură și umiditate;
2. teste ciclice;
3. teste de înghețare/dezghețare;
4. expunerea la lumină;
5. teste mecanice.

Teste de temperatură și umiditate

Aceste teste pot fi realizate în anumite condiții: testare standard, non-standard (termice) și specifice[48,49].

♦ testarea în condiții standard:

- *la 4 °C și umiditatea ambientului* - se folosește doar pentru controlul chimic nu și pentru cel fizic, iar modificările apărute sunt mici;
- *la 20 °C sau 25 °C și umiditatea ambientului* – din moment ce temperatura și umiditatea sunt parametri variabili sezonali, zilnici și geografici este de preferat ca probele să fie stocate la o temperatură constantă controlabilă, aproximativ la temperatura camerei. Umiditatea relativă de 80% este recomandată ca maximum umidității la care pot fi supuse probele, deoarece o umiditate mai mare poate duce la apariția mucegaiurilor.

♦ testare în condiții non - standard (termice)

Depozitarea la 60°C, 70°C, 80°C, în condiții adecvate poate pune în evidență stabilitatea cremelor cosmetice. Testul la temperaturi foarte înalte trebuie și este necesar să fie pentru o perioadă scurtă, zile sau câteva săptămâni, mai puțin luni de zile.

♦ testare în condiții specifice

Depozitarea probelor în „condiții normale” pune în evidență cu o acuratețe rezonabilă stabilitatea și termenul de valabilitate al produsului care urmează să fie pus în comerț. Când un produs va fi pus pe o piață care are alte valori ale temperaturii și umidității (temperaturi crescute, umidități mari sau ambele) predicția pentru termenul de valabilitate devine mult mai dificilă.

Efectele datorate unei temperaturi și umidități ridicate sunt deseori interdependente și pot fi accelerate prin depozitarea în continuare la temperaturi foarte înalte. Din aceste motive este întotdeauna recomandat ca în astfel de cazuri produsele să fie depozitate la temperaturi și umidități mai mici decât cele specificate de producător.

Teste ciclice

Se referă la testele în condiții care sunt periodic schimbate. Acestea pot dezvălui inadecvante în stabilitatea produsului ambalat mult mai rapid prin impunerea schimbărilor stresante, față de cele depozitate la o temperatură constantă. Pot fi în unele cazuri mult mai riguroase testele ciclice la 24 de ore la temperaturi de 45°C și la temperatura camerei, apoi menținerea continuă la 45°C [48,49].

Teste de înghețare/dezghetare

Aceste teste pot fi realizate la - 30°C/temperatura camerei. Acest ciclu trebuie să se repete de șase ori. Aceste teste pun în evidență stabilitatea emulsiei, tendința lor de a cristaliza, depuneri sau turbureli, iar dacă se întâmplă acestea ele sunt instantaneu reversibile.

Modificările care nu sunt reversibile, de exemplu separarea emulsiilor, nu trebuie neapărat să elimine produsul, însă controlul de calitate obligatoriu al produsului decide dacă un astfel de produs poate fi comercializat [48,49].

Expunerea la lumină

Lumina poate aduce modificări produselor, iar acestea vor fi expuse luminii în momentul în care ajung pe piață. Din acest motiv trebuie testate la lumină. Metode de testare pot fi următoarele:

I. expunerea în lumina directă a soarelui – este o metodă de testare care ar fi bine de evitat pentru că produsele finite sunt rar expuse în acest mod și vor apărea foarte repede modificări ale cremelor care în realitate nu se vor observa niciodată.

II. expunerea continuă în lumina unui camere de testare ce conține o baterie de 12 tuburi fluorescente este cea mai indicată metodă [48,49].

Teste mecanice

Testele de vibrație într-un vibrator corespunzător pentru o perioadă de câteva ore trebuie să fie aplicate în cazuri potrivite. Este de preferat să se trateze diferite probe cu frecvențe și amplitudini diferite ale vibrației. Emulsiile pot fi centrifugate ca metodă de evaluare a stabilității acestora.

Considerațiile practice implicate în supunerea probelor unui număr diferit de condiții de temperatură și umiditate sunt realizate în camere „walk – in” menținute în condiții specifice de temperatură. În interiorul camerelor închise pentru menținerea unei umidități constante se folosesc soluții saturate în contact cu un exces de solut (substanța dizolvată) [48,49].

Concluzii

Procedurile de testare sunt proiectate în așa fel încât să se obțină informațiile dorite în cel mai scurt timp posibil. Pentru a realiza aceasta, probele sunt păstrate în condițiile prevăzute pentru accelerarea oricăror modificări care pot apărea în condiții „normale”.

✎ Depozitarea probelor la temperaturi foarte înalte este un indicator valoros al stabilității acestora. Un produs care prezintă o stabilitate bună la 70 – 80 °C este cu certitudine foarte stabil (din punct de vedere chimic, nu fizic) la temperaturi „normale”.

✎ Testele realizate la umidități mari sunt în mod normal teste ale ambalajului și nu ale produsului în sine. Acestea servesc pentru a arăta efectul pe care îl are depozitarea la umidități ridicate asupra ambalajului și/sau asupra măsurării proprietăților de barieră ale ambalajului.

Produsele pot fi afectate în mod nefavorabil prin expunerea la umiditatea atmosferică. Dacă acest lucru se întâmplă la produsul ambalat înseamnă că acel ambalaj nu oferă protecția necesară în atmosferă a produsului respectiv.

✎ Testele ciclice în care temperatura și/sau umiditatea sunt modificate la intervale regulate și care din acest motiv supun ambalajul la variații diferite față de stresul static sunt uneori mult mai severe decât testele de depozitare continuă într - o singură condiție.

✎ Testele de înghețare / dezghețare sunt și ele un indicator al stabilității emulsiilor și cremelor cosmetice.

✎ Efectele expunerii la lumină sunt dificil de realizat în laborator. Sursa de iluminare este ideal să prezinte aceeași distribuție spectrală ca și lumina zilei. Cele mai multe surse de iluminare naturală nu reușesc acest lucru, cu toate că lămpile de descărcare cu xenon o fac. În practică se expun probele la lumina zilei, dar nu direct în soare și de asemenea trebuie să fie expuse continuu la o baterie cu tuburi fluorescente.

✎ Testele mecanice, de exemplu testele de vibrație sunt necesare pentru a stabili dacă emulsiile nu se sparg sau restrâng spuma [48,49].

2. TEORIA SISTEMELOR, MODELAREA MATEMATICĂ ȘI SIMULAREA NUMERICĂ, MODALITĂȚI MODERNE DE REALIZARE A CUNOAȘTERII

2.1. Introducere

Teoria Sistemelor ca știință de sine stătătoare a apărut și a început să se dezvolte în deceniile doi și trei ale secolului trecut. Ea a apărut din necesitatea de a da un răspuns pertinent analizei și sintezei complexității mereu crescânde a fenomenelor și proceselor care se desfășurau în natură și nu puteau fi studiate prin metodele existente la acea vreme.

Teoria sistemelor prin principiile și legile sale poate caracteriza, respectiv analiza și sintetiza evoluția unor fenomene și procese care sunt greu de explicat din punct de vedere științific pe baza unor legi deja cunoscute. Din acest motiv Teoria sistemelor este utilizată prin aplicații specifice aproape în toate domeniile existenței umane indiferent că este vorba de inginerie, filozofie, economie, biologie, medicină, etc. Prin intermediul Teoriei Sistemelor s-a realizat o îmbinare reușită între o serie de elemente abstracte (virtuale, puternic matematizate) cu caracteristicile unor procese fizico-chimice sau elemente de fenomenologie reale.

Astfel, Teoria sistemelor este un domeniu de interfață între investigarea aspectului fenomenologic al procesului real și utilizarea unui mecanism matematic adecvat pentru descrierea acestuia.

În ultimele decenii Teoria Sistemelor a evoluat și s-a dezvoltat în paralel cu apariția unui nou subdomeniu de investigare și anume, Modelarea Matematică, ambele legate de apariția și dezvoltarea Ciberneticii.

Ansamblul de elemente matematice și logice al cărui scop este de a formula și elabora principii generale pentru explicarea și interpretarea comportării sistemelor de orice natură definește teoria sistemelor. Aceasta oferă aspectului studiat, indiferent de domeniul de care aparține, trăsături clare, asimilându-se astfel acest aspect cu conceptul de sistem. Aria de cuprindere a teoriei sistemelor vizează un spectru larg de sisteme cum sunt cele naturale, tehnice sau abstracte, care aparțin unor domenii științifice foarte diverse, cum ar fi: fizica, chimia, biologia, medicina, științele sociale și ingineria [58-60].

Teoria sistemelor poate fi împărțită în două subdomenii:

- *analiza sistemului*, care tratează conceptul de sistem sub diferitele sale aspecte (definire, caracterizare, proprietăți și interacțiune cu alte sisteme)
- *sinteza sistemului* și se bazează pe conceptul de sistem pentru a descoperi, elabora, proiecta și optimiza configurații de sisteme care să prezinte caracteristicile dorite [59].

Sistemele se pot clasifica în următoarele categorii:

- sisteme dinamice și statice
- sisteme cu parametri concentrați și distribuiți
- sisteme deterministe și stochastice
- sisteme staționare și nestaționare
- sisteme uniforme și neuniforme

- sisteme liniare și neliniare
- sisteme continue, discrete și finite [59]

Modelarea matematică ca tehnică de studiu a unor fenomene și procese fizico-chimice s-a dezvoltat în cadrul teoriei sistemelor [58-61].

Ca urmare, în această lucrare se vor trata probleme legate de produsele cosmetice caracterizate prin prisma teoriei sistemelor. În felul acesta considerăm că se pot obține rezultate mai sigure în ceea ce privește caracterizarea proprietăților, a tehnologiilor de obținere și îmbunătățirea indicatorilor de calitate a produselor din domeniul cosmetic, utilizând tehnici de modelare matematică și legile teoriei sistemelor.

În general sistemele sunt greu de abordat pentru studiu și de altfel destul de complexe, din acest motiv s-a încercat finalizarea procesului de cunoaștere prin modele care se pot studia și realiza ușor. Așadar, simularea numerică este o nouă metodă de cercetare, cu tehnici specifice, care pot acoperi într-un alt mod necesitatea de cunoaștere în domeniul ales.

Teoriei Sistemelor s-a dezvoltat în paralel cu Teoria Modelării, astfel încât traiectoriile de cunoaștere ale celor două domenii s-au întrepătruns și au căpătat noi valențe odată cu dezvoltarea Ciberneticii și apariția sistemelor de calcul mai performante, și cu ajutorul cărora cercetătorii pot executa anumite operații [62-64].

Rezolvarea problemelor cu ajutorul calculatorului prin modelare și simulare este prezentată în algoritmul general din Fig. 2.1. [60].

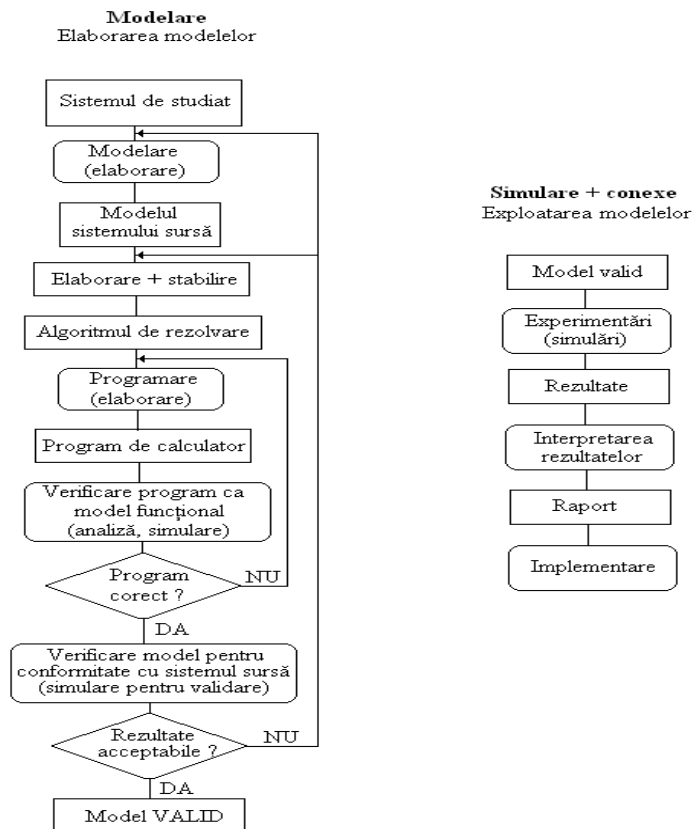


Fig. 2.1. Modelarea și simularea, modalități moderne de realizare a cunoașterii [60]

2.2. Abordarea teoriei sistemelor și a modelării – tendințe actuale

O abordare actuală a teoriei modelării constă în reconsiderarea rolului conferit mijloacelor cu ajutorul cărora se desfășoară activitățile legate de modelare [61,65,66].

În ultima perioadă a crescut foarte mult interesul pentru utilizarea modelării sistemelor, datorită numeroaselor aplicații pe care aceasta le are în diverse domenii. La modul general, modelarea proceselor în scopul îmbunătățirii metodelor de cunoaștere este în continuă dezvoltare, propulsată fiind de explozia din domeniul informaticii, ce a dus la apariția de noi limbaje, care oferă facilități reale în simularea comportării proceselor pe baza modelelor matematice.

Aplicațiile modelării matematice și a simulării numerice sunt tot mai utilizate, fiind de un real folos în domenii precum tehnicile de măsurare a parametrilor, automatizarea și optimizarea proceselor fizico-chimice, în vederea obținerii unor avantaje funcționale, cantitative, calitative și economice în diferite instalații tehnologice de obținere a unor bunuri sau produse din domenii diverse [61,65,66].

Principiile Teoriei Sistemelor și tehnicile de modelare matematică se utilizează și în cercetarea științifică, fie că este vorba de cea desfășurată în instituții academice, fie în centre de cercetare afiliate diferitor companii, mai ales a celor care gestionează funcționarea tehnologiilor din industriile viitorului (zboruri extraterestre, cercetări în spațiu cosmic, inteligență artificială, fenomene paranormale, etc).

Totodată acestea se utilizează cu succes și în cercetarea științifică în diferite laboratoare sau centre de cercetare anexe a firmelor mici și mijlocii, care contribuie cu studiul direct la elaborarea fazelor de proiectare, construcția și realizarea propriuzisă a instalațiilor și la îmbunătățirea indicatorilor de calitate a produselor finite. Se pot obține și modele matematice de predicție cu ajutorul cărora se pot face preziceri legate de planificarea viitoare a producției.

Teoria modelării se poate defini ca fiind o structură alcătuită din cinci elemente de bază, elemente interconectate prin așa numitele relații de modelare specifice [67].

Această structură integrează în mod natural calculatorul, fără de care nu se pot realiza procesele de modelare.

Există 5 elementele de bază ale teoriei modelării care constau din [62, 68,69]:

Sistemul real (sistemul sursă) – sunt perechi de date intrare-ieșire care reprezintă sursa datelor observabile.

- 1) **Modelul-bază sau fizic** – reprezintă imaginea/modelul mintal prin care cercetătorul percepe sistemul real.
- 2) **Cadrul experimental** – setul de circumstanțe limitate în domeniul cărora sistemul real va fi observat și înțeles cu scopul de a se executa modelarea, respectiv un set restrâns al mărimilor comportamentale de la ieșire.
- 3) **Modelul concentrat** – este cel mai apropiat concept față de modelul propriuzis din abordarea clasică. Reprezintă sistemul capabil să reproducă comportamentul la ieșire al sistemului real prin prisma limitărilor impuse de cadrul experimental.
- 4) **Calculatorul** – reprezintă mijlocul cu ajutorul căruia se generează sub formă matematică comportamentul modelului concentrat.

Menționăm câteva considerente concrete referitoare la conceptele amintite anterior cu privire la definirea primelor două etape parcurse în operația de modelare.

Datele despre sistemul real sau sistemul sursă se obțin prin așa-numita operație de Identificare a procesului, care constă în precizarea fenomenelor fizico-chimice sau a altor date ce caracterizează obiectul identificării. De obicei Identificarea se realizează prin aplicarea unor variații tip a mărimilor de intrare numite semnale de intrare (treaptă, impuls, rampă și periodic oscilant) și măsurarea variației în timp a variabilei de ieșire provocate de aceste semnale de intrare. Pe baza răspunsului la semnalul aplicat se determină natura comportării sistemului real (proporțional, derivativ sau integral) și numărul de subsisteme care intră în structura acestuia (ordinul 0, 1, 2, 3, etc, cu comportare P, PI, PD și PID) [70].

Referitor la modelul bază sau fizic acesta este elaborat în urma operației de identificare, de obicei mental sau în realitate, considerând că purtătorul energiei la elementele pneumatice este aerul comprimat, la cele electrice este curentul electric și la cele hidraulice este uleiul sub presiune [70].

Fig. 2.2. [63] prezintă schema logică care stă la baza abordării structurale a teoriei modelării.

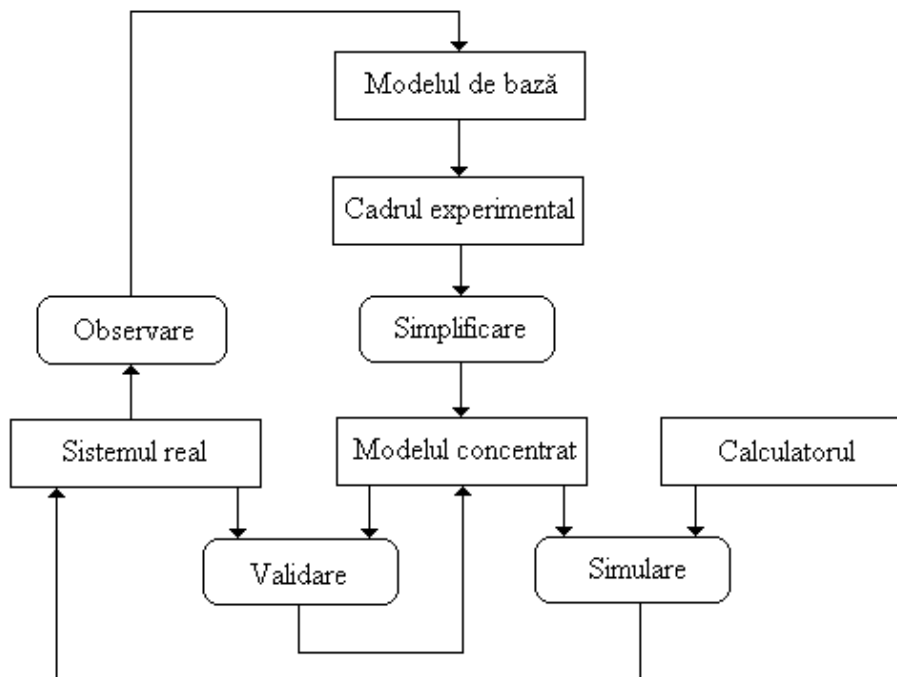


Fig. 2.2. Schema logică pentru abordarea structurală a teoriei modelării [63]

Din Fig. 2.2. se observă că în cazul teoriei modelării operațiile importante sunt: validarea, simplificarea și simularea [63].

Validarea constă în obținerea relațiilor de corelație dintre model și sistemul real. Scopul validării este acela de a certifica faptul că modelul reflectă sistemul real. Validarea, fiind un proces dificil, poate fi realizată la mai multe niveluri existând mai multe forme de realizare, după cum urmează [63]:

→ validitate aparentă - când modelul este acceptat ca rezonabil;

- validitate la modul replicativ – dacă traiectoriile sale urmează datele de intrare și ieșire ale sistemului real;
- validitate predictivă – dacă traiectoriile modelului urmează date experimentale neutilizate la elaborarea sa;
- validitate structurală – când există similitudine de comportament între model și sistem.

Simplificarea este operația de obținere a relațiilor de corelație dintre modelul de bază și modelele sale concentrate. Scopul simplificării este acela de a realiza cel mai bun model concentrat pentru condițiile experimentale în care a fost definit.

Simularea numerică conține relațiile de corelație între datele experimentale și model. Scopul simulării este acela de a obține certitudinea că mijlocul de calcul reproduce cu fidelitate comportamentul indus de model [63].

2.3. Conceptul de sistem

Tot ce există pe Terra și în Cosmos prin legile cunoscute la ora actuală de omenire este alcătuit din sisteme virtuale sau reale, respectiv entități cu anumite caracteristici. Pe Terra aceste entități care sunt sisteme pot fi clasificate după zona sau domeniul lor de existență. Astfel, în domeniul educației există sisteme reprezentate de instituțiile de învățământ cu o multitudine de subsisteme care sunt de fapt școlile începând de la învățământul preșcolar și mergând până la învățământul doctoral. La fel există sisteme în domeniul medical, în cel militar, în cel economic, în cel filozofic, etc. și nu în ultimul rând în domeniul tehnic (sisteme tehnice).

În ceea ce privește sistemul tehnic, acesta este alcătuit dintr-o mulțime de entități componente, caracterizate de proprietăți individuale specifice, aflate în relații de dependență și care sunt cuplate împreună într-un anumit mod pentru a-i conferi ansamblului un scop bine definit [60,63,71-75].

Sistemele tehnice sunt net delimitate de mediul înconjurător prin frontiera lor, iar tot ce nu aparține sistemului constituie mediul ambiant. Entitatea de tip frontieră face demarcația între mediu și sistem, fiind caracterizată prin relații de intrare-ieșire, cu ajutorul unor parametrii [76,77].

Interacțiunea cu mediul poate avea loc în ambele sensuri, de la mediu spre sistem, respectiv de la sistem spre mediu. Mărimile prin care un sistem interacționează cu mediul și prin care sunt exprimate legăturile dintre sistem și mediul exterior se numesc variabile terminale (mărimi de interfațare), iar relațiile care implică aceste variabile pot fi numite relații terminale. În lipsa acestor mărimi conceptul de sistem este inoperant.

Variabilele terminale ale sistemului sunt încadrate în două categorii, în funcție de natura cauză sau efect pe care o manifestă. Acestea pot fi: variabile de tip cauză, numite variabile de intrare (intrări) și în variabile de tip efect, numite variabile de ieșire (ieșiri) [78].

Variabila sau mărimea este o entitate a cărei valoare se poate modifica în timp, de exemplu: temperatura, presiunea, debitul, tensiunea electrică, curentul electric (mărimi independente) [65,77].

Mărimile prin care se exprimă acțiunea mediului exterior asupra sistemului sunt mărimi de intrare, ele nu depind de sistem, iar mărimile de ieșire sunt acele mărimi cu ajutorul cărora se obține din exterior comportarea sistemului care este de interes [78].

Ca sisteme tehnice sunt considerate: procese tehnologice, instalații, aparate, fenomene fizico-chimice, produse naturale sau de sinteză, materii prime, produse finite, etc., din toate industriile care funcționează în diferite zone ale Terrei (industria

alimentară, agricolă, mecanică, chimică, electrotehnică, telecomunicații, I.A., electronică, militară, farmaceutică, cosmetică, etc.).

Și la sistemele tehnice conform Teoriei sistemelor relațiile care descriu dependențele dintre mărimile de ieșire și cele de intrare împreună cu limitările impuse constituie modelul matematic care descrie procesul respectiv [79,80].

În ceea ce privește cercetarea experimentală, aceasta reprezintă o intervenție controlată în evoluția sau funcționarea unui sistem tehnic, având ca finalitate următoarele [59,81,82]:

Verificarea și consolidarea cunoștințelor privind acțiunea factorilor de influență (variabile de intrare) asupra funcțiilor de răspuns (variabile de ieșire) ale sistemului (experiment pasiv, de evaluare și atestare a unei stări de fapt);

- Determinarea condițiilor optime de funcționare a unui sistem tehnic în raport cu criteriile și restricțiile impuse (experiment activ, optimizare).

În Fig. 2.3. este reprezentat un sistem tehnic ca obiect al cercetării experimentale cu variabile de intrare u_1 - u_p , variabilele de ieșire y_1 - y_p și perturbațiile z_1 - z_p [63,64].

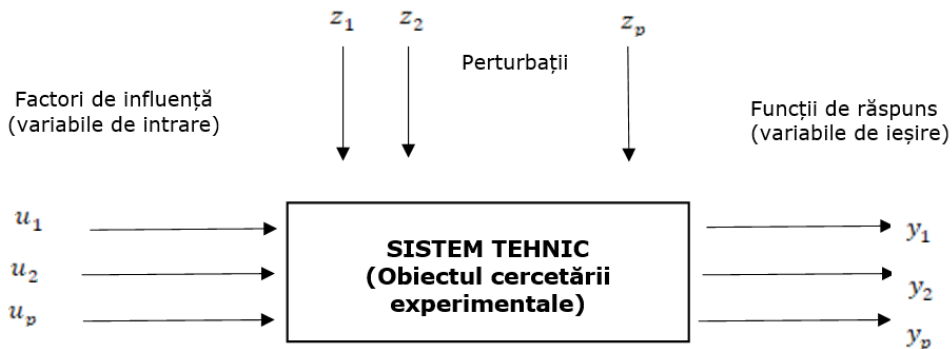


Fig. 2.3. Reprezentarea sistemului tehnic ca obiect al cercetării experimentale [63,64]

Obiectul cercetării experimentale (sistemul tehnic) integrează sistemul tehnic cu mulțimea mijloacelor de testare și măsurare necesare evaluării stării, comportamentului și evoluției acestuia.

Variabilele de ieșire definesc și evaluează cantitativ și calitativ comportamentul și tendințele de evoluție ale sistemului tehnic cercetat, în condițiile impuse [82].

O mărime fizică sau abstractă poate fi acceptată ca funcție de răspuns, doar dacă satisface următoarele cerințe [83]:

- caracterizează cuprinzător, multilateral, esența sau eficiența obiectului cercetării;
- este exprimată cantitativ, prin asocierea unui număr pentru toate stările obiectului supus cercetării (mulțimea valorilor funcției de răspuns reprezintă domeniul său de definiție);
- are un caracter univoc;
- are o semnificație fizică clară, simplă și ușor de calculat din punct de vedere matematic;
- poate fi măsurată cu precizie cât mai mare, superioară erorii experimentului.

Factorii de influență sau variabilele independente reprezintă modalități și

mijloace de modificare a comportamentului obiectului cercetării, corespunzător obiectivelor urmărite prin experimentul efectuat.

Pentru a fi acceptate mărimile fizice ca factori de influență, acestea trebuie să satisfacă anumite cerințe, cum ar fi [65,82]:

- ✓ să fie independente, respectiv să poată fi comandate la orice nivel al domeniului de existență, fără a depinde de valorile celorlalți factori;
- ✓ să fie compatibile în condițiile funcționării normale a obiectului cercetării;
- ✓ să fie controlabile (să poată fi măsurate, reglate și menținute la nivelurile programate existente);
- ✓ să exercite o influență directă și univocă asupra stării și comportamentului obiectului cercetării.

Pentru realizarea obiectivelor cercetării, o importanță hotărâtoare are luarea în considerare a tuturor factorilor care influențează comportamentul obiectului cercetat. Atunci când numărul factorilor este mai mare sau egal cu cinci, din considerente de limitare rațională a volumului și costului experimentului, se recurge la selectarea preliminară a factorilor semnificativi pentru sistemul tehnic considerat.

Numărul și condițiile de desfășurare a încercărilor necesare și suficiente pentru realizarea obiectivelor cercetării definesc structura experimentului.

Elaborarea structurii unui experiment trebuie să țină cont de următoarele [65,83,84]:

1. În cadrul unei singure determinări, fiecare factor poate lua doar una din mulțimea valorilor discrete disponibile în domeniul său de existență;
2. Mulțimea determinată de valori ale factorilor definește una din stările posibile ale obiectului cercetării și materializează posibilitatea efectuării unei singure determinări;
3. Mulțimea combinațiilor posibile ale valorilor factorilor de influență determină mulțimea stărilor obiectului cercetării și deci volumul de muncă pentru experimentare;
4. Realizarea obiectivelor cercetării în situația în care experimentul nu este controlabil în mod absolut și rezultatele sale nu sunt perfect reproductibile, obligă adeseori cercetătorul să reia determinările pornind de la condițiile inițiale ale experimentului;
5. Definirea completă a structurii unui experiment impune precizarea succesiunii de efectuare a măsurărilor programate prin intermediul organigramei obligatoriu întocmită inițial;
6. Pentru sistemele tehnice, la care numărul factorilor de influență și a valorilor de variație este mare, se pune problema stabilirii unei strategii a experimentului, care să permită minimizarea numărului de măsurări și implicit a costurilor cercetării.

2.3.1. Modelare matematică

Modelarea matematică dezvoltată odată cu teoria sistemelor este utilă în toate fazele de efectuare ale unei cercetări fundamentale aplicative sau tehnice asigurând o serie de avantaje certe cum ar fi [62,70,85]:

- aprofundarea cunoașterii și înțelegerii fenomenului sau procesului studiat;
- elaborarea unei organigrame care să reflecte etapele cercetării, respectiv a investigațiilor (măsurărilor) factorilor importanți a căror comportare reprezintă obiectul cercetării;

- optimizarea procesului de cercetare prin alegerea celor mai importante mărimi care reprezintă indicatori de calitate sau proprietăți fizico-chimice, ce trebuie maximizați sau minimizați pentru obținerea unor rezultate previzibile și mulțumitoare în studiul efectuat;
- verificarea rezultatelor procesului de cercetare prin testare comparativă cu metode clasice utilizate în alte programe de studiere virtuale sau reale, a etapelor parcurse din procedura de lucru;
- asigurarea faptului că prin utilizarea metodei de cercetare bazată pe modelare s-a adus o simplificare în ceea ce privește caracterizarea fenomenului sau sistemului original, neglijându-se anumite laturi neimportante, pentru studiul căruia este destinat, cu scopul de a oferi un material mai accesibil investigației teoretice sau experimentale.

2.3.1.1. Modele matematice. Concepte și clasificare

Modelul matematic al unui sistem este un ansamblu de relații matematice, ecuații și inecuații, ce caracterizează și descriu interdependențele dintre parametrii constructivi și funcționali ai acestuia. Prezența inecuațiilor se datorează unor restricții sau limitări cu caracter fizico-chimic, tehnologic sau constructiv [86-89].

Elaborarea unui model corect și eficient al unui sistem original reprezintă o sinteza a ceea ce se cunoaște despre acesta. Interesant este faptul că, pentru a modela corect un fenomen, este necesară cunoașterea cât mai cuprinzătoare a acestuia, ceea ce este în opoziție cu nevoia de a-l cerceta. Modelul trebuie să fie adecvat scopului propus, astfel, un model extrem de complicat, care își propune să aibă în vedere toate aspectele și detaliile posibile ale fenomenului original, poate deveni costisitor, greu sau chiar inoperant, iar un model simplist, prea sumar, poate fi incorect, ca urmare a neglijării unor aspecte importante ale sistemului investigat [65,90-94].

Modelarea reprezintă activitatea de elaborare propriu-zisă a modelului unui sistem sursă, iar activitățile desfășurate în acest sens sunt materializate și prin: tehnici și proceduri de căutare și analiză; tehnici de simulare; tehnici și proceduri complementare [62,65,95].

Etapele de realizare a modelării sunt în general următoarele [62,65,96].

- ❖ construirea modelului cu următoarele aspecte: analiza preliminară a sistemului sursă (Identificarea procesului) în vederea evidențierii parametrilor relevanți și a legăturilor funcționale dintre ei; stabilirea unei structuri adecvate; stabilirea valorilor parametrilor definatorii prin intermediul unor ecuații de limitare.

- ❖ analiza modelului prin simulare;

- ❖ compararea rezultatelor analizei preliminare cu datele de comportare a sistemului sursă în condiții echivalente;

- ❖ corectarea modelului, respective apropierea comportamentului de cel al sistemului sursă prin adăugarea unor relații matematice suplimentare.

În Fig. 2.4. este prezentată schema logică pentru metodologia de desfășurare a modelării unui sistem sau proces [97].

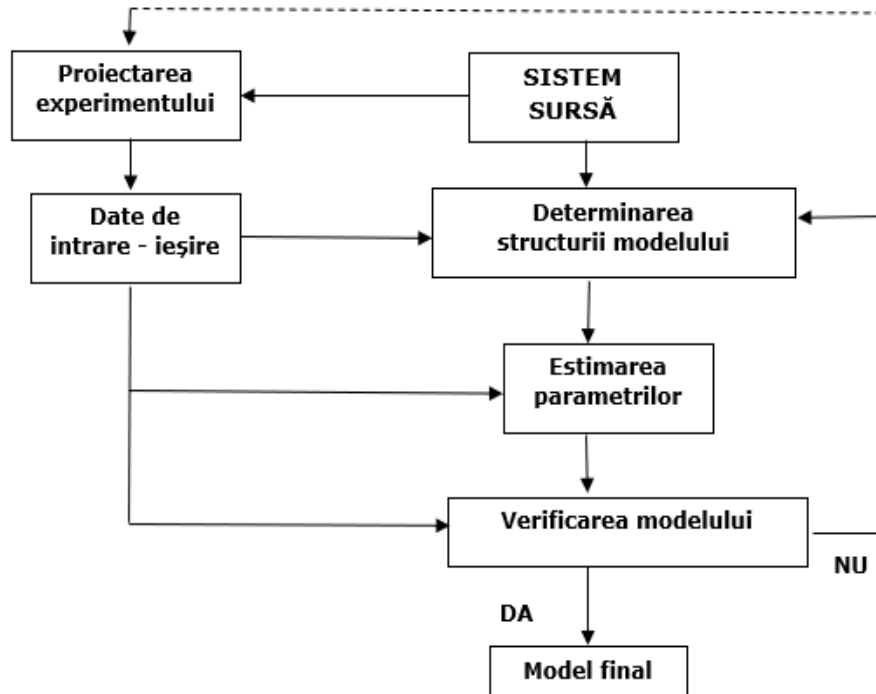


Fig. 2.4. Schema logică pentru metodologia de desfășurare a modelării unui sistem sau proces [97]

În construcția modelului se adoptă un compromis între cerințele legate de o descriere riguroasă a fenomenului sau procesului (ecuații complexe) și posibilitățile de simulare numerică. Nu este necesar ca modelul să constituie o descriere extrem de amănunțită a mecanismelor reale din sistem. El trebuie să aibă gradul de complexitate minim cerut de scopul pentru care a fost construit [59,85].

Clasificarea modelelor se realizează în funcție de [62,98]:

- forma ecuațiilor (liniare – neliniare, parametri concentrați – parametri distribuiți);
- gradul de cunoaștere al parametrilor modelului (determinate – când fiecărui parametru sau variabilă independentă i se poate atribui o valoare bine definită; stohastice – parametri sau variabile ale procesului au valori care se pot exprima doar probabilistic).

În cazul în care variabilele procesului se modifică atât în timp cât și în spațiu sau doar în spațiu, dar pe mai mult de o singură dimensiune, se poate vorbi de **modele cu parametri distribuiți**. Ele se prezintă sub forma unor ecuații diferențiale cu derivate parțiale. Dacă variabilele procesului nu se modifică în timp, se fac referiri la **modele cu parametri concentrați**. Acestea sunt alcătuite din ecuații diferențiale obișnuite [99].

Se mai poate realiza și o descriere a legăturilor ce există între variabilele procesului în regim staționar (**model în regim static**). Dacă variabilele își modifică valoarea și în timp, se poate vorbi de **modele în regim dinamic**.

Din punct de vedere al modului de deducere al relațiilor dintre variabile, se deosebesc următoarele tipuri de modele [83,100-109]:

- *Modele analitice* – bazate pe cunoașterea legilor fizice ce guvernează starea și evoluția sistemului studiat. La determinarea acestor tipuri de modele se pornește de la adoptarea unor ipoteze, logic justificate, prin care se particularizează și se simplifică sistemul analizat. Apoi, se scriu ecuațiile diferențiale, care descriu fenomenologia proceselor de transformare specifice sistemului, după care se integrează aceste ecuații pentru câteva cazuri particulare idealizate, considerate ca stări limită. Verificarea experimentală a modelelor propuse este foarte importantă.

- *Modele experimentale, numite și modele empirice sau statistice* sunt bazate pe corelarea datelor experimentale. În cazul modelării empirice, se renunță în mod deliberat la analiza detaliată a fenomenelor care au loc în sistem și a interacțiunii dintre ele, urmărindu-se exclusiv stabilirea, pe baza principiilor statisticii matematice și a analizei de regresie, a legăturii dintre variabilele de ieșire și variabilele independente ale sistemului într-o formă matematică cât mai simplă (cel mai des, polinomială), adaptabilă calculului automat și utilizabilă nemijlocit în aplicații practice. Domeniul de valabilitate al acestor modele se rezumă doar la domeniul în care au fost modificate variabilele.

- *Modele mixte sau analitico-experimentale* sunt deduse atât pe baza relațiilor dintre variabilele care intră în structura modelului, cât și prin prelucrarea statistică a datelor experimentale cu ajutorul căreia se obțin coeficienții ecuațiilor componente.

De regulă eficiența de ansamblu a modelării analitice scade, iar a modelării experimentale crește pe măsură ce complexitatea sistemelor analizate se accentuează [84]. De aici, rezultă importanța cercetărilor experimentale în elaborarea modelelor matematice pentru sistemele tehnice studiate cu referire la perfecționarea metodelor de studiu ale acestora.

Obiectivele prezentei teze de doctorat se referă la tehnologia de obținere și la caracterizarea produselor cosmetice, prin intermediul unor indicatori de calitate. Ca atare, în continuare se fac referiri la modele matematice ce descriu desfășurarea și caracterizarea proceselor fizico-chimice, specifice acestei tehnologii, precum și la parametrii măsurabili, care sunt indicatorii de calitate amintiți.

Modelarea matematică a proceselor fizico-chimice presupune următoarele etape [81,82]:

- a) Colectarea, analiza și interpretarea datelor experimentale***
- b) Formularea legilor empirice care descriu procesul***
- c) Elaborarea modelului matematic***
- d) Testarea modelului matematic și validarea acestuia în raport cu sistemul sistemul real***
- e) Utilizarea modelului matematic***

Problemele care se pun în prima etapă (a) țin mai ales de domeniul statisticii. O strategie de analiză a fenomenului sau a procesului cuprinde formularea problemei, a obiectivelor și a criteriilor de apreciere. În această etapă se obține baza de date necesară pentru prelucrarea datelor experimentale, de obicei utilizându-se softuri specifice în vederea obținerii ecuațiilor componente din modelul matematic.

A doua etapă (b) a procesului de modelare urmărește de fapt obținerea unui rezumat convenabil prezentat al cercetării experimentale. Această etapă presupune determinarea preliminară a relațiilor între elemente, analiza variabilelor, etc.

Cea mai esențială etapă este a treia (c) care constă în elaborarea propriu-zisă a modelului matematic. Analiza unui anumit tip de model depinde de profunzimea

cunoașterii sistemului studiat, de obiectivele propuse, de mijloacele de calcul și de instalațiile avute la dispoziție. Această etapă este puternic corelată cu etapa (a).

În etapa a patra (d) se realizează testarea și validarea modelului. Valoarea unui model este dată de măsura în care predicțiile sale concordă cu realitatea. Dar stabilirea adecvantei unui model la realitate este deosebit de complexă. Încă din etapele de elaborare a modelului este necesar să se mențină un echilibru rațional între precizia cerută modelului și cea a informațiilor primare de care se dispune. Se caută ca rezultatul modelului să aibe gradul de precizie al datelor care se introduc în model.

A cincea etapă (e) se referă la utilizarea modelelor obținute pentru studiul care face obiectul cercetării. După confirmarea prin validare a modelului se examinează posibilitatea utilizării acestuia în vederea caracterizării unor aspecte încă necunoscute sau obținerea unor concluzii importante pentru aducerea unor îmbunătățiri cantitative sau calitative a procesului supus modelării [81,82].

2.3.1.2. Elemente matematice ale modelării experimentale (statistice)

Elaborarea modelelor experimentale se bazează pe corelarea statistică a datelor concrete obținute în timpul experimentului. Valabilitatea acestor modele este limitată de domeniul în care au fost modificate variabilele. Funcția de eroare, E , depinde de mărimile de ieșire ale procesului și modelului (y și respectiv y_m), ecuația 2.1. [62]:

$$E = E(y, y_m) \quad (2.1.)$$

Etapile din metodologia de elaborare a modelului sunt următoarele [62,110-112]:

- stabilirea structurii modelului;
- organizarea și realizarea experimentelor pe procesul real;
- interpretarea și prelucrarea rezultatelor;
- deducerea formei finale a ecuațiilor modelului și calculul coeficienților din ecuații (parametrii modelului);
- verificarea modelului.

Atunci când cunoștințele disponibile despre proces nu permit stabilirea structurii modelului, această operație se face în cadrul etapei de deducere a modelului. Informații cu privire la structură pot fi obținute prin examinarea unui model analitic al procesului. Întrucât obținerea datelor este afectată de erori, în modelul experimental este introdusă o anumită incertitudine, fapt ce îi conferă un caracter probabilistic.

Abordarea problematicii modelării statistice în regim staționar se realizează recurgând la următoarele etape [62] : inventarierea variabilelor, alegerea formei modelului, obținerea și testarea datelor, determinarea coeficienților modelului, testarea și aprecierea calității modelului.

✓ **Inventarierea variabilelor**

Întrucât variabilele nesemnificative se pot elimina, este posibilă o micșorare la alegerea numărului lor. Creșterea numărului de variabile face necesară, pentru același nivel de încredere în model, creșterea numărului de date experimentale. Examinarea unui model bazat pe ecuații de conservare (model analitic) este modalitatea cea mai sigură de a nu greși [62].

✓ **Alegerea formei modelului**

În cazul elaborării unui model matematic pentru regim staționar, forma de bază a modelului este cea a unui sistem de ecuații algebrice [113].

Stabilirea numărului de ecuații se face pe baza împărțirii variabilelor în dependente (de ieșire) și independente (de intrare). Împărțirea se poate face și pe baza unui model dedus analitic [62,114].

Dacă u_1, u_2, \dots, u_m sunt variabile independente (de intrare) și y_1, \dots, y_k sunt variabilele dependente (de ieșire), pentru forma relațiilor de tipul relației 2.2, nu se pot indica reguli fixe (aceste relații constituie modelul matematic):

$$y_j = f_j(u_1, u_2, \dots, u_m); \quad j=1, \dots, k \quad (2.2)$$

unde: j – numărul de variabile dependente (de ieșire);

k – număr de măsurări.

În cazul în care există o singură variabilă independentă, reprezentarea grafică a datelor experimentale poate să sugereze o anumită formă a ecuației [62].

Stabilirea formei ecuațiilor se mai poate face și prin analiza dimensională. În mod arbitrar, se poate alege pentru exprimarea dependenței o formă polinomială:

$$y(u_1, u_2, \dots, u_m) = a_0 + a_1 \cdot u_1 + \dots + a_m \cdot u_m + a_{11} \cdot u_1^2 + a_{12} \cdot u_1 \cdot u_2 + \dots + a_{1m} \cdot u_1 \cdot u_m + \dots + a_{mm} \cdot u_m^2 + \dots \quad (2.3)$$

unde: a_0, a_1, \dots, a_m – coeficienții modelului;

m – număr variabile de intrare.

Alegerea unei forme de tipul ecuației (2.3) este justificată de faptul că, în principiu, ea corespunde unei dezvoltări în serie trunchiată (de exemplu serie Taylor) a dependenței reale $y(u_1, u_2, \dots, u_m)$ [62].

Avantajul principal al formei 2.3 îl constituie liniaritatea în raport cu coeficienții modelului ($a_1, \dots, a_m, a_{11}, \dots, a_{1m}, \dots, a_{mm}$) [62].

✓ **Obținerea și testarea datelor**

Experimentele trebuie să se desfășoare astfel încât [62,110-117].

- numărul datelor experimentale să fie suficient de mare pentru a putea determina coeficienții modelului;
- experimentele să fie astfel distribuite încât să acopere în mod uniform domeniul de variație al variabilelor;
- precizia determinărilor să fie corespunzătoare cerințelor impuse modelului prin indicatorii de adecvanță ai acestuia.

Testarea și interpretarea datelor experimentale poate include aspecte referitoare la urmărirea reproductibilității acestora, verificarea omogenității dispersiilor, a normalității distribuțiilor și respectarea ecuațiilor referitoare la legea conservării (masă, energie, impuls).

În cadrul fiecărui experiment se pot reconcilia datele de operare prin corectarea celor preluate din procesul studiat minimizând erorile în raport cu clasa de precizie a aparatelor de măsurare, respectiv de indicare cu aproximație a mărimilor nemăsurate [62,118,119].

✓ **Determinarea coeficienților modelului experimental**

Utilizarea analizei de regresie în determinarea structurii modelelor matematice se realizează prin prelucrarea datelor experimentale în vederea calculării bazate pe relații de aproximare a valorilor termenilor care apar în ecuațiile componente ale acestora. Modelele matematice obținute prin aplicarea analizei de regresie sunt denumite ecuații de regresie [111,115,120]. Ecuațiile de regresie obținute sunt supuse ulterior analizei statistice în scopul verificării semnificației coeficienților și a adecvănței acestora în raport cu procesul real [62].

2.3.1.3. Metoda de determinare a coeficienților modelului

Pentru verificarea semnificației și valorilor coeficienților unui model matematic se utilizează așa numitul **Estimator al celor mai mici pătrate sau metoda celor mai mici pătrate**.

Aplicarea estimatorului celor mai mici pătrate impune variabilelor de intrare și celor de ieșire o serie de condiții (regim staționar, mărimile de intrare nu sunt variabile aleatoare, ele fiind independente, iar cele de ieșire sunt variabile aleatoare) a căror îndeplinire trebuie testată. O utilizare corectă a metodei celor mai mici pătrate implică de asemenea o repartizare uniformă a valorilor variabilelor independente în domeniul lor de definiție și un număr însemnat de date experimentale [62,121,122].

Există următoarele tipuri de analiză de regresie:

a) Analiza de regresie cu o singură variabilă independentă – cazul dependenței liniare [62,121-123]

Din informațiile preliminare în cazul în care există un model analitic sau o reprezentare grafică a datelor experimentale pentru un proces cu o intrare u și o ieșire y , relația de dependență liniară este de forma:

$$y = a_0 + a_1 \cdot u \quad (2.4)$$

unde:

y – variabila de ieșire;

u – variabila de intrare;

a_0, a_1 – coeficienți constanți.

Pentru calculul coeficienților a_0, a_1 se presupune că se măsoară concomitent variabilele de intrare și ieșire obținându-se următorul set de date: $(u_1, \hat{y}_1), \dots, (u_n, \hat{y}_n)$.

Conform metodei celor mai mici pătrate, suma pătratelor abaterii valorilor măsurate \hat{y}_i de la valorile y_i calculate pe baza relației (2.5) trebuie să fie minimă conform relației 2.5.:

$$\begin{aligned} F(a_0, a_1) &= [\hat{y}_1 - (a_0 + a_1 \cdot u_1)]^2 + \dots + [\hat{y}_n - (a_0 + a_1 \cdot u_n)]^2 = \\ &= \sum_{i=1}^n [\hat{y}_i - (a_0 + a_1 \cdot u_i)]^2 = \min \end{aligned} \quad (2.5)$$

unde: F – funcția ce reprezintă suma pătratelor abaterii

\hat{y}_i – valoarea măsurată a variabilei de ieșire;

y_i – valoarea calculată a variabilei de ieșire.

Estimarea coeficienților se realizează punând condiția de minim pentru funcția F , deci derivatele parțiale în raport cu coeficienții a_0 , a_1 se egalează cu zero.

$$\frac{\partial F(a_0, a_1)}{\partial(a_0)} = -2 \cdot \left[n \cdot a_0 + a_1 \cdot \sum_{i=1}^n u_i - \sum_{i=1}^n \hat{y}_i \right] = 0$$

$$\frac{\partial F(a_0, a_1)}{\partial(a_1)} = -2 \cdot [a_0 \cdot \sum_{i=1}^n u_i + a_1 \cdot \sum_{i=1}^n u_i^2 - \sum_{i=1}^n u_i \cdot \hat{y}_i] = 0 \quad (2.6)$$

Rezultă următoarea relație (2.7), prin a cărei rezolvare se obțin coeficienții a_0 și a_1 .

$$\begin{bmatrix} n & \sum u_i \\ \sum u_i & \sum u_i^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum \hat{y}_i & n \\ \sum \hat{y}_i \cdot u_i & \sum u_i^2 \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

b) Analiza de regresie cu o singură variabilă independentă – cazul dependenței neliniare [62,121-123]

În această situație se pot întâlni două situații:

1 – dependența nu este liniară, dar este liniarizabilă și apare sub forma ecuației:

$$y = k \cdot e^{a \cdot u} \quad (2.8)$$

Prin logaritmare, relația (2.8) devine liniară, iar coeficienții se obțin prin rezolvarea sistemului (2.7), unde $a_0 = \ln(k)$, iar $a_1 = a$.

2 – dependența dintre y și u nu este liniarizabilă.

$$y = a_0 + a_1 \cdot u + a_2 \cdot u^2 \quad (2.9)$$

Pentru calculul coeficienților modelului aplicând metoda celor mai mici pătrate se obține relația 2.10:

$$F(a_0, a_1, a_2) = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 = \sum_{i=1}^n [\hat{y}_i - (a_0 + a_1 \cdot u_i + a_2 \cdot u_i^2)]^2 = \min \quad (2.10)$$

Egalând cu zero derivatele parțiale în raport cu coeficienții a_0 , a_1 și a_2 după aranjarea termenilor, se obține sistemul (2.11) sub formă matricială a cărei rezolvare conduce la obținerea coeficienților modelului a_0 , a_1 și a_2 :

$$\begin{bmatrix} n & \sum u_i & \sum u_i^2 \\ \sum u_i & \sum u_i^2 & \sum u_i^3 \\ \sum u_i^2 & \sum u_i^3 & \sum u_i^4 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum \hat{y}_i & n \\ \sum \hat{y}_i \cdot u_i \\ \sum \hat{y}_i \cdot u_i^2 \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

c) Analiza de regresie multiplă [62,121-123]

Această metodă este cel mai mult utilizată pentru obținerea modelelor matematice statistice experimentale, fiind aplicată la studiul sistemelor sau proceselor care au mai multe intrări u_1, \dots, u_m și o singură ieșire y .

Dacă ecuația (2.12) descrie modelul matematic (o ieșire și m intrări),

$$y = a_0 + a_1 \cdot u_1 + \dots + a_m \cdot u_m \quad (2.12)$$

determinarea coeficienților a_0, \dots, a_m se efectuează minimizând suma abaterilor pătratice ale valorilor măsurate ale ieșirii \hat{y}_i față de cele calculate pe baza ecuației, conform relației (I.14):

$$F(a_0, \dots, a_m) = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 = \min \quad (2.13)$$

Utilizând calculul matricial se determină valorile coeficienților a_0, \dots, a_m , deci în final forma ecuației ce descrie modelul matematic 2.12.

Utilizarea corectă a estimatorului celor mai mici pătrate implică o repartizare uniformă a valorilor variabilelor independente în domeniul lor de definiție și un număr foarte mare de date experimentale.

În cazul unei structuri neliniare a ecuației modelului în raport cu variabilele de intrare și ieșire, trebuie să se utilizeze din nou condiția de minim a sumei abaterilor patratice a valorilor masurate față de cele calculate pe baza ecuației de regresie, obținându-se un sistem de relații algebrice neliniare.

Rezolvarea unor astfel de sisteme este posibilă numeric utilizând tehnici specifice precum: algoritmul Newton-Raphson, algoritmul Broyden, etc. [62,124-127].

✓ **Testarea și aprecierea calității modelului**

Veridicitatea unui model este definită prin măsura în care predicțiile sale concordă cu realitatea. Această veridicitate stabilită de fapt prin adecvanța modelului la sistemul real este o operație deosebit de complexă și foarte greu de realizat prin metode uzuale. Încă din etapele de elaborare a modelului este necesar să se mențină un echilibru rațional între precizia cerută modelului și cea a informațiilor primare de care se dispune. Se urmărește ca rezultatul modelului să aibă gradul de precizie al datelor care se introduc în model. La nivelul de cunoaștere atins astăzi în studiul sistemelor există posibilitatea dezvoltării mult mai riguroase a modelelor, decât precizia datelor care se utilizează și care provin din experiențe sau din formule aproximative [62].

Modelul ridică de multe ori probleme interesante din punct de vedere strict matematic, dar lipsite de semnificație pentru procesul concret studiat. Orice model conține un anumit număr de variabile a căror valoare trebuie estimată pentru a compara predicțiile cu datele empirice. Este important ca variabilele modelelor să fie măsurate în condiții apropiate de cele existente în natură sau în sistemele reale.

Precizia cu care trebuie determinați valorile variabilelor depinde și de influența acestora în structura modelului [128,129].

După calcularea parametrilor modelului, este necesar să se efectueze o comparație între prezicerile acestuia și datele furnizate din procesul real.

Adecvanța globală a modelului reprezintă capacitatea acestuia (cu structură precizată și parametri identificați) de a reprezenta datele experimentale cu o suficientă precizie în raport cu eroarea experimentală [129,130].

Dacă modelul este adecvat, el poate fi acceptat cu condiția să nu poată fi simplificat, de pildă prin eliminarea unor termeni sau variabile (este necesară testarea semnificației coeficienților).

Calitativ și cantitativ, adecvanța modelului este caracterizată de către așa numiții **indicatori de adecvanță**, parametrii care se calculează prin intermediul valorilor determinate experimental și a ecuațiilor matematice propriu-zise din structura modelului.

2.3.1.4. Indicatori ai adecvanței modelului

a) Testul F al lui Fischer

În limbajul statisticii matematice, testul F sau criteriul F arată că pe baza unui număr mic de observații trebuie comparate dispersiile, S_e a două probe [62,83,110,121-131].

Criteriul Fischer, F_c , se calculează cu expresia 2.14:

$$F_c = \frac{S_{e,\max}^2}{S_{e,\min}^2} \quad (2.14)$$

$$\text{în care } S_e^2 = \frac{\sum_i^{n_e} (y_i - \bar{y})^2}{n_e - 1} \quad (2.15)$$

unde:

S_e^2 - dispersia valorilor variabilelor față de mediile lor aritmetice;

$S_{e,\max}^2$ - dispersia cea mai mare (maximă);

$S_{e,\min}^2$ - dispersia cea mai mică (minimă);

\bar{y} - valoarea medie a variabilei de ieșire;

y_i - valoarea calculată din model;

n_e - numărul de măsurători.

În literatura de specialitate există menționate Tabele cu valorile teoretice F_T ale criteriului calculat în funcție de gradele de libertate pentru cele două situații $S_{e,\max}^2$ și $S_{e,\min}^2$, obținute pentru un nivel de încredere $P=95\%$.

Pentru a determina adecvanța modelului cu sistemul real se compară valorile criteriului Fischer calculat F_c cu cele ale criteriului Fischer Tabelat F_T și în funcție de diferența lor se determină aproximativ gradul de adecvanță.

Dacă:

- $F_c < F_T$ - dispersiile sunt omogene, fără diferențe semnificative, deci adecvanța este satisfăcătoare;
- $F_c > F_T$ - dispersiile sunt neomogene, se consideră că dispersia maximă aparține unui test eronat, caz în care adecvanța este

nesatisfăcătoare. În această situație testul se reface luând în considerare dispersia imediat inferioară celei maxime. Se continuă această operație până se obține condiția $F_C < F_T$.

b) Dispersia de adecvanță, σ^2 [83,121-131]

Dispersia de adecvanță σ^2 se calculează cu următoarele relații: 2.16 și 2.17, respectiv:

- pentru o singură variabilă independentă și n determinări experimentale:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{icalc})^2}{n-1} \quad (2.16)$$

- pentru m variabile independente și pentru n determinări experimentale:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{icalc})^2}{n-m-1} \quad (2.17)$$

c) Deviația standard (deviația medie pătratică), σ [83,121-131]

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{icalc})^2}{n-m-1}} \quad (2.18)$$

d) Indicatorul preciziei modelului, R^2 [83,121-131]

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{icalc} - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2} \quad (2.19)$$

e) Coeficientul de corelare multiplă, R [83,121-131]

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{icalc})^2}{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}} \quad (2.20)$$

În relațiile 2.16 – 2.20 semnificațiile notațiilor sunt următoarele:

- n – numărul de determinări experimentale
- m – numărul variabilelor independente
- y – variabila dependentă
- y_{icalc} – valoarea calculată pentru y pe baza ecuației de regresie
- \hat{y}_i – valoarea determinată pe cale experimentală
- \bar{y} – valoarea medie a măsurătorilor experimentale

Indicatorii de adecvanță prezentați oferă o posibilitate de a aproxima calitativ și cantitativ adecvanța modelului obținut pe cale experimentală. Astfel, coeficientul de corelare multiplă R reprezintă o măsură a capacității globale a modelului de a reprezenta totalitatea datelor obținute pe cale experimentală. Acest coeficient trebuie aibe o valoare mai mare de 90% și este utilizat împreună cu alte teste de adecvanță pentru model. Este obligatoriu să se utilizeze și unul dintre estimatorii prevăzuți pentru analizele de regresie utilizate.

Dacă indicatorii de adecvanță nu corespund din punct de vedere cantitativ trebuie să se ia următoarele măsuri [62].

- neschimbarea formei modelului, dar completarea bazei de date experimentale, modificarea intervalului de variație al variabilelor, utilizarea unui alt estimator de date, etc.;
- schimbarea structurii modelului și reluarea tuturor determinărilor experimentale.

Calitatea unui model este exprimată, în primul rând, de fidelitatea cu care acesta reproduce comportamentul sistemului modelat [63,132,133].

Fidelitatea unui model depinde de următoarele aspecte [63]:

- corectitudinea cu care s-a efectuat aprecierea pentru scopul urmărit în utilizarea modelului;
- metodele și procedeele cu etapele necesare pentru construcția modelului;
- legile teoretice ce stau la baza calității și cantității cunoștințelor disponibile care sunt utilizate în construirea modelului matematic.

Cele de mai sus se pot constitui în criterii de fidelitate, cu ajutorul cărora pot fi diferențiate calitativ modelele unui sistem sursă. Calitatea unui model mai este determinată și de alte aspecte: simplitate, inteligibilitate, costul, etc. [83]

Aceste criterii de fidelitate de obicei sunt verificate cu ajutorul procesului de simulare numerică. Prin simularea numerică se dau valori concrete atât variabilelor de intrare, cât și celor de ieșire și se calculează indicatorii de adecvanță obținuți pentru modelul luat în discuție, pe baza cărora se apreciază cantitativ corectitudinea acestuia.

2.3.1.5. Simularea proceselor

Simularea este definită ca o tehnică de realizare a experimentelor în vederea reprezentării unui proces fizic sau conceptual cu ajutorul calculatorului numeric. Astfel, se elaborează modele matematice logice care descriu comportarea sistemului real sau a unor componente ale sale cu scopul precis de a obține informații legate de comportarea sa în regim static sau dinamic [134-139].

Trebuie menționat faptul că în cazul elaborării modelelor matematice experimentale este obligatoriu să se precizeze chiar în prima etapă funcția obiectivă a acestuia. În structura modelului, de asemenea, trebuie să apară și funcțiile obiective ale parametrilor care constituie variabilele de ieșire și cele care reprezintă condițiile de limitare, respectiv condiții de maximizare sau minimizare a acestora.

În Fig. 2.5. este ilustrată schema logică generală a simulării [118,134,136].

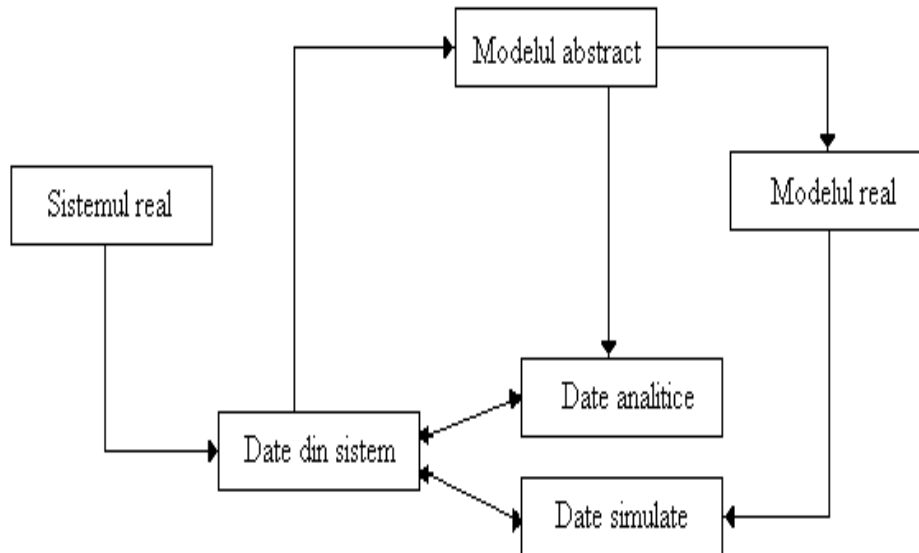


Fig. 2.5. Schema logică generală a simulării [118,134,136].

Tehnica de simulare ca și alte metode utilizate în cercetarea operațională presupune realizarea următoarelor etape [131,135]:

- Enunțul problemei, care de cele mai multe ori se confundă cu formularea obiectivului atașat unei descrieri, adesea destul de vagi, a condițiilor de funcționare a procesului studiat;
- Construirea modelului, care identifică relațiile de dependență dintre parametri ce caracterizează procesul, respectiv și precizarea obiectivului modelării în raport cu aceștia.
- Validarea modelului prin utilizarea valorilor numerice a parametrilor din ecuațiile și inecuațiile acestuia;
- Căutarea unei soluții care să satisfacă restricțiile funcționale reprezentate în model și care să conducă la calitatea cerută a funcției obiectiv (valoarea maximă sau minimă sau într-un interval de valori prestabilit);
- Implementarea soluției determinate, considerată satisfăcătoare, pentru utilizarea modelului.

Operația de simulare este caracterizată prin următoarele [83,118,127]:

- experimentele se pot efectua pe un model care este o reprezentare simbolică a sistemului considerat;
- este de preferat simularea datorită faptului că experimentarea unor variante de decizie direct pe sistemul real de cele mai multe ori nu se poate efectua și nici nu este cea mai potrivită cale de a stabili eficacitatea acestor variante;

- experimentarea direct pe sistemul real poate fi costisitoare și poate să dureze mult mai mult decât experimentul pe model;
- sistemele reale nu pot fi studiate în mod direct, fie din cauza dificultăților de evaluare calitativă sau cantitativă a fenomenelor, fie din cauza complexității acestora;
- consecințele unor experimente reale, fără aplicarea simulării, pot să fie necunoscute;
- intervenția directă asupra sistemului experimental poate avea rezultate nesatisfăcătoare dacă varianta încercată nu a fost bine aleasă, revenirile și anihilarea acestor rezultate fiind de cele mai multe ori imposibile sau foarte costisitoare [83,118,127];
- datorită operației de simulare este posibilă obținerea unor detalii despre sistemele studiate, respectiv a unor situații privind comportarea la diferite momente și în condiții variate pentru care a fost realizat modelul de către utilizator [122]
- în general simularea nu oferă întotdeauna soluția optimă pentru care s-a realizat modelul, ci doar un tablou al rezultatelor numerice ce se vor obține din modelul matematic utilizat în cadrul experimentelor.

Dacă operația de modelare matematică asigură obținerea unor sisteme de ecuații a căror rezolvare poate fi făcută pe cale analitică, permite în aceste condiții determinarea cu exactitate a variantei de decizie ce trebuie utilizată. În schimb, simularea oferă o imagine ce reprezintă prelungirea în spațiu și timp a desfășurării unui proces ale cărui coordonate definitorii se consideră cunoscute cel puțin statistic din trecut și care se presupune a funcționa cel mai adesea în regim regulat sau staționar, adică fără modificări consistente ale caracteristicilor de bază [127,134,139].

În concluzie, simularea trebuie înțeleasă ca o imitare a comportării sistemului real, reprezentat prin modelul său, obiectul simulării fiind asigurarea că mijlocul de calcul reproduce cu fidelitate comportamentul considerat în model. Trebuie adăugat și faptul că multe dintre tehnicile folosite la validarea modelelor sunt de asemenea utilizate și la verificarea simulărilor [63,132].

Principalele avantaje ale metodelor de simulare [134-140]:

- se pot studia sisteme de orice complexitate;
- pe modelele de simulare condițiile unui experiment se pot controla mai ușor decât pe sistemul real;
- timpul este condensat în cazul simulării, câștigând în câteva minute experiență care altfel ar putea dura ani;
- un experiment cu un model de simulare este, în general, mai ieftin decât o experimentare pe sistemul real;
- un experiment cu un model de simulare nu bruiază sistemul real;
- modelele de simulare dau o imagine mai concludentă decât modelele matematice;
- în timpul simulării se pot schimba cu ușurință unii parametri, spre deosebire de experimentarea pe sistemul real, noile aspecte apărute putând fi luate rapid în considerare.

Simularea prezintă și o serie de dezavantaje, cum ar fi [137-140]:

- prin definiție, modelul de simulare este mai simplu decât realitatea pe care o reprezintă și, de aici, pericolul de a neglija unele aspecte esențiale;

- prin simulare nu se pot oferi soluții foarte precise, acolo unde ele sunt absolut necesare fiind preferate metodele analitice;
- când se începe studiul unui model de simulare nu se știe precis dacă simularea va produce rezultatele scontate;
- simularea nu poate da un rezultat optim și nu prezintă garanția unei soluții optime.

3. SINTEZA PRINCIPALELOR LEGI ȘI REGLEMENTĂRI NAȚIONALE ȘI INTERNAȚIONALE PRIVIND CALITATEA PRODUSELOR COSMETICE

Prevederile privind autorizarea și comercializarea produselor cosmetice cuprind legi, hotărâri, ordonanțe și standarde, care sunt: generale, naționale și europene și internaționale. Reglementările naționale și internaționale privind autorizarea și comercializarea produselor cosmetice cuprind următoarele obiective: armonizarea, organizarea, diferențierea, menținerea și ridicarea calității [141].

Directiva care reglementează produsele cosmetice în UE este **directiva 76/768/EEC**, care se regăsește în legea **178/2000 și reglementările ei din România**. Legea 178/2000 conține lista produselor cosmetice și principiile garantării siguranței produselor cosmetice. Siguranța produselor cosmetice vizează: compoziție, ambalaj, informații privitoare la responsabilitatea producătorului sau importatorului.

Directiva cosmetică UE 76/768/EEC vizează: securitatea consumatorului, armonizarea legislației în UE, informarea consumatorului, reglementarea testării pe animale, lista cu substanțe admise folosite la obținerea produselor cosmetice.

Activitatea de producție a cosmeticelor este coordonată prin Legea **nr.178/2000** care, în decursul anilor, a suferit numeroase modificări și completări. Utilizarea doar a anumitor ingrediente, conservanți sau coloranți, precum și folosirea de tehnologii nepoluante, ecologice devin cerințe absolut obligatorii pentru industria locală de cosmetice, în contextul aderării României la Uniunea Europeană.

Legea nr.379/2004 este actul normativ care, practic, a aliniat legislația în acest domeniu la cerințele normelor Comunității Europene. În principal, completările aduse se referă la interzicerea testării pe animale a acestor produse, la ingredientele conținute în formulele de fabricație, insistându-se, totodată, asupra evaluării riscului produsului cosmetic pentru sănătatea umană.

Legea **469 din 12 decembrie 2006** pentru modificarea și completarea Legii 178/2000 privind produsele cosmetice este publicată în Monitorul Oficial nr. 1029 din 27 decembrie 2006.

Legislația în vigoare în România corespunde prevederilor europene în ceea ce privește condițiile impuse de fabricație, de control al produselor, de spații și fluxuri tehnologice.

Autoritatea competentă pentru evidența produselor cosmetice pe piață este Ministerul Sănătății Publice prin Autoritatea de Sănătate Publică Județeană sau a Municipiului București în a cărei rază teritorială se află adresa indicată pe eticheta produsului.

Autoritățile abilitate pentru controlul produselor cosmetice și supravegherea modului în care este aplicată legea privind produsele cosmetice sunt:

➤ Autoritatea Națională pentru Protecția Consumatorilor (ANPC) – prin inspectorii săi, care efectuează controlul pe piață al produselor cosmetice, verificând respectarea cerințelor legii spre beneficiul consumatorului și a unei corecte informări asupra produselor.

➤ Ministerul Sănătății prin Autoritățile de Sănătate Publică Județene vor

intervenii cu predilecție în momentul identificării unei probleme de sănătate pentru a controla Informațiile pentru Produsul Cosmetic (IPC). Aceste autorități vor iniția și urmări evaluarea securității unor ingrediente sau produse cosmetice care nu sunt înregistrate.

LEGISLAȚIA GENERALĂ

Legislația generală reglementează cerințele mai multor categorii de produse, inclusiv produsele cosmetice.

În cadrul acesteia se pot aminti următoarele legi, hotărâri și ordonanțe: **OG 21/1992** privind protecția consumatorilor, cu modificările și completările ulterioare; **HG 530/2001** pentru aprobarea instrucțiunilor de metrologie legală IML 8 – 01 „preambalarea unor produse în funcție de masă sau volum”; **OMIR 112/2002** privind aprobarea procedurilor de metrologie legală referitoare la verificările produselor preambalate; **HG 349/2002** privind gestionarea ambalajelor și deșeurilor de ambalaje; **Legea 73/2000** privind fondul de mediu; **Legea 148/2000** privind publicitatea; **Legea 650/2002** pentru aprobarea OG 99/2000 privind comercializarea produselor și serviciilor pe piață; **Ordonanța de urgență a Guvernului nr.200/2000** privind clasificarea, etichetarea și ambalarea substanțelor și preparatelor chimice periculoase, aprobate prin **Hotărârea Guvernului nr. 490/2002**, cu modificările și reglementările ulterioare, se reglementează prin ordin al ministrului sănătății publice, pe măsura publicării lor în **Jurnalul Oficial al Uniunii Europene**.

LEGISLAȚIA NAȚIONALĂ

Legislația specifică a produselor cosmetice vizează următoarele legi, ordine, hotărâri de guvern:

- ★ **Legea 178/2000** privind produsele cosmetice, publicată în Monitorul Oficial Partea I, nr.525 din 25 octombrie 2000;
- ★ **Legea 508/2002** pentru modificarea și completarea Legii 178/2000 privind produsele cosmetice, respectiv: compoziția produsului, specificații pentru materii prime și produsul finit, metoda de fabricare conform normelor de bună practică de fabricație a produselor cosmetice în vigoare, evaluarea riscului pentru sănătatea umană, detalii referitoare la persoana/laboratorul care a evaluat produsul cosmetic, efecte nedorite pentru sănătatea umană și dovada privind efectul declarat al produsului cosmetic;
- ★ **Legea 379/2004** pentru modificarea și completarea Legii 178/2000 privind produsele cosmetice, publicată în Monitorul Oficial Partea I nr.901 din 4 octombrie 2004;
- ★ **Legea 469/12 decembrie 2006** pentru modificarea și completarea Legii 178/2000 privind produsele cosmetice, publicată în Monitorul Oficial nr.1029 din 27 decembrie 2006;
- ★ **Ordinul MSF nr. 1004/2000** pentru aprobarea listelor cuprinzând substanțele care pot fi utilizate în compoziția produselor cosmetice;
- ★ **Ordinul 1031/2002** pentru aprobarea listelor cuprinzând substanțele ce pot fi utilizate în compoziția produselor cosmetice, cu modificările și completările ulterioare;
- ★ **Ordinul 1198/2003** pentru modificarea Ordinului MSF 1031/2002;
- ★ **Ordinul 1448/2005** privind categoriile de produse cosmetice și listele cuprinzând substanțele ce pot fi utilizate în compoziția produselor cosmetice cu modificările și completările ulterioare;

- ★ **Ordinele: MSP 1351/2006, 847/2006, 428/2007;**
 - ★ **Ordinul OMIR/MSF/309/729/2001** privind inventarul ingredientelor folosite în produsele cosmetice;
 - ★ **HG 560/2001** privind unele măsuri pentru păstrarea confidențialității unor ingrediente din compoziția produselor cosmetice;
 - ★ **HG 63/2001** privind aprobarea Principiilor de bună practică de laborator, precum și inspecția și verificarea respectării acestora în cazul testărilor efectuate asupra substanțele chimice;
 - ★ **OMIR 308/20012** pentru aprobarea Ghidului privind Principiile de bună practică de fabricație pentru produsele cosmetice;
 - ★ **OMIR/MSF/399/870/2001** privind metodele de analiză pentru verificarea compoziției produselor cosmetice;
 - ★ **Ordin nr. 428 din 5 martie 2007** pentru modificarea Ordinului ministrului sănătății nr. 1448/2005 privind categoriile de produse cosmetice și listele cuprinzând substanțele ce pot fi utilizate în compoziția produselor cosmetice, cu modificările și completările ulterioare.
 - ★ **Ordinul MSP 309/729/2001** privind inventarul pentru ingredientele folosite în producția cosmeticelor au o valoare indicativă, fără să constituie o listă a substanțelor autorizate pentru a fi folosite în produsele cosmetice;
 - ★ **HG 449/2000** de a dezvolta sistemul național de supraveghere al pieții, contribuind ca important instrument pentru colaborarea dintre autoritățile centrale și civile;
 - ★ **Ordinul MS 287/2005** procedura de notificare a produselor cosmetice de uz uman;
 - ★ **Ordinul MSP 291/2007** procedura de notificare a produselor cosmetice de uz uman care sunt puse pe piață pe teritoriul României;
 - ★ **Ordinul ministrului industriei și resurselor nr. 308/2001** pentru aprobarea Ghidului privind principiile de bună practică de fabricație pentru produsele cosmetice;
 - ★ **Ordinul ministrului sănătății publice nr. Ordinul 291/2007** reglementează procedura de notificarea produselor cosmetice.
 - ★ **Ordinul ministrului sănătății nr. 1031/2002 și nr. 1448/2005** conțin listele cu materii prime cosmetice complete și modificate, ca urmare a reglementărilor existente la nivelul Comunității Europene privind progresul tehnic;
 - ★ **Ordinul ministrului sănătății nr. 318/2005 și nr. 428/2007** sunt elaborate pentru aprobarea listelor cuprinzând substanțe ce pot fi utilizate în compoziția produselor cosmetice. Acestea preiau următoarele reglementări ale Comunității Europene în domeniul produselor cosmetice:
 - **Directiva Comisiei 2004/93/EC** pentru amendarea Directivei Consiliului 76/768 cu privire la adaptarea la progresul tehnic a Anexelor II și III;
 - **Directiva Comisiei 2004/94/EC** pentru amendarea Directivei Consiliului 76/768 cu privire la adaptarea la progresul tehnic a Anexei IX;
 - **Directiva Comisiei 2004/88/EC** pentru amendarea Directivei Consiliului 76/768 în scopul adaptării Anexei III la progresul tehnic;
 - **Directiva Comisiei 2004/87/EC** pentru amendarea Directivei Consiliului 76/768 în scopul adaptării Anexei III la progresul tehnic;
 - **Directiva Comisiei 2005/9/EC** pentru amendarea Directivei Consiliului 76/768 în scopul adaptării Anexei VII la progresul tehnic.
- În conformitate cu Legea nr. 178/2000 privind produsele cosmetice, republicată și datorită reglementărilor existente la nivelul Comunității Europene privind adaptarea la progresul tehnic, au fost adoptate următoarele acte normative:

★ **Ordinul ministrului sanataii nr. 836 din 3 august 2005** privind modificarea și completarea Ordinului ministrului sănătății și familiei nr. 1.031/2002 pentru aprobarea listelor cuprinzând substanțele ce pot fi utilizate în compoziția produselor cosmetice.

★ **Ordinul ministrului sănătății nr. 837 din 3 august 2005** privind modificarea Ordinului ministrului sănătății nr. 1.004/2000 pentru aprobarea listelor cuprinzând substanțele prevăzute la art. 6 din Legea nr. 178/2000 privind produsele cosmetice,.

★ **Ordinul ministrului sănătății nr. 1186 din 07 noiembrie 2005** privind modificarea Ordinului ministrului sănătății și familiei nr. 1.031/2002 pentru aprobarea listelor cuprinzând substanțele ce pot fi utilizate în compoziția produselor cosmetice

★ **Ordinul MSP 1448/2005** privind categoriile de produse cosmetice și listele cuprinzând substanțele ce pot fi utilizate în compoziția produselor cosmetice

★ **Ordinul nr.1223/512 din 2005** al ministrului sănătății și al președintelui Autorității Naționale pentru Protecția Consumatorilor privind aprobarea limitelor de competență în efectuarea controlului pe piață al produselor cosmetice

★ **Ordinul MSP 1351/2006; Ordinul 847/2006; Ordinul 428/2007; Ordinul ministrului economiei și comerțului și al sănătății publice nr.1.504/138/2007** privind metodele de analiză a compoziției produselor cosmetice în vederea controlului acestora, publicat în Monitorul Oficial al României, Partea I, nr. 230 bis/3.IV.2007, transpune în legislația națională prevederile Directivei 80/1335/CEE referitoare la metode de analiză a compoziției produselor cosmetice.

Lista acestora este prezentată în cele ce urmează:

1. Metodă pentru prelevarea de probe de produse cosmetice
2. Metodă pentru prepararea în laborator a probelor pentru testare
3. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru hidroxid de sodiu și hidroxid de potasiu în stare liberă
4. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru acid oxalic și pentru sărurile sale alcaline din produsele pentru îngrijirea părului
5. Metodă de determinare cantitativă pentru cloroform din produsele pentru îngrijirea dinților
6. Metodă de determinare cantitativă pentru zincul din sărurile sale conținute în produsele cosmetice
7. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru acid 4-hidroxibenzensulfonic
8. Metodă de identificare pentru agenții oxidanți și de determinare cantitativă pentru apa oxigenată din produsele pentru îngrijirea părului
9. Metodă de identificare și determinare semicantitativă pentru anumiți coloranți oxidanți din produsele pentru îngrijirea părului (nuanțatoare și decolorante)
10. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru nitriți în produsele cosmetice
11. Metodă de determinare cantitativă pentru rezorcinol din produsele pentru îngrijirea părului
12. Metodă de determinare cantitativă pentru metanol față de etanol sau 2 – propanol
13. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru formaldehida liberă
14. Metodă de determinare cantitativă pentru diclorometan și pentru 1,1,1 – triclorețan
15. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru 8 – chinolinol și pentru bis (8 – hidroxichinolin) sulfat
16. Metodă de determinare cantitativă pentru amoniac liber în produsele cosmetice

17. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru nitrometan,
18. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru acid mercaptoacetic din produsele pentru îngrijirea părului și din depilatoare
19. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru hexaclorofen
20. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru tosilcloramida de sodiu (cloramina-T)
21. Metodă de determinare cantitativă pentru fluorul total din produsele pentru îngrijirea dinților
22. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru compuși organo-mercurici
23. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru sulfuri alcaline și alcalino-pământoase
24. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru alfa-monogliceril (4-aminobenzoat)
25. Metodă de determinare cantitativă pentru clorbutanol
26. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru chinină în produsele pentru îngrijire a părului
27. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru sulfiți anorganici și sulfiți acizi
28. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru clorați ai metalelor alcaline
29. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru iodat de sodiu
30. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru azotat de argint în produsele cosmetice
31. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru bisulfura de seleniu din produsele pentru îngrijirea părului
32. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru bariul solubil și pentru stronțitul solubil din bazele nuanțatoare (din pigmenți sub formă de săruri sau lacuri)
33. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru alcool benzilic în produsele cosmetice
34. Metodă de identificare pentru zirconiu și metodă de determinare cantitativă pentru zirconiu, aluminiu și clor din antiperspirante nonaerosolice
35. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru hexamidină, dibromhexamidină, dibrompropamidină și clorhexidină
36. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru acid benzoic, acidul 4 - hidroxibenzoic, acidul sorbic, acidul salicilic și acidul propionic
37. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru hidrochinonă, monometileterhidrochinonă, monoetileterhidrochinonă, monobenzil - eterhidrochinonă
38. Metodă de identificare și determinare cantitativă pentru 2-fenoxietanol, 1-fenoxipropan-2-ol și 4-hidroxibenzoat de: metil, etil, propil, butil sau benzil în produsele cosmetice

LEGISLAȚIA EUROPEANĂ

- REGULAMENTUL (CE) NR. 1223/2009 AL PARLAMENTULUI EUROPEAN ȘI AL CONSILIULUI din 30 noiembrie 2009 privind produsele cosmetice Jurnalul Oficial al Uniunii Europene nr. L 342/59
- COMMISSION DECISION 2006/257/EC of 9 February 2006 amending

Decision 96/335/EC establishing an inventory and a common nomenclature of ingredients employed in cosmetic products Jurnalul Oficial al Uniunii Europene nr. L 97/1

- Communication 2007/C 10/07 of the Commission concerning the date of mandatory application of the updated inventory and common nomenclature of ingredients employed in cosmetic products Jurnalul Oficial al Uniunii Europene nr. C 10/5

- Decizia 2013/674/UE de punere în aplicare a Comisiei din 25 noiembrie 2013 privind orientările vizând anexa I la Regulamentul (CE) nr. 1223/2009 al Parlamentului European și al Consiliului privind produsele cosmetice

- Regulamentul (UE) nr. 655/2013 al Comisiei din 10 iulie 2013 de stabilire a unor criterii comune pentru justificarea declarațiilor utilizate în legătură cu produsele cosmetice

- Guidelines to Commission Regulation (EU) No 655/2013 laying down common criteria for the justification of claims used in relation to cosmetic products (disponibil la http://ec.europa.eu/consumers/sectors/cosmetics/files/pdf/guide_reg_claims_en.pdf) Amendamente la Regulamentul cosmeticelor Institutul Național de Sănătate Publică - CNMRMC Page 59

- Regulamentul (UE) nr. 1197/2013 al Comisiei din 25 noiembrie 2013 de modificare a anexei III la Regulamentul (CE) nr. 1223/2009 al Parlamentului European și al Consiliului privind produsele cosmetice

- Regulamentul (UE) nr. 658/2013 al Comisiei de modificare a anexelor II și III la Regulamentul (CE) nr. 1223/2009 al Parlamentului European și al Consiliului privind produsele cosmetice

- Regulamentul (UE) nr. 483/2013 al Comisiei din 24 mai 2013 de modificare a anexei III la Regulamentul (CE) nr. 1223/2009 al Parlamentului European și al Consiliului privind produsele cosmetice

- Regulamentul (UE) nr. 344/2013 al Comisiei din 4 aprilie 2013 de modificare a anexelor II, III, V și VI la Regulamentul (CE) nr. 1223/2009 al Parlamentului European și al Consiliului privind produsele cosmetice

- Rectificare la Regulamentul (UE) nr. 344/2013 al Comisiei din 4 aprilie 2013 de modificare a anexelor II, III, V și VI la Regulamentul (CE) nr. 1223/2009 al Parlamentului European și al Consiliului privind produsele cosmetice

4. CERCETĂRI EXPERIMENTALE

Prezentarea direcțiilor de cercetare abordate în cadrul tezei

În cadrul cercetărilor și studiilor experimentale s-au abordat următoarele direcții:

- 4.1. **Determinarea stabilității cremelor cosmetice în vederea previziunilor referitoare la termenul lor optim de valabilitate**
- 4.2. **Studii de stabilitate a cremelor cosmetice în funcție de variațiile de temperatură ale mediului, utilizând tehnica de modelare matematică**
- 4.3. **Determinarea modelelor matematice ce caracterizează comportamentul reologic al cremelor cosmetice**
- 4.4. **Studii referitoare la modificarea stabilității emulsiilor cosmetice în cazul proceselor de oxidare a acestora**
- 4.5. **Studiul cremelor cosmetice pe baza modelelor matematice statistice care reflectă dependențele existente între diferiți indicatori de calitate**
- 4.6. **Studiul complet privind termenul de valabilitate de 24 de luni pentru "Crema antirid remineralizantă" fabricată în laboratorul propriu S.C. Virago Beauty S.R.L.. Materialul a fost transmis Laboratorului de încercări LAFC al S.C. Genmar Cosmetics S.R.L., care este acreditat în România pentru emiterea buletinelor de analiză necesare introducerii în platforma CPNP a produsului respectiv, în vederea lansării lui pe piață. Rezultatele primite în raportul emis de acest laborator au devenit bază de date pentru determinarea unor modele matematice de către subsemnata. Concluziile desprinse din forma acestor modele pot fi importante pentru îmbunătățirea indicatorilor de calitate ai emulsiilor cosmetice și ca atare le voi comunica laboratorului emitent.**

În cele ce urmează se prezintă concret metodele de cercetare și modalitățile de prezentare a datelor experimentale obținute, precum și tehnicile de întocmire a unor baze de date. Aceste baze de date au fost prelucrate cu ajutorul tehnicilor de modelare statistică (OriginPro 2021b, Microsoft Excel, TableCurve 2D, TIBCO Statistica 14.0.0.15) obținându-se reprezentările grafice în 2D și 3D a dependențelor

urmărite, precum și ecuațiile modelelor matematice și valorile indicatorilor de adecvanță.

Pentru obținerea acestora s-au utilizat etapele concrete specifice operației de modelare matematică:

- Descrierea sistemului tehnic care este emulsia studiată;
- Identificarea variabilelor de intrare, de ieșire și a mărimilor de perturbație;
- Alegerea relațiilor de interdependență între variabilele de ieșire și cele de intrare sau a mărimilor de perturbație;
- Deducerea formei ecuațiilor matematice care descriu relațiile de interdependență existente menționate mai sus;
- Calcularea indicatorilor de adecvanță a modelelor determinate (R^2 , R , σ^2 , σ)
- Verificarea veridicității modelului prin metoda comparativă (diferența între valoarea calculată din model și valoarea reală a parametrului respectiv din baza de date) [38,46,61]
- Concluzii referitoare la posibilități de utilizare a acestor relații matematice la descrierea unor procese fizico-chimice reale sau la caracterizarea unor produse materiale finite de tip emulsii cosmetice.

4.1. Determinarea stabilității cremelor cosmetice în vederea previziunilor referitoare la termenul lor optim de valabilitate

Cremele (emulsiile) cosmetice pot prezenta instabilitate din momentul fabricării până la punerea directă pe piață. În această durată de timp produsele sunt depozitate în incinte special amenajate cu monitorizarea parametrilor mediului ambiant (temperatură, umiditate, presiune, lipsă de toxicitate, etc.), deoarece pot să apară modificări chimice ale componentelor, pot să apară o serie de microorganisme sau modificări fizice, mecanice și/sau organoleptice. Primele două cauze ale instabilității sunt inacceptabile. Stabilitatea chimică și microbiologică pe termen lung nu poate fi prestabilită, de aceea specialistul preparator trebuie să țină cont de documentația tehnică a ingredientelor utilizate, astfel încât acestea să nu reacționeze între ele după amestecare.

Aceleași probleme referitoare la stabilitate apar și după ce produsul este pus pe piață, dar de data aceasta cei care trebuie să urmărească condițiile de depozitare sunt vânzătorii și consumatorii.

În cadrul acestui studiu se urmărește variația în timp a parametrilor fizico-chimici și microbiologici care influențează stabilitatea unor emulsii cosmetice cu scopul de a calcula durata de viață, respectiv termenul de valabilitate al acestora [100].

Concret, în cadrul determinărilor experimentale s-au supus analizelor fizico-chimice și microbiologice următoarele produse: crema hidratantă 1, crema hidratantă 2, lapte de corp 1 și lapte de corp 2. Aceste produse au fost preparate după rețete alese în funcție de domeniul de utilizare (hidratare și îngrijire ten și corp).

În cadrul experimentelor s-a realizat un set de analize determinante pentru fiecare cremă în parte. Parametrii măsurați au fost: reziduul prin evaporare (RE) și pH-ul (mărimi fizico-chimice) și: numărul total de germeni (NTG), bacterii coliforme (BC), *Pseudomonas Aeruginosa* și *Staphylococcus Aureus* (din punct de vedere microbiologic). Măsurătorile amintite s-au desfășurat într-o perioadă de 4 ani (48 de luni).

În continuare sunt prezentate Tabelar datele experimentale obținute (Tabelele 4.1 – 4.4) și reprezentările grafice a dependențelor acestora în funcție de timp (Fig. 4.1-4.4).

➤ **CREMA HIDRATANTĂ 1** cu următoarea compoziție: apă, vaselină, alcool cetilic, ulei de parafină, miere, glicerină, metil paraben, unt de cacao, lauril sulfat de sodiu, parfum.

Calități organoleptice: masă cremoasă, omogenă, cu miros caracteristic, culoare albă.

Valorile măsurate pentru parametrii fizico-chimici și microbiologici ai cremei hidratante 1 se regăsesc în Tabelul 4.1, iar reprezentările grafice a dependențelor în funcție de timp în Fig. 4.1.

Tabel 4.1. Evoluția în timp a parametrilor fizico-chimici și microbiologici ai cremei hidratante 1

Timp (luni)	RE (%)	pH	NTG/ml	BC/ml	Pseudomonas Aeruginosa/ml	Staphylococcus Aureus/ml
0	34.20	6.5	40	3	absent	absent
6	32.78	6.5	40	3	absent	absent
12	31.49	6.5	50	4	absent	absent
24	29.75	6	70	5	absent	absent
36	28.22	6	80	6	absent	absent
48	27.82	6	100	9	absent	absent

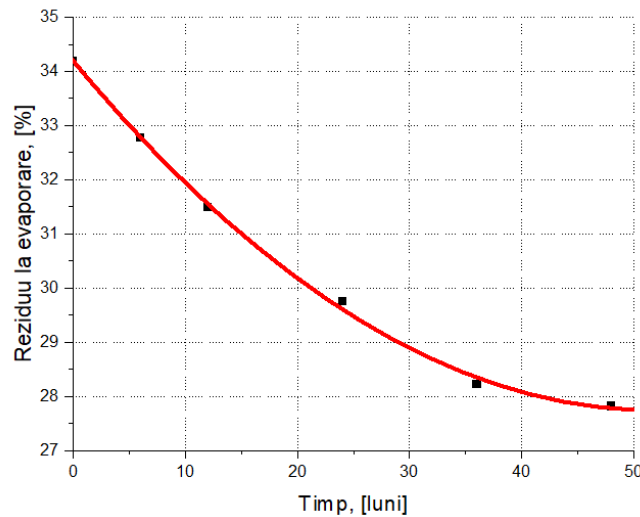


Fig. 4.1. Evoluția în timp a rezidului la evaporare pentru crema hidratantă 1

➤ **CREMA HIDRATANTĂ 2** cu următoarea compoziție: apă, vaselină, ulei de parafină, glicerină, alcool cetilstearyllic, metil paraben, lauril sulfat de sodiu, parfum, vitamina E.

Calități organoleptice: masă cremoasă, omogenă, cu miros caracteristic, culoare alb - gălbuie.

Valorile măsurate pentru parametri fizico-chimici și microbiologici ai cremei hidratante 2 se regăsesc în Tabelul 4.2, iar reprezentările grafice a dependențelor în funcție de timp în Fig. 4.2

Tabel 4.2. Evoluția în timp a parametrilor fizico-chimici și microbiologici ai cremei hidratante 2

Timp (luni)	RE (%)	pH	NTG/ml	BC/ml	Pseudomonas Aeruginosa/ml	Staphylococcus Aureus/ml
0	39.92	6.5	40	3	absent	Absent
6	39.55	6.5	40	3	absent	Absent
12	39.16	6.5	50	4	absent	Absent
24	38.89	6.5	70	5	absent	Absent
36	38.67	6.5	70	6	absent	Absent
48	38.30	7	100	8	absent	Absent

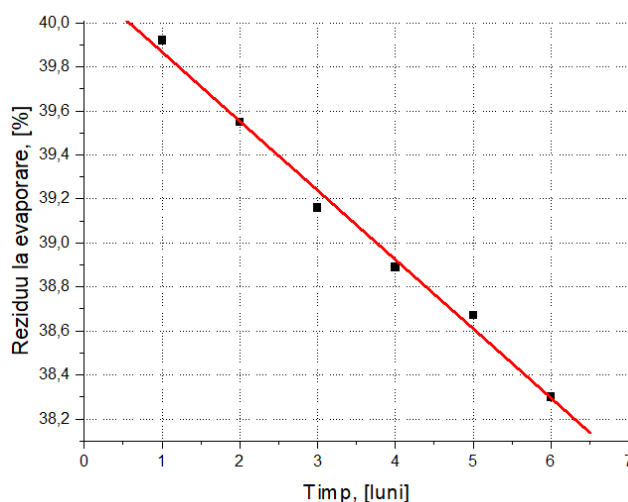


Fig. 4.2. Evoluția în timp a reziduuului la evaporare pentru crema hidratantă 2

- **LAPTE DE CORP 1** cu următoarea compoziție: apă, glicerină, vaselină, cataceum, ulei de parafină, stearină, alcool cetilstearyl, miere, metil paraben, lauril sulfat de sodiu, parfum, vitamina A, vitamina E.

Calități organoleptice: masă cremoasă, omogenă, cu miros caracteristic, culoare verde deschis.

Valorile măsurate pentru parametri fizico-chimici și microbiologici ai laptelui de corp 1 se regăsesc în Tabelul 4.3, iar reprezentările grafice a dependențelor în funcție de timp în Fig. 4.3.

Tabel 4.3. Evoluția în timp a parametrilor fizico-chimici și microbiologici ai laptelui de corp 1

Timp (luni)	RE (%)	pH	NTG/ml	BC/ml	Pseudomonas Aeruginosa/ml	Staphylococcus Aureus/ml
0	32.83	7	40	3	Absent	absent
6	32.44	7	40	3	Absent	absent
12	31.56	7	40	3	Absent	absent
24	29.68	6.5	40	4	Absent	absent
36	26.52	6	50	4	absent	absent
48	24.98	6	50	4	absent	absent

Tabel 4.3. Evoluția în timp a parametrilor fizico-chimici și microbiologici ai laptelui de corp 1

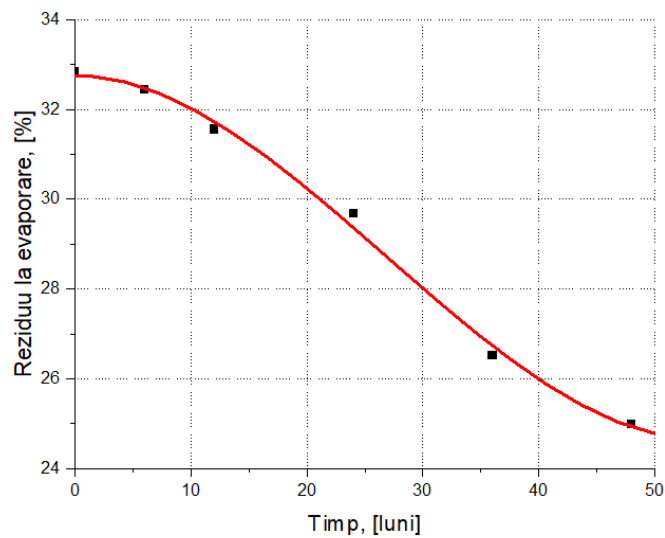


Fig. 4.3 Evoluția în timp a rezidului la evaporare pentru laptele de corp 1

- **LAPTE DE CORP 2** are următoarea compoziție: apă, ulei de parafină, glicerină, vaselină, alcool cetilstearyl, matil paraben, lauril sulfat de sodiu, spirulină, aromă;
Calități organoleptice: masă cremoasă, omogenă, cu miros caracteristic, culoare alb - verzui.

Valorile măsurate pentru parametrii fizico-chimici și microbiologici ai laptelui de corp 1 se regăsesc în Tabelul 4.4, iar reprezentările grafice a dependențelor în funcție de timp în Fig. 4.4

Tabelul 4.4. Evoluția în timp a parametrilor fizico-chimici și microbiologici ai laptelui de corp 2

Timp (luni)	RE (%)	pH	NTG/ml	BC/ml	Pseudomonas Aeruginosa/ml	Staphylococcus Aureus/ml
0	43.66	6.5	40	3	absent	Absent
6	42.77	6.5	40	3	absent	Absent
12	42.09	6.5	50	3	absent	Absent
24	41.18	6.5	60	4	absent	Absent
36	40.98	6	70	5	absent	Absent
48	39.15	6	80	6	absent	Absent

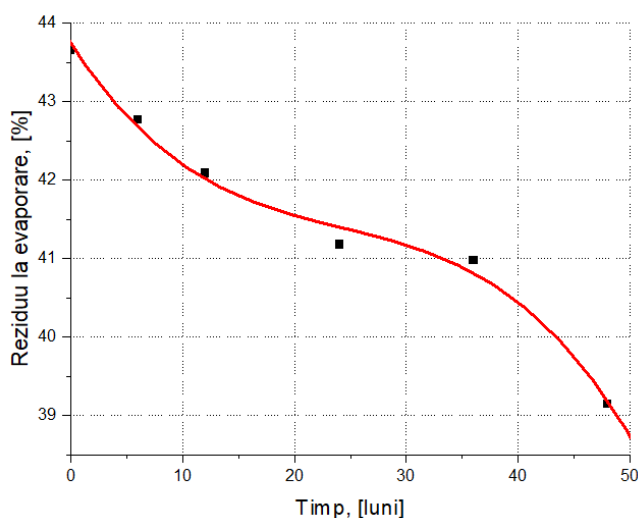


Fig. 4.4. Evoluția în timp a rezidului la evaporare pentru laptele de corp 2

Pe baza datelor experimentale prezentate mai sus pentru cele patru creme s-au calculat ecuațiile modelelor matematice statistice cu ajutorul programului **OriginPro 2021b** (Tabelul 4.5).

Tabelul 4.5. Ecuațiile modelelor matematice statistice obținute pentru cele 4 creme studiate

Emulsii	Ecuațiile modelelor matematice statistice
Crema hidratantă 1	$RE = 34.18947 - 0.2485 \cdot T + 0.0024 \cdot T^2$
Crema hidratantă 2	$RE = 40.18267 - 0.31457 \cdot T$
Lapte de corp 1	$RE = 32.7615 + 6.70792 \cdot 10^{-4} \cdot T - 0.00843 \cdot T^2 + 1.04447 \cdot 10^{-4} \cdot T^3$
Lapte de corp 2	$RE = 43.7335 - 0.21894 \cdot T + 0.00756 \cdot T^2 - 1.03475 \cdot 10^{-4} \cdot T^3$

Cu programul precizat s-au calculat indicatorii de adecvanță ai modelelor determinate pentru cele patru creme studiate, respectiv: abaterea standard σ , indicatorul preciziei modelului R^2 și coeficientul de corelație, R (Tabelul 4.6).

Tabelul 4.6. Indicatorii de adecvanță ai modelelor matematice statistice determinate

Indicatorii de adecvanță	Crema hidratantă 1	Crema hidratantă 2	Lapte de corp 1	Lapte de corp 2
Deviația standard, σ	0.1196	0.0586	0.3044	0.2214
Indicatorul preciziei modelului, R^2	0.9986	0.9960	0.9965	0.9920
Coeficientul de corelație, R	0,9993	0,9979	0,9982	0,9960

Concluzii

După cum se poate observa din valorile măsurate pentru parametrii fizico-chimici și microbiologici luați în discuție în cei patru ani, prezentate în Tabelele 4.1 – 4.6, aceștia s-au modificat de-a lungul perioadei de studiu. Astfel, se poate remarca o scădere a valorii reziduului la evaporare pentru toate emulsiile studiate, adică o creștere a cantității de apă în compoziția acestora. Modificarea compoziției cremelor prin creșterea cantității de apă a condus la creșterea numărului total de germeni (NTG) și a bacteriilor coliforme (B.C.) în al treilea și al patrulea an de studiu. Valorile maxim admise conform legislației în vigoare ale parametrilor microbiologici (NTG = maxim 100/ml emulsie, B.C. = maxim 10/ml emulsie) au fost atinse doar la cele două creme hidratante.

Din punct de vedere organoleptic cele patru emulsii supuse studiului și-au păstrat calitățile până la finalul anului trei de măsurători.

Natura ambalajelor este un alt factor important care poate influența stabilitatea emulsiilor în timp. Astfel, la cremele hidratante, care au fost dozate în cutii din material plastic prevăzute cu capac, suprafața de contact cu aerul este mai mare decât la laptele de corp, dozat în flacoane din material plastic cu bușon. Datorită acestui fapt, la cremele hidratante valorile parametrilor microbiologici se apropie de maxim în al treilea an de studiu, iar în al patrulea an chiar ating maximele. Așadar, lipsa etanșeității flacoanelor în care se dozează și se păstrează produsele cosmetice, conduce la destabilizarea acestora în timp, atât din punct de vedere fizico-chimic, cât și microbiologic.

În concluzie se poate spune că durata lor de viață, respectiv termenul optim de valabilitate, poate fi de până la trei ani, deoarece în al patrulea an de studiu valorile parametrilor microbiologici se apropie de maxim, iar în cazul cremelor hidratante chiar ating aceste maxime spre finalul studiului.

4.2. Studii de stabilitate a cremelor cosmetice în funcție de variațiile de temperatură ale mediului, utilizând tehnica de modelare matematică

Așa cum am precizat și în studiul anterior, stabilitatea chimică și microbiologică a cremelor cosmetice este un factor important în determinarea duratei de viață a acestora.

Factorii care pot influența stabilitatea chimică și microbiologică a cremelor cosmetice sunt: temperatura, omogenizarea, cantitatea de emulgator folosită, agenții chimici, inversarea fazelor și condițiile de depozitare.

În studiul prezentat în continuare s-au urmărit variațiile în timp a parametrilor fizico-chimici și microbiologici a unui număr de 10 emulsii cosmetice, în condiții normale, comparativ cu comportarea în condiții de stres, la temperatura de -15°C . Conform standardelor în vigoare cremele cosmetice se depozitează în încăperi în care sunt monitorizate temperatura și umiditatea; acești doi parametri trebuie să se încadreze în următoarele limite: temperatura între $15 - 25^{\circ}\text{C}$ și umiditatea între $55 - 65\%$ [142].

În cadrul determinărilor experimentale s-a preparat și utilizat 1 kg de cremă hidratantă cu următoarea compoziție: alcool cetilic, alcool cetilstearyl, stearină, cetaceum, vaselina, ulei de parafină, unt de cacao, glicerină, lauril sulfat de sodiu, para-hidroxibenzoat de metil, parfum și principii active. Crema a fost dozată și depozitată în cantități egale de 50 g, în 20 cutii confecționate din material plastic prevăzute cu capac.

Din cele 20 cutii, 10 au fost depozitate într-o încăperă cu monitorizare continuă a temperaturii și umidității pentru condiții normale, iar celelalte 10 au fost depozitate într-o încăperă la temperatura de -15°C .

Determinările experimentale au vizat monitorizarea parametrilor fizico-chimici (pierderea prin evaporare PE, pH) și a celor microbiologici (NTG, BC, Pseudomonas Aeruginosa și Staphylococcus Aureus) în condiții normale, standardizate, de temperatură și umiditate ($t=25^{\circ}\text{C}$, $U=60\%$), respectiv în condiții de stres ($t=-15^{\circ}\text{C}$).

În cadrul studiului s-au urmărit două etape experimentale în paralel. Astfel, s-au efectuat măsurători timp de 12 luni asupra cutiilor aflate în încăperă cu condiții normale standardizate de temperatură și umiditate, respectiv timp de 10 zile asupra celor 10 cutii aflate în încăperă cu condiții de stres, la $t=-15^{\circ}\text{C}$.

În prima etapă, în fiecare lună s-a verificat, prin măsurare, pierderea prin evaporare PE a celor 10 creme, rezultatele fiind prezentate în Tabelul 4.7. După cele 12 luni cremele au fost analizate și din punct de vedere microbiologic (numărul total de germeni – NTG, bacterii coliforme –BC, Pseudomonas Aeruginosa și Staphylococcus Aureus), iar rezultatele sunt prezentate în Tabelul 4.8.

În cea de a doua etapă, celelalte 10 creme au fost depozitate la -15°C timp de 10 zile, unde s-au măsurat zilnic pierderea prin evaporare (PE), iar rezultatele sunt prezentate în Tabelul 4.9. Totodată probele au fost analizate și din punct de vedere microbiologic, iar rezultatele sunt trecute în Tabelul 4.10.

Pentru a obține ecuațiile modelelor matematice statistice care descriu dependențele urmărite în acest studiu s-a utilizat programul Microsoft Excel.

82 Cercetări experimentale - 4

Tabel 4.7 Valorile pierderii prin evaporare (PE) ale celor 10 emulsii supuse studiului la T = 25° C

Timp (luni)	Pierdere prin evaporare (%)									
	Crema 1	Crema 2	Crema 3	Crema 4	Crema 5	Crema 6	Crema 7	Crema 8	Crema 9	Crema 10
1	54,48	57,54	57,06	58,27	50,93	52,24	59,01	58,96	58,07	57,05
2	54,99	57,59	57,12	58,40	50,99	52,26	59,21	59,02	58,14	57,09
3	55,10	58,07	57,29	58,79	51,01	52,30	59,25	59,11	58,32	57,14
4	55,25	58,21	57,42	59,02	51,11	52,38	59,45	59,31	58,67	57,32
5	55,60	58,44	57,66	59,44	51,29	52,45	59,86	59,77	58,88	57,58
6	55,63	58,74	57,93	59,97	51,48	52,64	60,14	60,06	59,02	57,80
7	55,86	58,90	58,05	60,12	51,61	52,70	60,34	60,13	59,10	57,99
8	55,90	58,96	58,15	60,20	51,95	52,78	60,72	60,33	59,19	58,15
9	55,95	59,04	58,21	60,35	52,02	52,81	60,98	60,69	59,26	58,21
10	56,04	59,23	58,66	60,65	52,13	52,98	61,10	60,95	59,67	58,36
11	56,23	59,65	58,98	60,82	52,42	53,12	61,85	61,05	59,95	58,59
12	56,34	60,08	59,21	61,04	52,91	53,44	62,03	61,25	60,12	58,93

În Tabelul 4.8 sunt redate valorile parametrilor microbiologici ale cremelor după cele 12 luni (T = 25°C)

Tabelul 4.8 Valorile parametrilor microbiologici ale celor 10 emulsii supuse studiului la T = 25° C

PRODUS	NTG / ml (max.100/ml)	BC / ml (max.10/ml)	Pseudomonas aeruginosa/ml (absent)	Staphilococcus aureus/ml (absent)
Crema nr.1	30	3	absent	absent
Crema nr.2	30	3	absent	absent
Crema nr.3	30	3	absent	absent
Crema nr.4	40	3	absent	absent
Crema nr.5	40	3	absent	absent
Crema nr.6	30	3	absent	absent
Crema nr.7	40	3	absent	absent
Crema nr.8	30	3	absent	absent
Crema nr.9	40	3	absent	absent
Crema nr.10	40	3	absent	absent

În Tabelul 4.9 sunt redate valorile pierderilor prin evaporare ale celor 10 creme supuse studiului la T = -15°C:

Tabelul 4.9 Valorile pierderii prin evaporare ale celor 10 emulsii supuse studiului la T = -15°C

Timp (zile)	Pierdere prin evaporare (%)									
	Crema 1	Crema 2	Crema 3	Crema 4	Crema 5	Crema 6	Crema 7	Crema 8	Crema 9	Crema 10
0	56,34	60,08	59,21	61,04	52,91	53,44	62,03	61,25	60,12	58,93
1	56,51	60,18	59,30	61,21	53,08	53,54	62,08	61,32	60,18	59,02
2	56,74	60,36	59,48	61,44	53,18	53,60	62,19	61,56	60,27	59,17
3	57,03	60,96	60,04	61,73	53,30	53,62	62,37	61,90	60,32	59,32
4	57,36	61,39	60,72	62,06	53,60	53,74	62,53	62,52	60,45	59,40
5	57,76	61,79	61,32	62,46	54,05	54,04	62,72	63,10	60,93	59,55
6	58,28	62,34	61,86	62,98	54,57	54,44	63,10	63,71	61,24	59,98
7	58,94	62,84	62,40	63,64	55,21	54,94	63,63	64,42	61,91	60,63
8	59,67	63,44	63,19	64,37	55,94	55,54	64,12	65,06	62,76	61,32
9	60,55	64,12	63,75	65,25	56,83	56,24	64,61	65,35	63,40	61,68
10	61,52	64,90	64,28	66,21	58,02	57,22	65,01	66,44	64,32	62,57

În Tabelul 4.10 sunt redată valorile parametrilor microbiologici ale cremelor după cele 12 luni (T = -15°C)

Tabelul 4.10 Valorile parametrilor microbiologici ale celor 10 emulsii supuse studiului la T = -15°C

PRODUS	NTG / ml (max.100/ml)	BC / ml (max.10/ml)	Pseudomonas aeruginosa/ml (absent)	Staphilococcus aureus/ml (absent)
Crema nr.1	90	10	absent	absent
Crema nr.2	90	10	absent	absent
Crema nr.3	140	15	absent	absent
Crema nr.4	140	15	absent	absent
Crema nr.5	80	7	absent	absent
Crema nr.6	80	7	absent	absent
Crema nr.7	140	15	absent	absent
Crema nr.8	140	15	absent	absent
Crema nr.9	140	15	absent	absent
Cremanr.10	90	10	absent	absent

În Fig. 4.5 – 4.24 sunt reprezentate dependențele datelor experimentale din Tabelele 4.7 și 4.8 pentru cele 20 probe din crema supusă testelor de stabilitate în cele două condiții de depozitare.

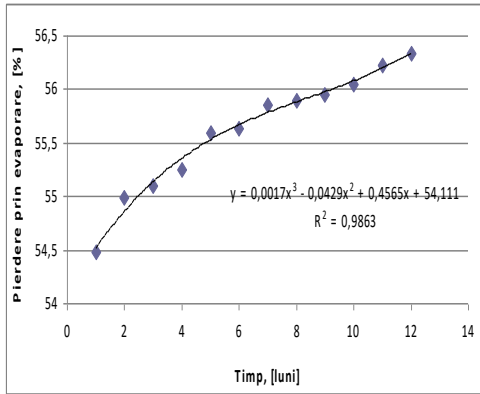


Fig. 4.5 Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 1 în condiții normale

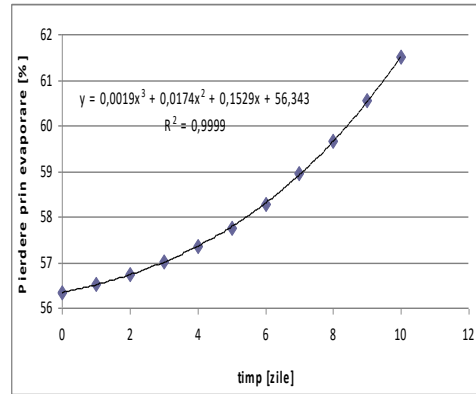


Fig. 4.6 Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 1 în condiții de stres

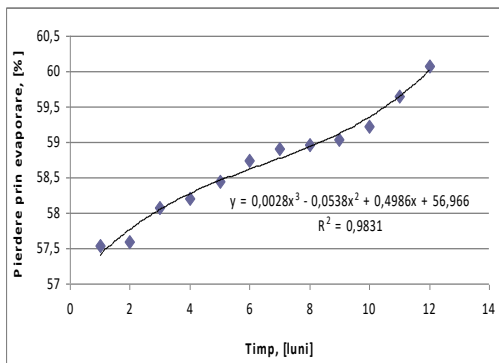


Fig. 4.7 Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 2 în condiții normale

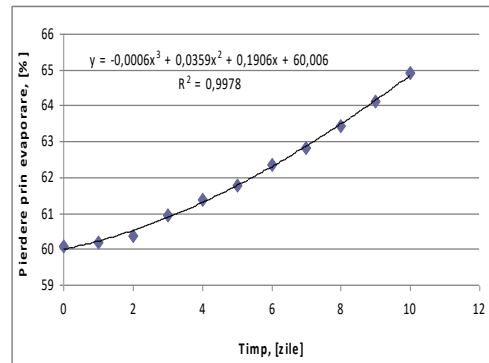


Fig. 4.8 Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 2 în condiții de stres

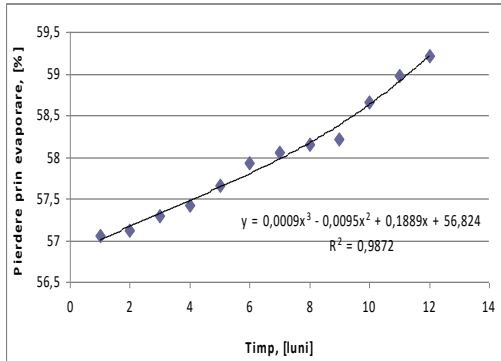


Fig. 4.9 Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 3 în condiții normale

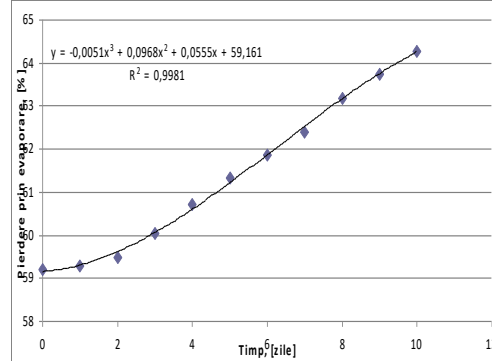


Fig. 4.10 Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 3 în condiții de stres

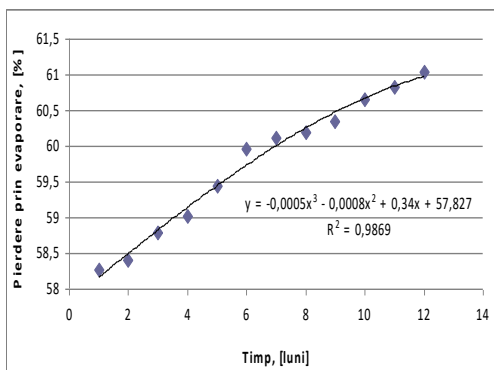


Fig. 4.11 Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 4 în condiții normale

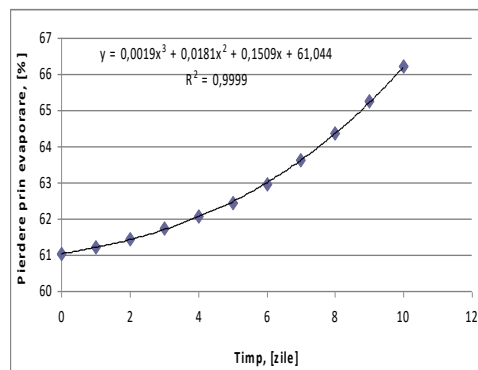


Fig. 4.12 Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 4 în condiții de stres

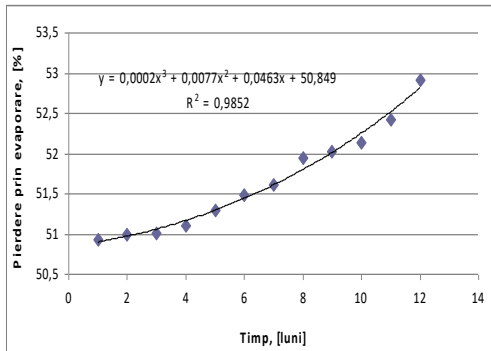


Fig. 4.13 Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 5 în condiții normale

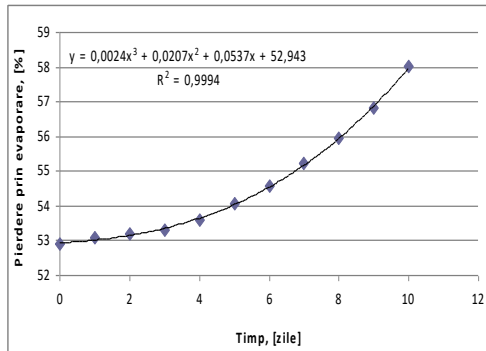


Fig. 4.14 Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 5 în condiții de stres

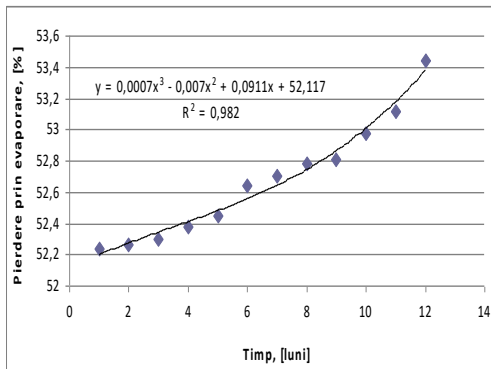


Fig. 4.15 Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 6 în condiții normale

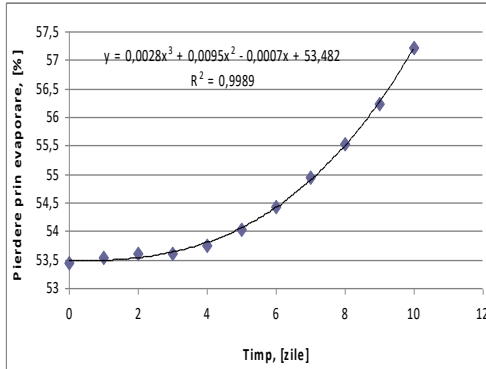


Fig. 4.16 Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 6 în condiții de stres

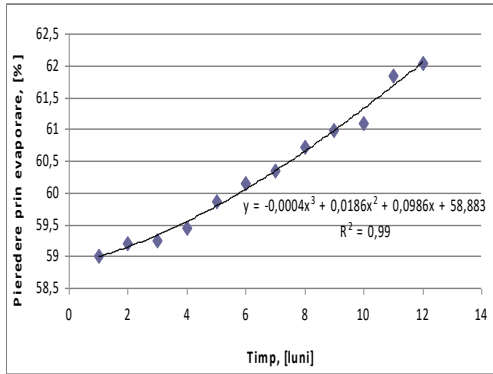


Fig. 4.17 Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 7 în condiții normale

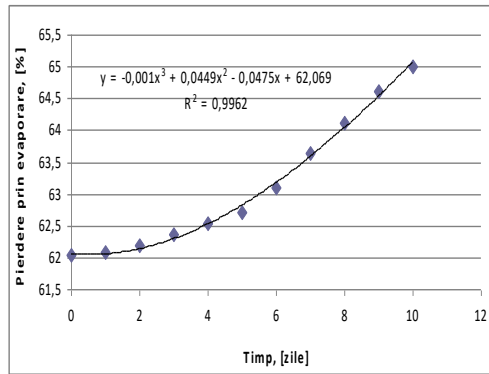


Fig. 4.18 Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 7 în condiții de stres

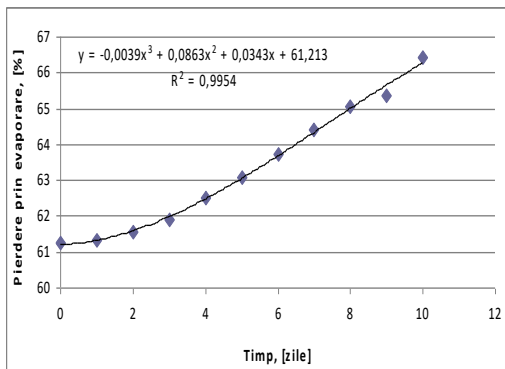


Fig. 4.19 Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 8 în condiții normale

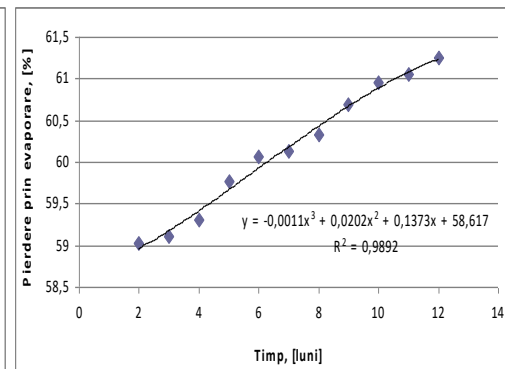


Fig. 4.20 Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 8 în condiții de stres

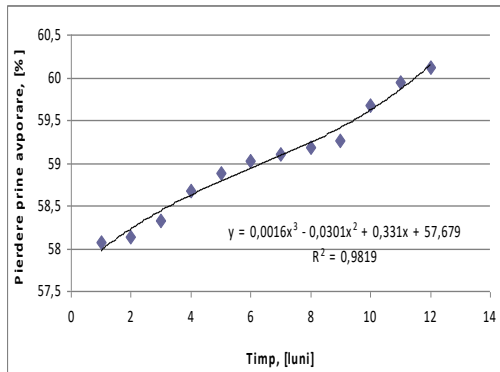


Fig. 4.21 Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 9 în condiții normale

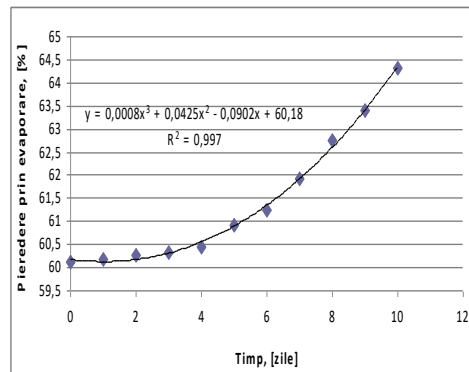


Fig. 4.22 Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 9 în condiții de stres

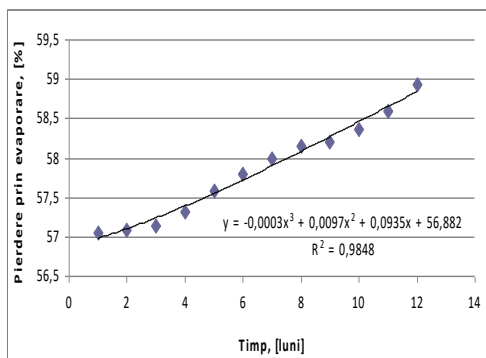


Fig. 4.23 Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 10 în condiții normale

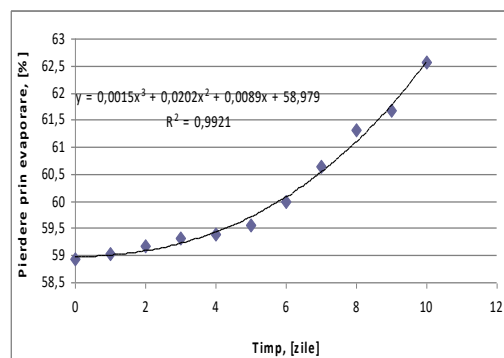


Fig. 4.24 Variația în timp a pierderii prin evaporare pentru crema 10 în condiții de stres

Graficele din Fig. 4.5 – 4.24 au fost obținute prelucrând datele experimentale prezentate în Tabelele 4.7 și 4.8 cu programul Microsoft Excel. Acesta a fost utilizat și pentru determinarea ecuațiilor modelelor matematice a dependențelor prezentate în Fig. 4.5 – 4.24. Totodată s-au calculat și indicatorii de adecvanță ai acestora, respectiv indicatorul preciziei modelului (R^2) și coeficientul de corelare multiplă (R).

Ecuțiile modelelor matematice statistice obținute și indicatorii de adecvanță calculați pentru cele 20 de probe sunt prezentate în Tabelele 4.11 și 4.12.

Tabelul 4.11. Ecuțiile modelelor matematice statistice obținute pentru cele 10 probe depozitate în condiții normale și indicatorii de adecvanță calculați

Proba	Ecuția modelului matematic statistic	Indicatorul preciziei modelului, R^2	Coefficientul de corelare multiplă, R
1	$PE=54,111+0,0017 \cdot T^3-0,0429 \cdot T^2+0,4565 \cdot T$	0,9863	0,9931
2	$PE=56,966+0,0028 \cdot T^3-0,0538 \cdot T^2+0,4986 \cdot T$	0,9831	0,9915
3	$PE=56,824+0,0009 \cdot T^3-0,0095 \cdot T^2+0,1889 \cdot T$	0,9872	0,9935
4	$PE=57,827-0,0005 \cdot T^3-0,0008 \cdot T^2+0,3400 \cdot T$	0,9869	0,9934
5	$PE=50,849+0,0002 \cdot T^3+0,0077 \cdot T^2+0,0463 \cdot T$	0,9852	0,9925
6	$PE=52,117+0,0007 \cdot T^3-0,0700 \cdot T^2+0,0911 \cdot T$	0,9820	0,9909
7	$PE=58,883-0,0004 \cdot T^3+0,0186 \cdot T^2+0,0986 \cdot T$	0,9900	0,9949
8	$PE=58,617-0,0011 \cdot T^3+0,0202 \cdot T^2+0,1373 \cdot T$	0,9892	0,9945
9	$PE=57,679+0,0016 \cdot T^3-0,0301 \cdot T^2+0,0331 \cdot T$	0,9819	0,9909
10	$PE=56,882-0,0003 \cdot T^3-0,0097 \cdot T^2+0,0935 \cdot T$	0,9848	0,9923

Tabel 4.12 Ecuțiile modelelor matematice statistice obținute pentru cele 10 probe depozitate în condiții de stres și indicatorii de adecvanță calculați

Proba	Ecuția modelului matematic statistic	Indicatorul preciziei modelului, R^2	Coefficientul de corelare multiplă, R
1	$PE=56,343+0,0019 \cdot T^3+0,0174 \cdot T^2+0,1529 \cdot T$	0,9999	0,9999
2	$PE=60,006-0,0006 \cdot T^3+0,0359 \cdot T^2+0,1906 \cdot T$	0,9978	0,9988
3	$PE=59,161-0,0051 \cdot T^3+0,0968 \cdot T^2+0,0555 \cdot T$	0,9981	0,9990
4	$PE=61,044+0,0019 \cdot T^3+0,0181 \cdot T^2+0,1509 \cdot T$	0,9999	0,9999
5	$PE=52,943+0,0024 \cdot T^3+0,0207 \cdot T^2+0,0537 \cdot T$	0,9994	0,9996
6	$PE=53,482+0,0028 \cdot T^3+0,0095 \cdot T^2-0,0007 \cdot T$	0,9989	0,9994
7	$PE=62,069-0,0010 \cdot T^3+0,0449 \cdot T^2-0,0475 \cdot T$	0,9962	0,9980
8	$PE=61,213-0,0039 \cdot T^3+0,0863 \cdot T^2+0,0343 \cdot T$	0,9954	0,9976
9	$PE=60,180+0,0008 \cdot T^3+0,0425 \cdot T^2-0,0902 \cdot T$	0,9970	0,9984
10	$PE=58,797+0,0015 \cdot T^3+0,0202 \cdot T^2+0,0089 \cdot T$	0,9921	0,9960

CONCLUZII

Din prima parte a acestui studiu se observă că la cele zece probe depozitate 12 luni în condiții normale, indicatorii de calitate se încadrează în limitele impuse de standardele naționale în vigoare.

În partea a doua a lucrării, în care celelalte 10 probe au fost supuse timp de zece zile condițiilor de stres, încărcarea microbiană la finalul studiului a fost mult mai mare, depășind valorile maxime admise. Și valorile indicatorilor de calitate fizico-chimici au crescut, însă acestea s-au încadrat în limitele impuse de standardele specifice.

Modelele matematice statistice obținute în ambele cazuri ale studiului descriu procesele fizico-chimice ce au loc în emulsiile cosmetice. Aceste procese pot conduce la modificarea valorii unor parametri și bineînțeles a indicatorilor de calitate specifici

cerințelor legislative în vigoare. Testarea modelelor matematice s-a realizat prin calculul indicatorilor de adecvanță: indicatorul preciziei modelului R^2 și coeficientul de corelare multiplă R . Acesta din urmă are valori apropiate de 1, prin urmare modelele elaborate sunt foarte apropiate de sistemul real, respectiv crema pentru care s-au efectuat măsurătorile.

În concluzie, prin extrapolare, cremele cosmetice realizate sub formă de emulsii cu compoziția asemănătoare celei luate în studiu trebuie păstrate în condiții optime, adică la temperaturi cuprinse între 15 - 25°C și umiditatea între 55 - 65%. Nerespectarea acestor condiții și cerințe conduce cert la scăderea duratei termenului de valabilitate.

În momentul în care cremele depozitate sunt supuse unor fenomene de stres, în structura lor apar fenomene fizico-chimice auxiliare care pot modifica compoziția chimică și fizică a acestora. Astfel, pot apărea distrugerii a legăturilor dintre particulele emulsiei, lucru care conduce la fenomene de dezemulsionare, respectiv separarea fazelor lichid-solid și în final la distrugerea emulsiei. Datorită acestui fenomen emulsia își pierde toate proprietățile reologice și organoleptice prevăzute în legislațiile naționale și internaționale.

4.3. DETERMINAREA MODELELOR MATEMATICE CE CARACTERIZEAZĂ COMPORTAMENTUL REOLOGIC AL CREMELOR COSMETICE

Reologia este o ramură a științei materialelor cu implicații multiple în numeroase domenii industriale, motiv pentru care ea are un caracter multidisciplinar și studiază fenomenele de curgere la materialele existente. Astfel, pentru a trata probleme de reologie se apelează și la cunoștințe de matematică, fizică, chimie și inginerie chimică, inginerie mecanică, etc.

Reologia ca definiție este știința studiului curgerii și comportării materialelor deformabile care dețin cel puțin una dintre proprietățile următoare: elasticitate, plasticitate și vâscozitate. Prin intermediul reologiei se studiază interdependența dintre forța mecanică, răspunsul materialului și proprietățile acestuia. De obicei studiul se realizează prin stabilirea unor modele matematice care descriu comportamentul materialelor corpurilor supuse stresului, comportament determinat de dependența existentă între forța (stres) și răspuns (deformare, curgere) [143].

Cremele cosmetice sunt emulsii semisolide care conțin amestecuri de uleiuri și apă, având o consistență care variază între forma lichidă și solidă. Din acest motiv caracterizarea reologică este mai dificilă, deoarece trebuie luate în considerare atât modelele matematice pentru sistemele solide, cât și pentru cele lichide.

Caracterizarea reologică a emulsiilor cosmetice este foarte importantă pentru a asigura controlul curgerii acestora, dar și absența acestora atunci când este necesară. Prin urmare, o cremă cosmetică trebuie să își recupereze structura și vâscozitatea inițială după aplicarea ei pe piele.

Comportamentul reologic al emulsiilor cosmetice poate fi influențat de temperaturile de preparare și de răcire ale acestora, de cantitatea de emulgator din compoziție și cea de principii active adăugată la finalul procesului tehnologic.

Proprietățile reologice ale emulsiilor, în special vâscozitatea, intervin în asigurarea stabilității acestora prin reducerea mobilității picăturilor fazei interne în faza externă, reducând astfel posibilitatea apropierii și unirii picăturilor (coalescența), care va conduce în final la separarea emulsiei. Totodată proprietățile reologice ale emulsiilor trebuie să asigure în același timp și curgerea liberă a acestora pentru a putea permite ca emulsiile să poată fi omogenizate, dozate în flacoane și aplicate pe

piele. Toate acestea impun ca vâscozitatea emulsiilor să aibă valori mici la viteze de forfecare mari. Totuși această modificare a vâscozității trebuie să fie reversibilă rapid în timpul depozitării emulsiei pentru a întârzia procesele de cremare și coalescență, cât și în timpul folosirii de către utilizatori [144].

Proprietățile pe care trebuie să le prezinte o emulsie cosmetică sunt următoarele: plasticitate/pseudoplasticitate și toxotropie. Din punct de vedere reologic **emulsiile au o curgere non-newtoniană, cu excepția celor diluate care pot fi newtoniene** [5,10].

Măsurătorile reologice sunt foarte utile pentru a caracteriza proprietățile de curgere ale sistemelor de tip emulsie și pentru a prezice comportamentul acestora în timpul producției, ambalării, depozitării și utilizării finale a acestora de către consumator.

Reprezentarea grafică a dependențelor existente (sub formă de modele matematice) între tensiunea de forfecare și viteza de deformare poartă numele de reograme [144].

În funcție de forma acestor dependențe s-au elaborat o serie de modele specifice pentru materiale plastice, pseudoplastice, elastice, vâscoase, etc. Astfel, au fost definite modelele Bingham, Ostwald de Waele, Herschel-Bulckley, etc., ce caracterizează reologic materialele lichide, solide și gazoase [145-147].

În cadrul acestei direcții de cercetare s-au determinat modelele matematice ale emulsiilor cosmetice luate în studiu și pe baza dependențelor măsurate s-au desprins concluzii legate de alegerea celui mai apropiat model reologic care reflectă comportarea acestora.

În tehnologia de fabricație a emulsiilor cosmetice există mai multe procese fizico-chimice care trebuie controlate, respectiv determinate dependențe caracteristice pentru acestea. Astfel, la modul general, fluxul tehnologic de obținere a emulsiei are mai multe faze:

- adăugarea emulgatorului în faza apoasă sau grasă în funcție de tipul de emulsie dorit (A/U sau U/A; H/L sau L/H);
- aducerea celor două faze componente, apoasă și grasă, la temperatura de 70°C;
- obținerea amestecului inițial la această temperatură în reactoare pregătite pentru condițiile specifice de mediu ale emulsiei dorite;
- răcirea treptată a amestecului inițial până la temperatura de 40°C;
- adăugarea principiilor active și a agenților de parfumare conform cu rețeta de fabricație (obligatoriu după răcirea la 40°C);
- dozarea în flacoane a produsului finit (crema cosmetică).

Studiul prezentat în continuare descrie comportarea reologică și stabilitatea în timp a patru emulsii de tip ulei în apă (A, B, C, D) în corelație cu parametrii (temperatură, compoziție și principii active) prevăzuți a fi respectați în cadrul proceselor de fabricație a cremelor cosmetice.

Etapetele studiului realizat sunt următoarele:

- Prepararea emulsiilor supuse analizelor reologice
- Efectuarea măsurătorilor reologice
- Reprezentările grafice pe baza datelor experimentale a următoarelor dependențe: tensiunea de forfecare τ în funcție de viteza de deformare $\dot{\gamma}$ (emulsia A) și vâscozitatea aparentă η_a în funcție de viteza de deformare $\dot{\gamma}$ (emulsiile A,B,C,D) pentru trei mărimi perturbatoare: prezența principiilor

active, temperatura de preparare a emulsiei și temperatura de răcire. Pentru a aprecia mai corect influența mărimilor de perturbație, separat s-au reprezentat câte două dependențe pentru a scoate în evidență influența acestora (A și B; B și C; B și D).

- Determinarea ecuațiilor modelelor matematice reologice pe baza datelor experimentale obținute, respectiv a graficelor prezentate, utilizând programul de calcul TableCurve 2D
- Concluzii

Prepararea emulsiilor supuse analizelor reologice

Emulsiile studiate au fost preparate după rețete proprii în laboratorul firmei S.C.Virago Beauty S.R.L., acestea fiind produse finale ale cremelor cosmetice și au avut următoarea compoziție (Tabelul 4.13):

Tabelul 4.13 Compoziția celor patru emulsii preparate

Ingrediente	Compoziție, % masă			
	A	B	C	D
Faza grasă (1)				
Emulgator neionic	5	5	5	5
Coco-Caprylate/Caprata (emolient)	10	10	10	10
Amestec de uleiuri (floarea soarelui, soia, măsline, semințe de struguri)	4	4	4	4
Unt de shea	5	5	5	5
Unt de cacao	4	4	4	4
Alcool cetilstearyl	2	2	2	2
Conservant	1.2	1.2	1.2	1.2
Faza apoasă (2)				
Glicerină	4	4	4	4
Benzoat de sodiu	0.4	0.4	0.4	0.4
Apă distilată	64.4	54.4	54.4	54.4
Faza (3)				
Principii active	-	10	10	10

Fiecare emulsie a fost preparată în cantitate de 500 g, considerând că este suficient pentru dozarea probelor analizate în trei flacoane de 100 g fiecare, unul fiind depozitat ca și contraprobă.

După cum se observă din Tabelul 4.13 cele patru creme, ca produse finite au compoziție asemănătoare, diferența dintre ele constă în cantitatea de principii active adăugate, temperaturile de preparare a acestora și temperatura de răcire din procesul tehnic de obținere a lor.

În ceea ce privește modul de preparare al acestora s-a procedat în felul următor: s-au încălzit primele două faze la 70°C pentru emulsiile A, B și D, respectiv la 90°C pentru emulsia C. Apoi s-a adăugat faza grasă peste cea apoasă și s-a omogenizat timp de 10 minute cu un omogenizator de laborator Lab High-shear Homogenizer, la o turație de 10000 rot/min. După omogenizare, emulsiile A, B, C s-

au răcit treptat sub amestecare lentă (turație de 5000 rot/min), până la 40°C, iar emulsia D s-a răcit brusc în apă cu gheață, până la aceeași temperatură.

La temperatura de 40°C, în emulsiile B, C și D, s-a adăugat faza 3 (princiipiile active), acestea fiind: Lactobacillus ferment (probiotic utilizat în cremele antirid, antiîmbătrânire, anticearcă), extract din frunze de arbore de ceai (Camelia Sinensis), extract de rodie (Punica Granatum) și cafeină.

Determinările experimentale ale comportării reologice au fost realizate prin măsurători directe în Laboratorul de Aparate a Departamentului CAICON din Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului. Ca echipament de măsurare s-a utilizat **vâscozimetrul rotațional Rheotest-2**, care permite măsurarea momentului de torsiune ce apare datorită stratului inelar de substanță introdus între un cilindru fix și altul rotit cu turație cunoscută. Momentul de torsiune este corelat cu tensiunea de forfecare τ , iar turația și grosimea stratului inelar determină viteza de deformare $\dot{\gamma}$. Măsurătorile au fost efectuate în condiții de termostatare (între 25÷50°C), la valori ale vitezei de deformare cuprinse între 0.333 și 27 s⁻¹ (caracteristice sistemului cuvă-cilindru S/S₃ și vâscozității probelor de analizat, prevăzute în condițiile tehnice de utilizare ale aparatului).

Pentru măsurarea temperaturii și a umidității în incinta unde s-au efectuat determinările s-a utilizat un termohigrometru de laborator.

Pe baza datelor experimentale prin reprezentare grafică s-au obținut dependențele ce reflectă influențele parametrilor menționați anterior asupra comportamentului reologic.

Astfel, în Fig. 4.25 este prezentată dependența dintre tensiunea de forfecare τ și viteza de deformare $\dot{\gamma}$, reograma emulsiei A la trei valori diferite ale **temperaturii** vâscozimetrului (25°C, 37°C și 46.5°C).

Se observă că cele trei dependențe dintre tensiunea de forfecare și viteza de deformare sunt liniiare și prezintă ordonata la origine nenulă, corespunzătoare unui prag inițial $\tau_0 \neq 0$.

Această comportare este caracteristică fluidelor non-newtoniene de tip plastic Bingham [145-146], care încep să curgă numai după ce tensiunea de forfecare depășește pragul critic τ_0 [147].

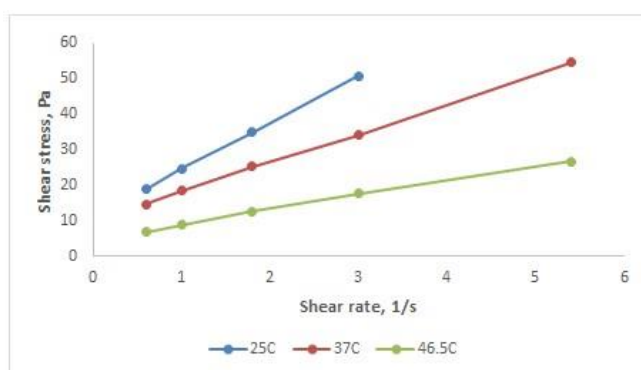


Fig. 4.25. Tensiunea de forfecare (τ) în funcție de viteza de deformare ($\dot{\gamma}$) pentru emulsia A

Fluidele care respectă modelul Bingham nu au o vâscozitate constantă și necesită o anumită valoare minimă a tensiunii de forfecare pentru a iniția curgerea. Vâscozitatea aparentă η_a (relația 4.1) scade cu creșterea vitezei de deformare. Pe măsură ce viteza de deformare tinde spre infinit, vâscozitatea atinge valoarea limită, respectiv vâscozitatea plastică η_p :

$$\frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \eta_a = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + \eta_p \quad (4.1)$$

unde: τ - tensiunea de forfecare, [Pa]

τ_0 - limita de curgere, [Pa]

$\dot{\gamma}$ - viteza de deformare [s^{-1}]

η_a - vâscozitate aparentă, [Pa·s]

η_p - vâscozitate plastic, [Pa·s]

k - factor de consistență, [Pa·sⁿ]

n - indice de curgere

Reprezentările grafice $\tau = f(\dot{\gamma})$ obținute în cazul emulsiilor B, C și D au o formă ușor diferită a curbelor față de cele obținute pentru emulsia A. Acestea sunt prezentate în Fig. 4.26, 4.27, 4.28 de mai jos.

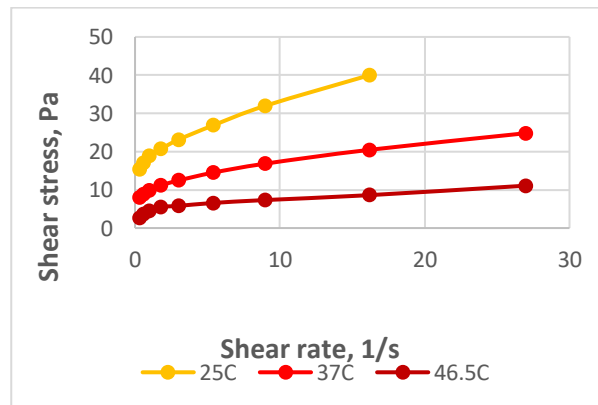


Fig. 4.26. Tensiunea de forfecare (τ) în funcție de viteza de deformare ($\dot{\gamma}$) pentru emulsia B

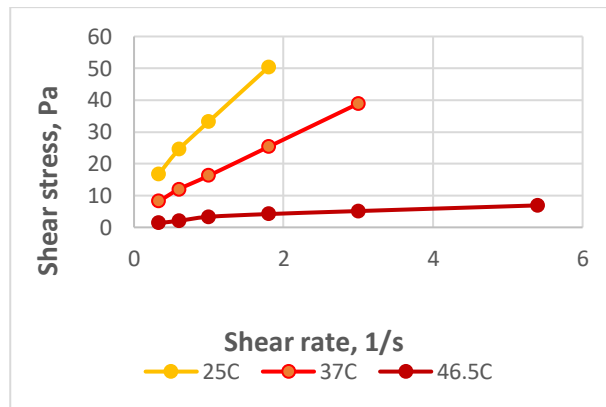


Fig. 4.27. Tensiunea de forfecare (τ) în funcție de viteza de deformare ($\dot{\gamma}$) pentru emulsia C

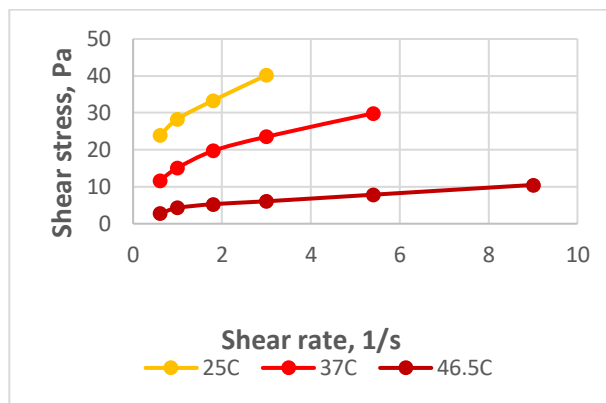


Fig. 4.28. Tensiunea de forfecare (τ) în funcție de viteza de deformare ($\dot{\gamma}$) pentru emulsia D

Pentru a caracteriza mai corect comportarea emulsiilor A,B,C,D luate în discuție s-au reprezentat și dependențele existente între variația vâscozității aparente, η_a , și viteza de deformare $\dot{\gamma}$, la temperatura de 37°C, Fig. 4.29.

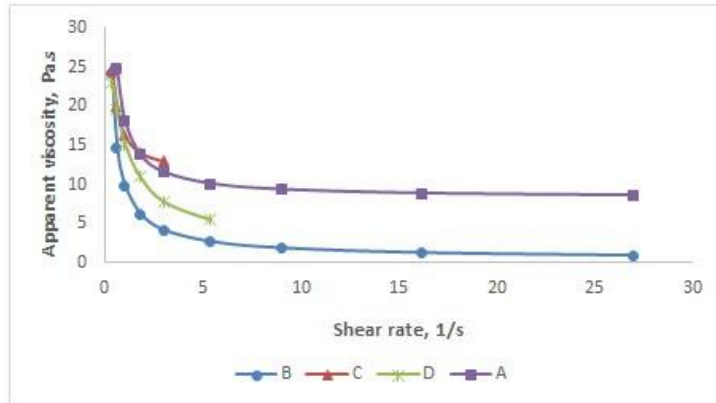


Fig. 4.29 Vâscozitatea aparentă (η_a) în funcție de viteza de deformare ($\dot{\gamma}$) pentru emulsiile A, B, C, D la 37°C

După cum se observă din Fig. 4.29, în cazul emulsiilor mai vâscoase, respectiv C și D, domeniul de vâscozitate care poate fi determinat, nu a atins palierul vâscozității constante η_p datorită limitărilor în funcționarea aparatului utilizat pentru măsurători.

În ceea ce privește **influența prezenței principiilor active**, comparativ cu absența acestora, au fost analizate emulsiile A și B.

Reprezentarea dependențelor $\tau = f(\dot{\gamma})$ pentru emulsia A (fără adaos de principii active) și pentru emulsia B (cu adaos de 10% principii active) s-a realizat la două temperaturi diferite, 37°C și respectiv 46,5°C (Fig. 4.30).

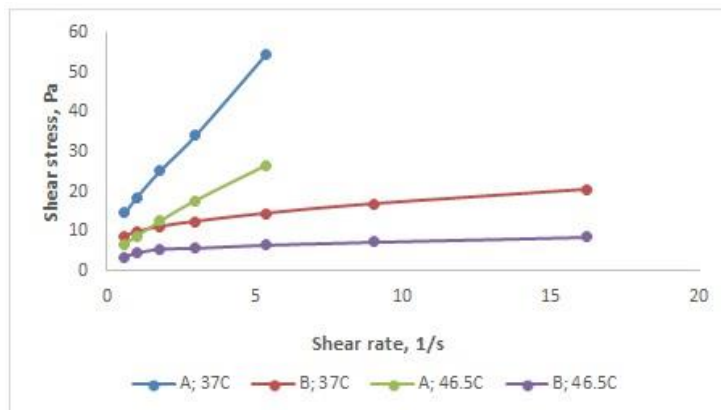


Fig. 4.30 Tensiunea de forfecare (τ) în funcție de viteza de deformare ($\dot{\gamma}$) pentru emulsiile A și B

S-a observat că, la aceeași temperatură, emulsia B prezintă tensiuni de forfecare mai mici decât emulsia A. Acest rezultat este confirmat și de valorile pragului de curgere, respectiv a vâscozității plastice, mai mici în cazul emulsiei B. Rezultatele privitoare la forma modelelor reologice sunt prezentate în Tabelele 4.14 și 4.15.

Influența temperaturii de preparare a emulsiilor asupra comportării lor reologice, a fost studiată la cremele cu compoziție identică, preparate la 70°C (emulsia B), respectiv 90°C (emulsia C). Dependența $\tau = f(\dot{\gamma})$ la două valori de temperatură, este prezentată în Fig. 4.31.

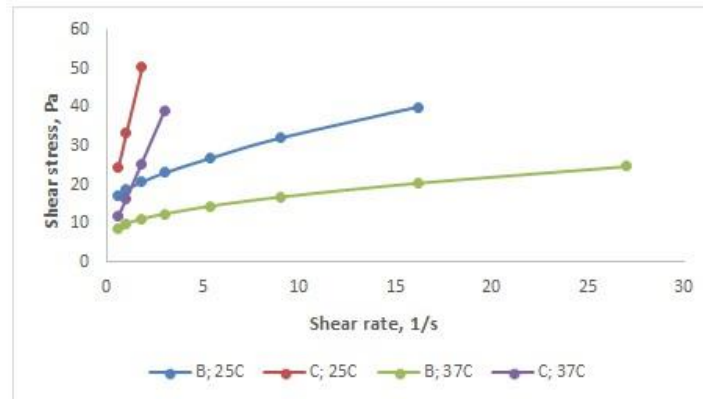


Fig. 4.31 Tensiunea de forfecare (τ) în funcție de viteza de deformare ($\dot{\gamma}$) pentru emulsiile B și C

Se observă că emulsia C preparată la 90°C prezintă la aceeași temperatură la care s-a realizat măsurarea, valori superioare ale tensiunii de forfecare, comparativ cu cea preparată la 70°C (emulsia B). Această observație este susținută și de valorile mai mari ale coeficientului de consistență k , respectiv ale indicelui de curgere n (Tabelul 4.16) pentru emulsia C.

Influența temperaturii de răcire asupra comportării reologice s-a determinat prin analiza emulsiilor cu compoziție identică (emulsiile B și D). Acestea au fost preparate la 70°C și răcite apoi la 40°C, sub omogenizare continuă, lent, în apă rece (emulsia B), respectiv brusc, de la 70°C la 40°C în apă cu gheață (emulsia D). Variația vâscozității aparente cu viteza de deformare pentru aceste emulsii este redată în Fig. 4.32.

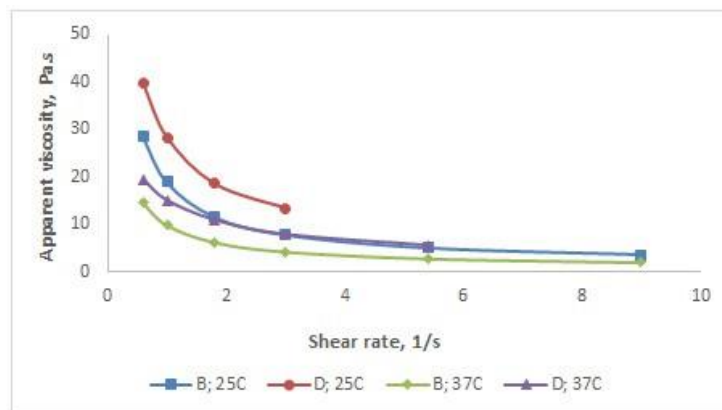


Fig. 4.32 Vâscozitatea aparentă (η_a) în funcție de viteza de deformare ($\dot{\gamma}$) pentru emulsiile B și D

Se constată că, la aceeași valoare a vitezei de deformare și aceeași temperatură, valorile viscozității aparente sunt mai mari în cazul emulsiei răcite brusc (D).

Utilizând programul TableCurve 2D au fost obținute ecuațiile matematice de tip reologic, corespunzătoare dependențelor obținute pentru emulsia A (Tabel 4.14), unde η_p este vâscozitatea plastică Bingham. Viscositatea plastică este panta dreptei $\tau = f(\dot{\gamma})$, astfel încât se poate afirma că fluidul Bingham posedă un prag inițial al tensiunii de forfecare urmat de o curgere newtoniană [148,149].

Tabelul 4.14. Ecuațiile reologice pentru emulsia A

Temperatura, °C	Ecuația $\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma}$	R ²
25	$\tau = 11.17 + 13.24 \cdot \dot{\gamma}$	0.99969
37	$\tau = 9.98 + 8.23 \cdot \dot{\gamma}$	0.99927
46.5	$\tau = 4.81 + 4.11 \cdot \dot{\gamma}$	0.99651

Creșterea temperaturii conduce atât la micșorarea pragului inițial al tensiunii de forfecare, cât și a viscozității plastice, fără a se modifica tipul comportării reologice.

Deoarece curbele $\tau = f(\dot{\gamma})$ obținute în cazul emulsiilor B, C și D prezintă o formă ușor diferită de cea a curbelor obținute pentru emulsia A, ecuațiile reologice au fost deduse folosind atât modelul Bingham (Tabelul 4.15) cât și modelul Herschel-Bulkley (Tabelul 4.16). Se observă că acestea diferă prin valoarea indicelui de curgere (n) care este egal cu 1 pentru fluidele Bingham și subunitar în cazul modelului Herschel-Bulkley [146].

Tabelul 4.15. Ecuațiile reologice pentru emulsiile B, C, D (model Bingham)

Emulsia	Temperatura, °C		
	25	37	46.5
Ecuația $\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma}$			
B	$\tau = 17.3 + 1.49 \cdot \dot{\gamma}$ (R ² =0.96868)	$\tau = 9.74 + 0.61 \cdot \dot{\gamma}$ (R ² =0.94597)	$\tau = 4.25 + 0.27 \cdot \dot{\gamma}$ (R ² =0.88417)
C	$\tau = 9.46 + 13.61 \cdot \dot{\gamma}$ (R ² =0.99495)	$\tau = 5.15 + 6.35 \cdot \dot{\gamma}$ (R ² =0.99585)	$\tau = 2.31 + 0.75 \cdot \dot{\gamma}$ (R ² =0.9657)
D	$\tau = 20.9 + 6.56 \cdot \dot{\gamma}$ (R ² =0.98489)	$\tau = 11.48 + 3.6 \cdot \dot{\gamma}$ (R ² =0.9528)	$\tau = 3.59 + 0.7 \cdot \dot{\gamma}$ (R ² =0.97074)

Tabelul 4.16. Ecuțiile reologice pentru emulsiile B, C, D (model Herschel-Bulkley)

Emulsia	Temperatura, °C		
	25	37	46.5
	Ecuția $\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n$		
B	$\tau = 13.08 + 5.29 \cdot \dot{\gamma}^{0.582}$ (R ² =0.99877)	$\tau = 5.92 + 3.80 \cdot \dot{\gamma}^{0.485}$ (R ² =0.99954)	$\tau = 0.04 + 4.14 \cdot \dot{\gamma}^{0.283}$ (R ² =0.88417)
C	$\tau = 8.15 + 15 \cdot \dot{\gamma}^{0.937}$ (R ² =0.9951)	$\tau = 2.56 + 8.87 \cdot \dot{\gamma}^{0.838}$ (R ² =0.9979)	$\tau = 0.215 + 2.64 \cdot \dot{\gamma}^{0.585}$ (R ² =0.99481)
D	$\tau = 9.17 + 18.75 \cdot \dot{\gamma}^{0.454}$ (R ² =0.99799)	$\tau = 0.023 + 15.23 \cdot \dot{\gamma}^{0.399}$ (R ² =0.99711)	$\tau = 1.39 + 2.48 \cdot \dot{\gamma}^{0.594}$ (R ² =0.99336)

Concluzii

Rezultatele experimentale arată că proprietățile reologice ale emulsiilor analizate sunt determinate de condițiile de preparare (temperatura și viteza de răcire), de temperatura la care se fac măsurătorile, precum și prezența în compoziție a principiilor active.

Toate cele patru emulsii prezintă un comportament **non-newtonian** la limita de curgere, iar ecuațiile reologice obținute se încadrează în modele matematice Bingham și/sau Herschel-Bulkley.

În cazul modelului Bingham valorile limitei de curgere (τ_0) și a vâscozității plastice (η_p) scad cu creșterea temperaturii.

În cazul modelului Herschel-Bulkley valorile limitei de curgere (τ_0) variază similar, iar valorile factorului de consistență (k) sunt corelate cu valorile indicelui de curgere (n).

Scăderea vâscozității emulsiilor cu conținut de principii active este generată de compoziția și concentrația celor patru ingrediente încorporate, chiar dacă cantitatea de apă din faza apoasă este identică la ambele emulsii.

Creșterea vâscozității emulsiei C ar putea fi consecința evaporării parțiale a fazei apoase, datorită temperaturii ridicate la prepararea acesteia (90°C).

Toate măsurătorile efectuate în cadrul acestei direcții de cercetare au condus la determinarea unor ecuații matematice care descriu comportarea reologică a emulsiilor studiate. Din structura acestor ecuații se pot aproxima cu suficientă precizie parametrii reologici care îmbunătățesc comportarea emulsiilor cosmetice (vâscozitatea, viteza de deformare, tensiunea de forfecare, etc) când acestea sunt aplicate pe organul cutanat uman în vederea ameliorării sau anulării unor acțiuni alergice sau toxice pentru organismul uman. De asemenea, proprietățile reologice sunt importante și pentru confortul utilizatorilor, confort legat de repartiția neuniformă a cremelor mai lichide utilizate (care nu prezintă proprietăți reologice conforme), ceea ce poate conduce la pierdere cantitativă și la reducerea eficacității produsului la aplicare. Totodată, prin pierderea cantitativă a cremelor cu vâscozitate scăzută pot apărea fenomene de pătare a hainelor, a lenjeriei intime sau a obiectelor de la locul de odihnă sau locul de muncă.

4.4. STUDII REFERITOARE LA MODIFICAREA STABILITĂȚII EMULSIILOR COSMETICE ÎN CAZUL PROCESELOR DE OXIDARE A ACESTORA

Unul dintre procesele fizico-chimice care poate influența stabilitatea din punct de vedere al compoziției și al proprietăților organoleptice este fenomenul de oxidare,

care apare în cazul expunerii cremelor la aer (oxidare și autooxidare) în diferite stadii a procesului tehnologic, a depozitării și utilizării produsului finit.

Stabilitatea la oxidare a emulsiilor cosmetice este influențată de tipul lipidelor care intră în compoziția acestora și de modul lor de preparare. Astfel, se deosebesc două cazuri în care stabilitatea la oxidare poate fi afectată:

➤ când unele ingrediente din compoziția emulsiilor cosmetice sunt supuse oxidării sau autooxidării. Compușii organici (uleiurile vegetale nesaturate și grăsimile naturale) sunt sensibili la autooxidare prin expunerea la aer. Astfel, aceștia râncezesc și formează produși cu gust, miros și aspect neplăcut care irită pielea.

➤ când prin dispersarea fazei interne în faza externă a unei emulsii, suprafața de contact dintre cele două crește, astfel încât, de cele mai multe ori are loc înglobarea aerului în emulsie.

Pentru a asigura stabilitatea emulsiilor și a reduce autooxidarea acestora se evită utilizarea unor lipide care râncezesc ușor sau se utilizează antioxidanți.

Stabilitatea la oxidare a celor patru emulsii (A,B,C,D) prezentate anterior a fost urmărită timp de 420 de zile, prin determinarea valorilor peroxidului și a prezenței produșilor de oxidare atât la începutul, cât și la finalul studiului efectuat [143].

Valoarea peroxidului (PV) este un parametru care indică cantitatea de peroxizi și hidroperoxizi formată în prima etapă de oxidare a uleiurilor dintr-un produs. Aceste valori sunt influențate de gradul de nesaturare al uleiurilor componente, de condițiile de depozitare a emulsiilor studiate, de temperatură, lumină, contactul cu aerul și prezența unor compuși cu activitate catalitică pentru oxidare [145,146].

Pentru determinarea valorilor peroxidului, s-au luat câte două probe din cele patru emulsii ambalate în flacoane din polipropilenă tip airless. Probele notate cu A,B,C,D au fost menținute în flacoanele închise pe întreaga perioadă de studiu, iar probele A1, B1, C1, D1 au fost expuse la aer timp de 420 de zile.

Cele 8 probe au fost prelucrate în vederea determinării valorii peroxidului în felul următor: s-a luat o cantitate de emulsie de aproximativ 1 g și s-a tratat cu o soluție de acid acetic glacial – cloroform (3:2, v/v), apoi cu o soluție saturată de KI. Proba a fost ținută la întuneric timp de 5 minute după care s-a supus titrării cu o soluție standard de tiosulfat de sodiu 0,1N, utilizând amidonul ca indicator [150,151].

Valorile peroxidului obținute pentru emulsiile expuse la aer (A1-D1) au crescut lent în primele 180 de zile de studiu, după aceea creșterea a devenit tot mai mare (Fig. 4.33). Aceste variații ale valorii peroxidului demonstrează caracteristica autocatalitică a oxidării primare.

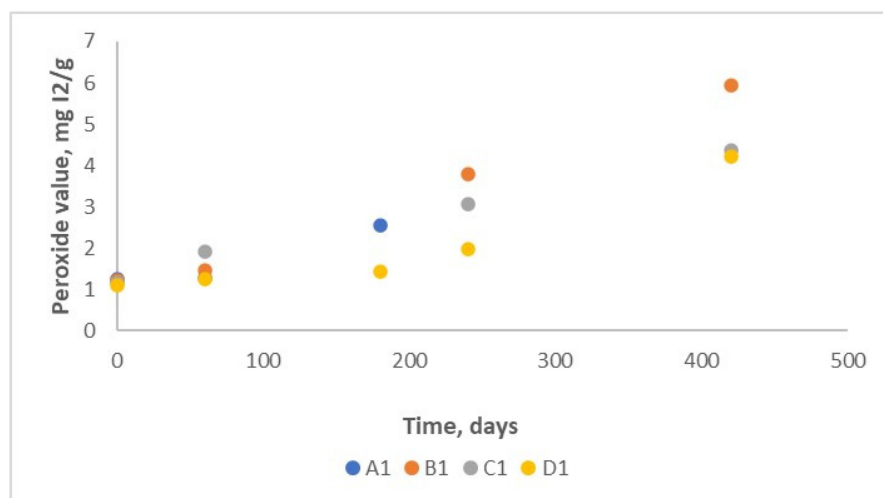


Fig. 4.33 Valoarea peroxidului (PV) funcție de timp a emulsiilor A1-D1

În cazul emulsiilor care nu au fost expuse la aer (A-D) curbele PV funcție de timp sunt aproximativ orizontal-liniare (Fig. 4.34). Aceste aluri ale dependențelor confirmă lipsa oxidării primare pe parcursul studiului.

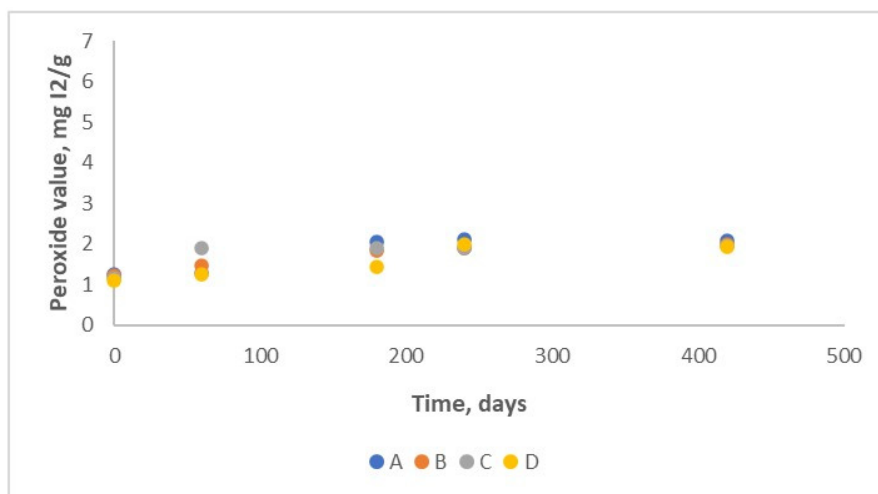


Fig. 4.34. Valoarea peroxidului (PV) funcție de timp a emulsiilor A-D

Ca studiu de caz particular s-a comparat indicele de peroxid al emulsiei B (în absența expunerii la aer) cu cel al emulsiei B1 (expusă la aer). Emulsia expusă la aer are valoarea cea mai mare a indicelui de peroxid. La finalul studiului (după 420 de zile), valoarea PV a emulsiei B1 (expusă la aer) crește cu 200% în raport cu valoarea lui PV a emulsiei B (neexpusă la aer). În Fig. 4.35 sunt prezentate valorile indicelui de peroxid PV pentru cele două emulsii, observându-se diferența dintre ele, lucru care reflectă concluzia enunțată.

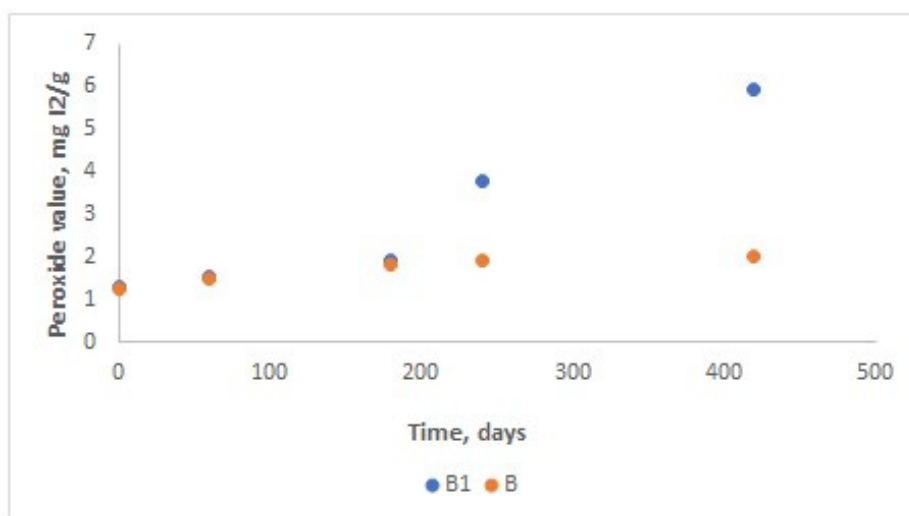


Fig. 4.35 Valoarea peroxidului în funcție de timp pentru emulsiile B și B1

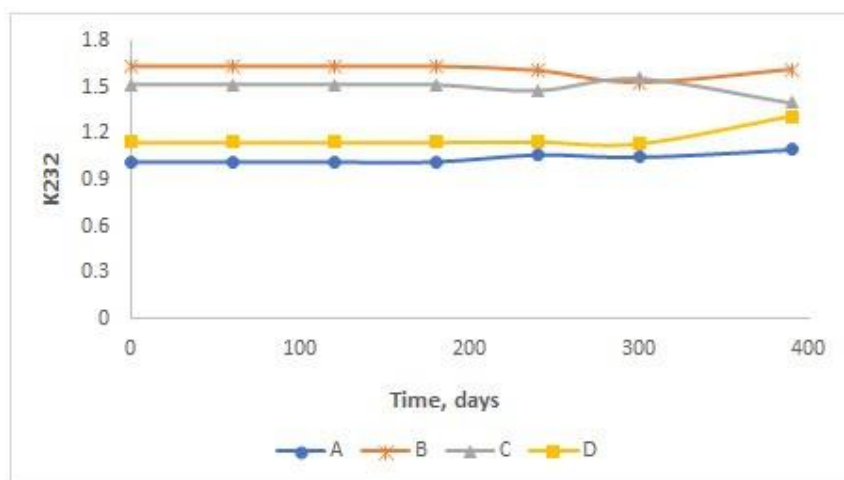
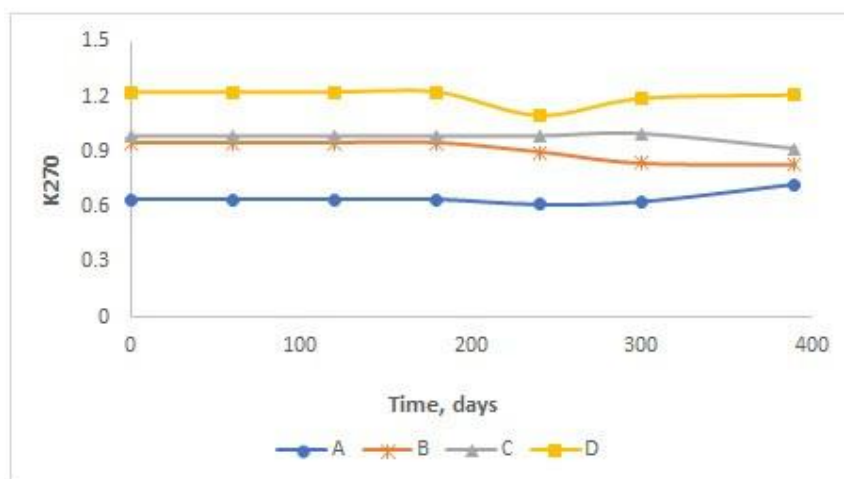
Pentru determinarea apariției produșilor secundari de oxidare s-a utilizat metoda spectrofotometrică.

Astfel, prezența hidroperoxizilor, a dienelor și trienelor conjugate și a compușilor carboxilici rezultați în urma oxidării în emulsiile cosmetice, a fost caracterizată prin valoarea coeficientului specific de extincție K_{232} , iar prezența produșilor de oxidare secundară de către coeficientul de extincție K_{270} .

Determinarea coeficienților de extincție K_{232} și K_{270} a fost realizată prin analiza spectrofotometrică a emulsiilor, presupunând determinarea extincției specifice în ciclohexan la lungimile de undă de 232 nm și 270 nm. Măsurătorile acestor coeficienți s-au realizat cu spectrofotometrul UV/VIS Cary 60-Agilent Technologies din laboratorul departamentului CAICON al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului.

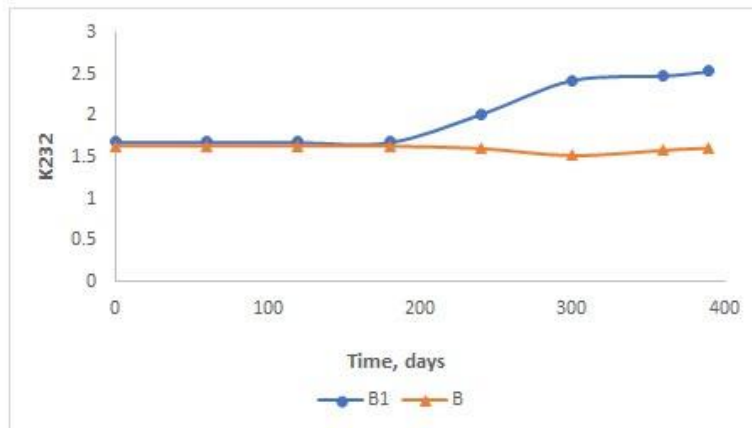
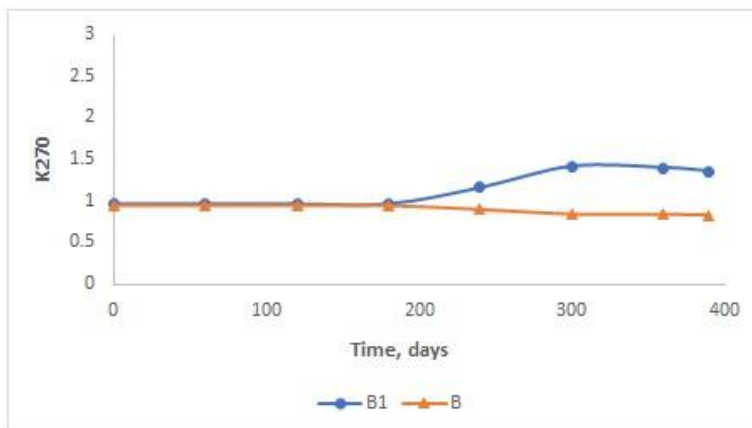
Pregătirea probelor pentru determinarea coeficienților de extincție K_{232} și K_{270} s-a efectuat astfel: s-a cântărit o cantitate de 0,25-0,30 g emulsie care a fost diluată la 1% în ciclohexan. Valorile absorbanței au fost măsurate utilizându-se o cuvă de cuarț de 1 cm la lungimile de undă de 232 nm și 270 nm. Coeficienții de extincție (K_{λ}) s-au calculat aplicând legea Lambert-Beer [152].

Pentru emulsiile care nu au fost în contact cu aerul, K_{232} și K_{270} au valori aproximativ constante pe întreaga perioadă a studiului. Aceste rezultate (Fig. 4.36 și 4.37) indică absența proceselor de oxidare secundară în faza uleioasă (grasă).

Fig. 4.36 Coeficientul spectrofotometric K_{232} pentru emulsiile A-DFig. 4.37. Coeficientul spectrofotometric K_{270} pentru emulsiile A-D

Pentru emulsiile expuse la aer coeficientul K_{232} are valori constante pentru aproximativ 200 de zile, după care înregistrează o creștere. Variația coeficientului K_{270} este semnificativ mult mai redusă comparativ cu cea a lui K_{232} .

Din variațiile celor doi coeficienți K_{232} și K_{270} se poate observa că pe întreaga perioadă de studiu pentru emulsiile B (preparată în condiții normale și care are și principiile active adăugate, neexpusă aerului) și B1 (expusă aerului) produșii de oxidare secundară se formează abia după 250 de zile (Fig. 4.38 și 4.39).

Fig. 4.38 Coeficient spectrofotometric K₂₃₂ pentru emulsiile B și B1Fig. 4.39 Coeficient spectrofotometric K₂₇₀ pentru emulsiile B și B1

Concluzii

Pentru menținerea stabilității și calității emulsiilor cosmetice este extrem de important controlul condițiilor de păstrare a acestora (temperatură, lumină, umiditate, etc.).

Determinarea valorilor peroxidului PV și a coeficienților de extincție K₂₃₂, K₂₇₀ sunt modalități simple și precise de a prezice calitatea și stabilitatea la oxidare a diferitelor produse cu conținut de fază uleioasă (grasă).

Din determinările experimentale prezentate sub formă de grafice (Fig. 4.33, 4.34, 4.35) se observă următoarele:

- valorile peroxidului PV obținute pentru emulsiile expuse la aer (A1-D1) au crescut lent în primele 180 de zile, după care creșterea a fost mult mai mare (Fig. 4.33). Aceste variații ale valorii peroxidului demonstrează caracteristica autocatalitică a oxidării primare. Cu toate acestea, valorile obținute pentru PV sunt relativ scăzute (sub 7mg I₂/g).
- în cazul emulsiilor care nu au fost expuse la aer (A-D) curbele PV funcție de

timp sunt aproximativ orizontal-liniare (Fig. 4.34). Aceste aluri ale dependențelor confirmă lipsa oxidării primare pe parcursul studiului.

- ca studiu de caz particular s-a efectuat compararea valorilor indicelui de peroxid a emulsiei B cu cea a emulsiei B1 și se observă că PV a emulsiei B1 are valoare dublă față de PV a emulsiei B, la finalul celor 420 de zile (Fig. 4.35). Acest lucru demonstrează existența prezenței fenomenului de oxidare primară la emulsia B1.

Din reprezentările grafice ale variațiilor coeficienților spectrofotometrici K_{232} și K_{270} pentru cele 8 probe (A,B,C,D și A1,B1,C1,D1) (Fig. 4.36, 4.37, 4.38, 4.39) se evidențiază următoarele:

- pentru emulsiile care nu au fost în contact cu aerul, K_{232} și K_{270} au valori aproximativ constante pe întreaga perioadă a studiului. Aceste rezultate (Fig. 4.36 și 4.37) indică absența proceselor de oxidare secundară în faza uleioasă (grasă).

- tot din măsurătorile spectrofotometrice pentru coeficienții K_{232} și K_{270} ai emulsiilor B și B1, reflectate în graficele din Fig. 4.38 și Fig. 4.39 (studiu comparativ) se observă prezența produșilor de oxidare secundară, care se formează abia după 250 de zile.

S-a dovedit astfel, că emulsiile cosmetice conservate și depozitate corespunzător, atunci când nu sunt expuse la aer au o stabilitate la oxidare ridicată timp îndelungat. Emulsiile expuse la aer, chiar dacă sunt conservate și depozitate în condiții adecvate, conform standardelor existente, au o stabilitate limitată, în funcție de compoziție, principii active și alte ingrediente pasibile a fi oxidate.

4.5. Studiul cremelor cosmetice pe baza modelelor matematice statistice care reflectă dependențele existente între diferiți indicatori de calitate

În domeniul cosmetologiei există o bogată literatură de specialitate (vezi cap.1) care se referă la proprietățile produselor cosmetice, tehnologii de fabricație a acestora și indicatorii de calitate prevăzuți în legislațiile în vigoare naționale și internaționale. Firmele producătoare de cosmetice sunt în permanență preocupate de îmbunătățirea indicatorilor de calitate, forma de prezentare a produsului finit, competitivitatea fiind principalul factor pentru mărirea profitului obținut în domeniul comercializării acestora. Aproape fiecare companie de produse cosmetice dispune de cel puțin un laborator de cercetare, auxiliar și independent față de spațiile de producție. Rolul acestuia este foarte important în marketingul general al companiei pentru că aici se fac cercetări legate de îmbunătățirea indicatorilor de calitate prin optimizarea elaborării unor rețete de fabricație și verificarea acestora astfel încât să se asigure pentru viitor o bună trasabilitate a produselor.

În cadrul prezentei direcții de cercetare s-au ales ca obiect de studiu cremele cosmetice sub formă de emulsii preparate după rețete proprii de către subsemnata.

De obicei calitatea unei creme cosmetice se evaluează în laboratoare specifice prin metode clasice, respectiv prin analize fizico-chimice, microbiologice și organoleptice.

Având în vedere avantajele obținute prin utilizarea metodelor de modelare matematică, frecvent întâlnite în analiza sistemică asupra unor materiale, mi-am propus să studiez emulsiile preparate prin prisma Teoriei Sistemelor.

Principala proprietate a unei emulsii cosmetice care îi conferă o calitate ridicată este stabilitatea (chimico-fizică, reologică și microbiologică) atât în faza de fabricație, cât și la depozitare și utilizare. În conformitate cu normele legale prevăzute de legislația națională și internațională, stabilitatea este cuantificată prin intermediul

valorilor indicatorilor de calitate specifici. Aceștia sunt: pierderea de masă (reziduu la evaporare), pH-ul, densitatea, tensiunea superficială, vâscozitatea, elasticitatea, tensiunea la forfecare, viteza de deformare, limita de curgere, stabilitatea fizică, chimică și microbiologică, indice de peroxid, indice de saponificare, concentrația ingredientelor active, numărul total de germeni, *Pseudomonas Aeruginosa*, *staphylococcus aureus*, drojdii și mucegaiuri (variabile ieșire, y , Fig. 4.40) [153,154].

În continuare este reprezentată și analizată emulsia cosmetică, prin prisma Teoriei Sistemelor, utilizând ca tehnică de lucru modelarea matematică.

Fig. 4.40 reprezintă emulsia cosmetică ca sistem cu variabile de intrare (u), variabile de ieșire (y) și perturbații (z) [154].

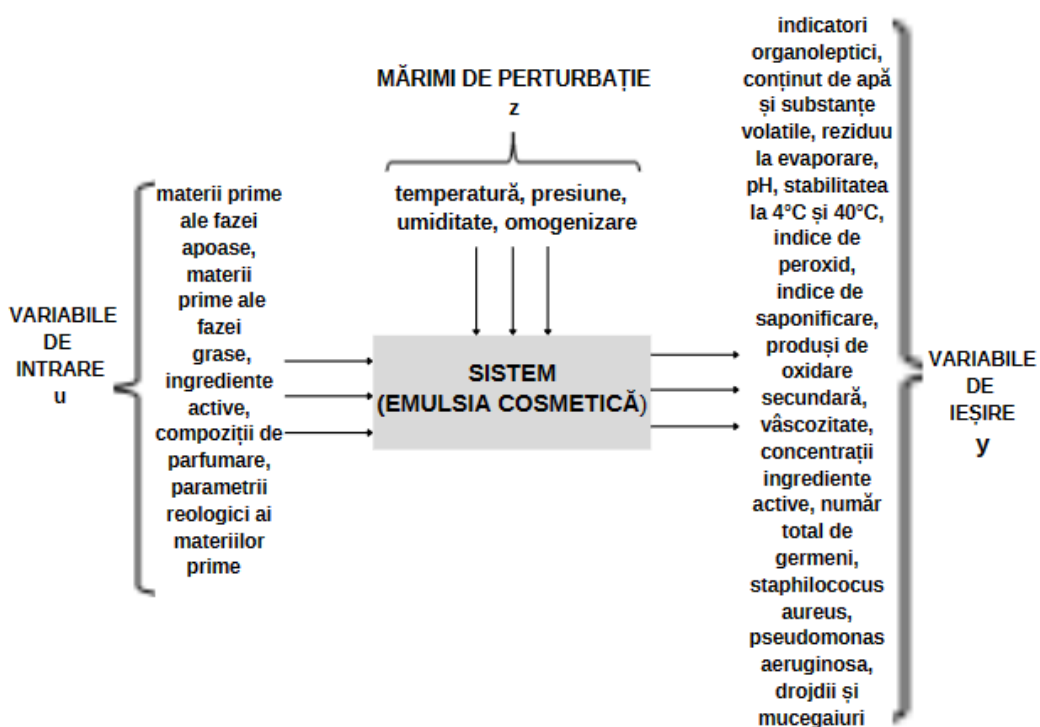


Fig. 4.40 Reprezentarea emulsiei cosmetice ca sistem

În tehnicile de modelare ecuațiile matematice care trebuie obținute sunt de forma: $y = f(u, z)$, în conformitate cu definiția modelului matematic [62].

Datorită faptului că emulsiile cosmetice pot prezenta fenomene de instabilitate mai ales în timpul depozitării (de la modificări fizico-chimice, mecanice sau vizuale ale substanțelor componente, până la apariția sau prezența unor microorganisme și bacterii în produsele finite) s-a efectuat studiul descris în continuare asupra a 4 emulsii cosmetice (E1, E2, E3, E4), timp de 48 de luni.

În cadrul acestui studiu s-au urmărit numai indicatorii de calitate fizico-chimici și microbiologici: reziduu la evaporare (RE), pH-ul, număr total de germeni (NTG), cât și cei organoleptici.

Etapele desfășurării acestei activități de cercetare au fost următoarele:

- Prepararea celor 4 emulsii, care s-a realizat în conformitate cu tehnologia de obținere a emulsiilor de tip apă în ulei (A/U) în laboratorul firmei S.C. Virago Beauty S.R.L.
- Dozarea și introducerea acestora în cutii cu capac, din material plastic (PP – polipropilenă) și depozitarea lor într-o cameră adecvată cu monitorizarea zilnică a temperaturii și a umidității ($15 \div 25^{\circ}\text{C}$, $55 \div 65\%$) conform cerințelor normelor legislative în vigoare
- Efectuarea analizelor fizico-chimice și microbiologice, precum și detectarea eventualelor modificări organoleptice (aspect, culoare, miros) asupra emulsiilor E1, E2, E3, E4, în fiecare lună, timp de 4 ani
- În urma măsurătorilor experimentale efectuate s-a obținut o bogată bază de date referitoare la caracteristicile emulsiilor studiate, care se regăsește sub formă Tabelară în anexa 1.
- Pentru prelucrarea datelor experimentale s-a utilizat programul STATISTICA 14.0 cu ajutorul căruia s-au obținut atât reprezentările grafice, cât și expresiile matematice ale ecuațiilor care reprezintă modelele statistice ce caracterizează emulsiile luate în studiu. Tot cu acest program s-au obținut și valorile indicatorilor de adecvanță pentru ecuațiile determinate. Ultimele operații efectuate au fost cele de testare și verificare a autenticității și veridicității modelelor matematice obținute.
- Reprezentarea grafică în format 3D a datelor experimentale obținute la dependența rezidului la evaporare (RE) funcție de timp (T) și numărul total de germeni (NTG), pentru fiecare emulsie
- Reprezentarea grafică în format 3D a datelor experimentale obținute la dependența rezidului la evaporare (RE) funcție de timp (T) și pH pentru fiecare emulsie
- Reprezentarea grafică în format 3D a datelor experimentale obținute la dependența numărului total de germeni (NTG) funcție de timp (T) și rezidul la evaporare (RE) pentru fiecare emulsie
- Reprezentarea grafică în format 3D a datelor experimentale obținute la dependența numărului total de germeni (NTG) funcție de timp (T) și pH pentru fiecare emulsie
- Reprezentarea grafică în format 3D a datelor experimentale obținute la dependența pH-lui funcție de timp (T) și rezidul la evaporare (RE) pentru fiecare emulsie
- Reprezentarea grafică în format 3D a datelor experimentale obținute la dependența pH-lui funcție de timp (T) și numărul total de germeni (NTG) pentru fiecare emulsie
- Concluzii referitoare la utilizarea modelelor matematice pentru studiul emulsiilor, respectiv cremelor cosmetice

Modul de preparare al emulsiilor studiate s-a realizat în conformitate cu tehnologia specifică de obținere a acestora [100,143] . Atât faza apoasă (1) cât și faza uleioasă (2) au fost încălzite la 80°C , apoi faza 1 a fost adăugată peste faza 2 și

amestecul s-a omogenizat timp de 8 minute cu aparatul Lab High-shear Homogenizer, la 10000 rpm. La finalul omogenizării, emulsiile au fost răcite la 40°C sub agitare continuă (5000 rpm) și apoi s-au adăugat ingredientele active și agenții de parfumare.

Pentru fiecare emulsie s-a preparat o cantitate de 500 g, astfel încât să se asigure gramajul utilizat la toate analizele fizico-chimice și microbiologice efectuate lunar timp de 4 ani, cât și pentru necesarul de contraprobe.

Compoziția celor 4 emulsii studiate este prezentată în Tabelul 4.17.

Tabelul 4.17. Compoziția emulsiilor studiate

Ingrediente	Compoziție, g			
	E1	E2	E3	E4
Faza apoasă (1)				
Glicerină	10	5	5	7
Methyl 4-hydroxybenzoate (methylparaben)	0.8	0.8	0.8	0.8
Apă distilată	57.29	60.49	63.8	67.39
Sodium lauryl sulfat (emulgator anionic)	0.5	0.5	0.5	0.5
Faza uleioasă (2)				
Ulei de parafină	25	8	6	14
Vazelină	4	20	15	3
Unt de cacao	-	-	0.5	-
Cetaceum	-	-	-	2
Alcool cetistearilic	2	5	-	2
Alcool cetilic	-	-	8	-
Acid stearic	-	-	-	2
Ingrediente active (3)				
Spirulina	0.1	-	-	-
Miere	-	-	0.2	1
Vitamina E	0.01	0.01	-	0.01
Vitamina A	-	-	-	0.01
Agent de parfumare (4)				
	0.3	0.2	0.2	0.3

După preparare emulsiile au fost ambalate în cutii de polipropilenă, de 600 ml, cu capac demontabil. Acestea au fost depozitate într-o cameră în care s-au monitorizat temperatura (15÷25°C) și umiditatea aerului (55÷65%). Lunar s-au extras probe de câte 5 g pentru efectuarea analizelor mai sus amintite.

Valoarea pH-ului a fost determinată utilizându-se pH-metrul InoLab.

Reziduul de evaporare (RE) a fost determinat cu termobalanța PCE-MA 50X. Din fiecare emulsie (E1, E2, E3, E4) s-au prelevat probe de câte 1g. Acestea au fost introduse în spațiul termobalanței destinat analizei, la temperatura de 110°C timp de 20 de minute, iar apoi s-au calculat reziduurile obținute, în conformitate cu instrucțiunile de utilizare ale aparatului.

Toți parametrii atât fizico-chimici, cât și microbiologici au fost determinați folosind metodele specifice de analiză recomandate de standardele actuale [22,23].

În continuare sunt redate reprezentările grafice în format 3D a datelor experimentale (anexa 1) obținute pentru cele 4 dependente.

Reprezentarea grafică în format 3D a datelor experimentale obținute la dependența rezidului la evaporare (RE) funcție de timp (T) și numărul total de germeni (NTG), pentru fiecare emulsie în parte; elaborarea, testarea și verificarea autenticității modelelor matematice determinate

În Fig. 4.41, 4.42, 4.43, 4.44 s-au reprezentat dependențele amintite mai sus, iar în Tabelul 4.18 se regăsesc ecuațiile matematice, care reprezintă modelele statistice determinate prin utilizarea programului amintit pentru cele 4 emulsii (E1, E2, E3, E4).

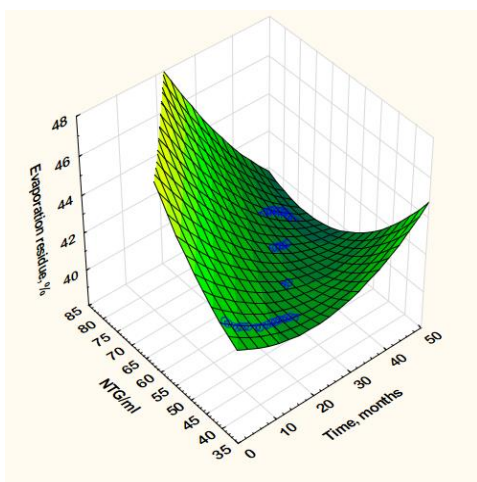


Fig. 4.41. Dependența RE funcție de T și NTG pentru E1

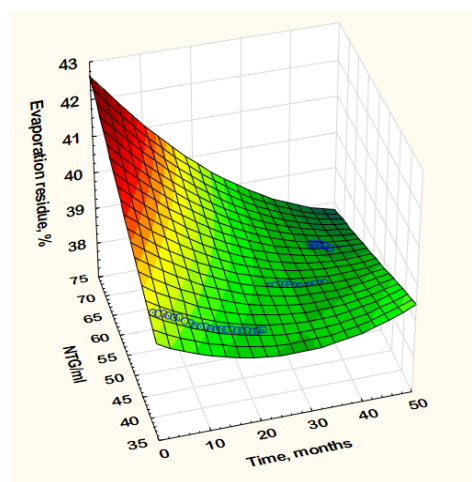


Fig. 4.42. Dependența RE funcție de T și NTG pentru E2

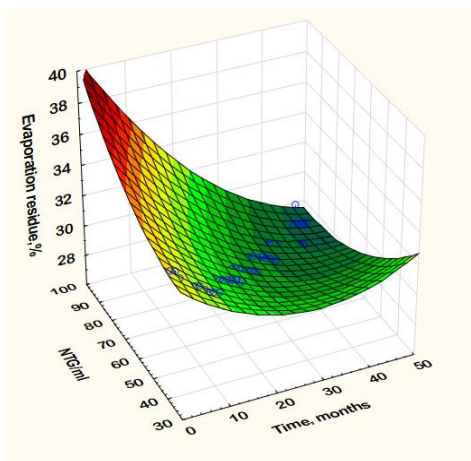


Fig. 4.43. Dependența RE funcție de T și NTG pentru E3

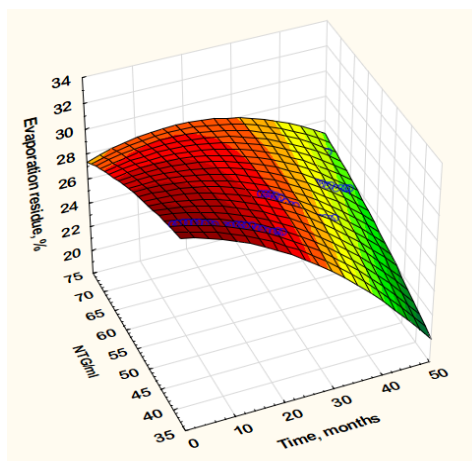


Fig. 4.44. Dependența RE funcție de T și NTG pentru E4

Tabelul 4.18. Ecuțiile modelelor matematice

Emulsia 1	$RE = 44.3772 + 0.1506 \cdot T - 0.1773 \cdot NTG + 0.0032 \cdot T^2 - 0.008 \cdot T \cdot NTG + 0.004 \cdot NTG^2$
Emulsia 2	$RE = 37.2398 + 0.0096 \cdot T + 0.068 \cdot NTG + 0.0013 \cdot T^2 - 0.0023 \cdot T \cdot NTG + 5.2477E^5 \cdot NTG^2$
Emulsia 3	$RE = 35.0866 - 0.1323 \cdot T - 0.0689 \cdot NTG + 0.0041 \cdot T^2 - 0.0034 \cdot T \cdot NTG + 0.0013 \cdot NTG^2$
Emulsia 4	$RE = 34.7813 - 0.2796 \cdot T + 0.013 \cdot NTG - 0.0037 \cdot T^2 + 0.0055 \cdot T \cdot NTG - 0.0015 \cdot NTG^2$

Testarea modelelor matematice analitico-experimentale a fost efectuată pe baza valorilor indicatorilor de adecvanță determinați: dispersia (σ^2), abaterea (deviația) standard (σ), indicatorul preciziei modelului (R^2) și coeficientul de corelare multiplă (R). (Tabelul 4.19)

Tabelul 4.19 Indicatorii de adecvanță

Indicatori de adecvanță	Emulsia 1	Emulsia 2	Emulsia 3	Emulsia 4
Dispersia, σ^2	0.04270	0.00354	0.03110	0.04107
Deviația standard, σ	0.20664	0.05950	0.17635	0.20266
Indicatorul preciziei modelului, R^2	0.96191	0.98318	0.99191	0.99419
Coeficientul de corelație, R	0.98077	0.99155	0.99594	0.99709

Reprezentarea grafică în format 3D a datelor experimentale obținute la dependența reziduului la evaporare (RE) funcție de timp (T) și pH pentru fiecare emulsie în parte; elaborarea, testarea și verificarea autenticității modelelor matematice determinate

În Fig. 4.45, 4.46, 4.47, 4.48 s-au reprezentat dependențele amintite mai sus, iar în Tabelul 4.20 se regăsesc ecuațiile matematice, care reprezintă modelele statistice determinate prin utilizarea programului amintit pentru cele 4 emulsii.

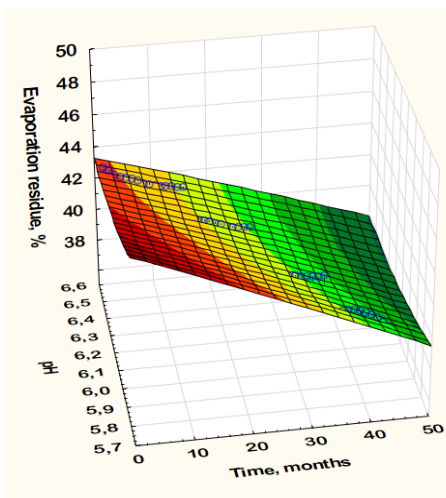


Fig. 4.45. Dependența RE funcție de T și pH pentru E1

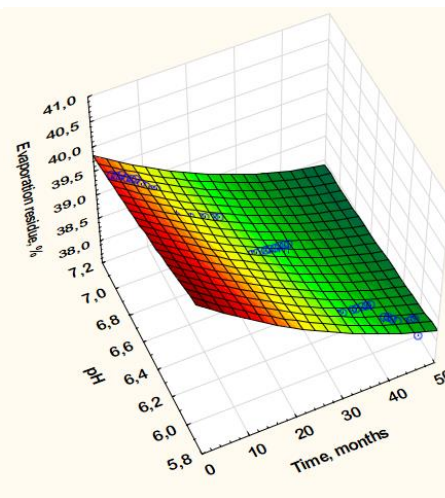


Fig. 4.46. Dependența RE funcție de T și pH pentru E2

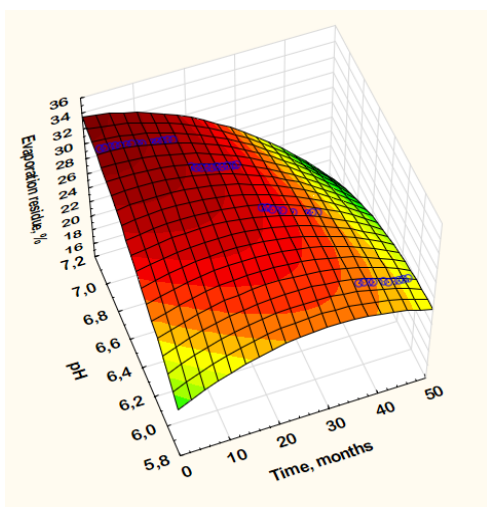


Fig. 4.47. Dependența RE funcție de T și pH pentru E3

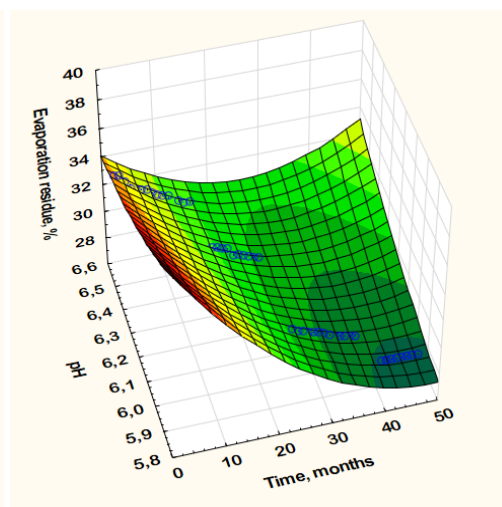


Fig. 4.48. Dependența RE funcție de T și pH pentru E4

Tabelul 4.20 Ecuțiile modelelor matematice

Emulsia 1	$RE = 176.1746 - 0.3555 \cdot T - 39.2725 \cdot pH - 0.0002 \cdot T^2 + 0.0391 \cdot T \cdot pH + 2.8993 \cdot pH^2$
Emulsia 2	$RE = 48.8903 - 0.1232 \cdot T - 1.9672 \cdot pH + 0.0005 \cdot T^2 + 0.0085 \cdot T \cdot pH + 0.0983 \cdot pH^2$
Emulsia 3	$RE = 235.6246 - 2.154 \cdot T - 57.3014 \cdot pH + 0.0051 \cdot T^2 + 0.285 \cdot T \cdot pH + 4.0552 \cdot pH^2$
Emulsia 4	$RE = -199.2458 + 2.087 \cdot T + 61.4851 \cdot pH - 0.0057 \cdot T^2 - 0.3003 \cdot T \cdot pH - 4.0488 \cdot pH^2$

Testarea modelelor matematice analitico-experimentale a fost efectuată pe baza valorilor indicatorilor de adecvanță determinați: dispersia (σ^2), abaterea (deviația) standard (σ), indicatorul preciziei modelului (R^2) și coeficientul de corelare multiplă (R). (Tabel 4.21)

Tabelul 4.21. Indicatorii de adecvanță

Indicatori de adecvanță	Emulsia 1	Emulsia 2	Emulsia 3	Emulsia 4
Dispersia, σ^2	0.03909	0.00994	0.02411	0.04825
Deviația standard, σ	0.19771	0.09975	0.15527	0.21966
Indicatorul preciziei modelului, R^2	0.96513	0.95275	0.99372	0.99302
Coeficientul de corelație, R	0.98241	0.97609	0.99685	0.99658

Verificarea autenticității modelelor matematice a fost efectuată prin metoda clasică de calcul a erorii absolute E conform formulei 4.2 [62]:

$$E = 100(y_c - y)/y_c, \% \quad (4.2)$$

unde:

y_c - valoarea variabilei de ieșire calculată pe baza modelului matematic,

y - valoarea variabilei de ieșire măsurată/citită de pe grafic.

Valorile erorilor absolute calculate pentru dependențele rezidului la evaporare RE funcție timp T , număr total de germeni NTG și pH sunt prezentate în Tabelul 4.22.

Tabel 4.22 Erorile absolute ale modelelor matematice obținute la dependența rezidului la evaporare RE funcție de timp T , număr total de germeni NTG și pH

EMULSII	T , [luni]	RE citit, [%]	RE calculat în funcție de T și NTG, [%]	Eroarea absolută a modelului	RE calculat în funcție de T și pH, [%]	Eroarea absolută a modelului [%]
EMULSIA 1	1	43,66	43,52	0,32	43,30	0,83
	10	42,31	42,42	0,26	42,47	0,38
	20	41,62	41,63	0,02	41,68	0,14
	30	41,15	41,28	0,31	41,24	0,22
	48	39,18	39,67	1,24	39,29	0,28
EMULSIA 2	1	39,92	39,96	0,10	39,87	0,12
	10	39,35	39,41	0,15	39,40	0,13
	20	38,96	38,95	0,02	39,00	0,10
	30	38,84	38,81	0,08	38,71	0,34
	48	37,90	37,98	0,21	38,35	1,17
EMULSIA 3	1	34,20	34,41	0,61	34,21	0,03
	10	32,21	32,32	0,34	32,20	0,03
	20	30,88	30,62	0,85	30,61	0,88
	30	29,22	29,34	0,41	29,23	0,03
	48	27,83	27,97	0,50	27,78	0,18
EMULSIA 4	1	32,83	32,84	0,03	32,74	0,27
	10	31,96	32,07	0,34	32,16	0,62
	20	30,43	30,44	0,03	30,43	0,03
	30	28,42	28,44	0,07	28,47	0,18
	48	24,98	24,88	0,40	24,46	2,13

Analizând dependențele obținute se poate observa că reziduul la evaporare (RE) scade pe parcursul celor 48 de luni, în timp ce numărul total de germeni (NTG) crește începând de la sfârșitul celui de al doilea an de studiu, însă rămâne în parametrii optimi și pe parcursul celui de al treilea an.

Reziduul la evaporare (RE) în funcție de timp și de pH a celor 4 emulsii scade pe parcursul celor 48 de luni de studiu, iar valorile pH-ului scad și ele până la finalul studiului.

Astfel, din dependența reziduului la evaporare (RE) în funcție de timp și de ceilalți doi parametri (NTG și pH), pe baza valorilor indicatorilor de adecvare (Tabelele 4.19 și 4.21) se observă o bună corelare a valorilor experimentale cu cele calculate pe baza ecuațiilor modelelor matematice obținute.

Erorile absolute calculate ale modelelor matematice (Tabelul 4.22) sunt cuprinse între 0,02% - 2,13%, iar coeficienții de corelație sunt mai mari de 95%, ceea ce conduce la concluzia că modelele matematice obținute (Tabelele 4.18 și 4.20) sunt veridice și reflectă cu acuratețe cele 4 emulsii.

Reprezentarea grafică în format 3D a datelor experimentale obținute la dependența numărului total de germeni (NTG) funcție de timp (T) și reziduul la evaporare (RE) pentru fiecare emulsie în parte; elaborarea, testarea și verificarea autenticității modelelor matematice determinate

În Fig. 4.49, 4.50, 4.51, 4.52 s-au reprezentat dependențele amintite mai sus, iar în Tabelul 4.23 se regăesc ecuațiile matematice, care reprezintă modelele statistice determinate prin utilizarea programului amintit pentru cele 4 emulsii.

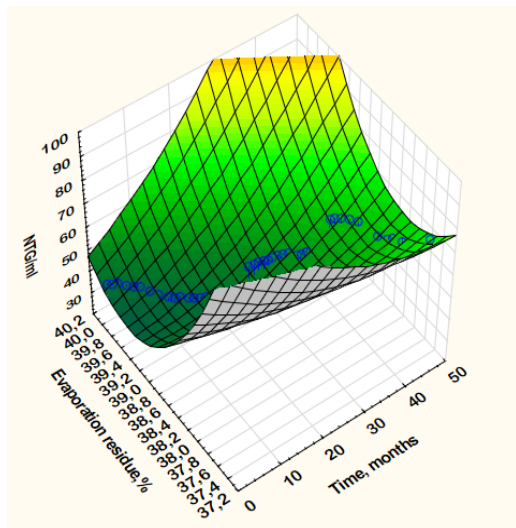


Fig. 4.49. Dependența NTG funcție de T și RE pentru E1

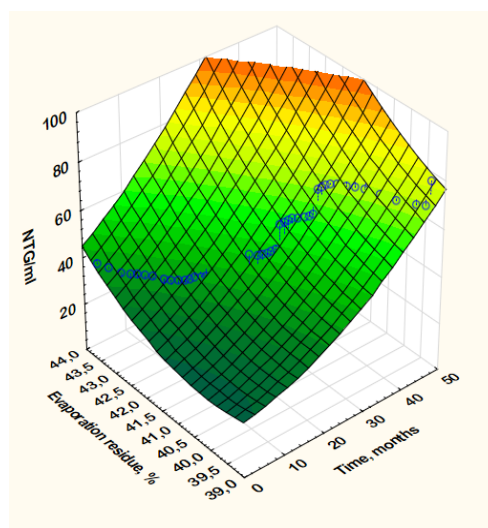


Fig. 4.50. Dependența NTG funcție de T și RE pentru E2

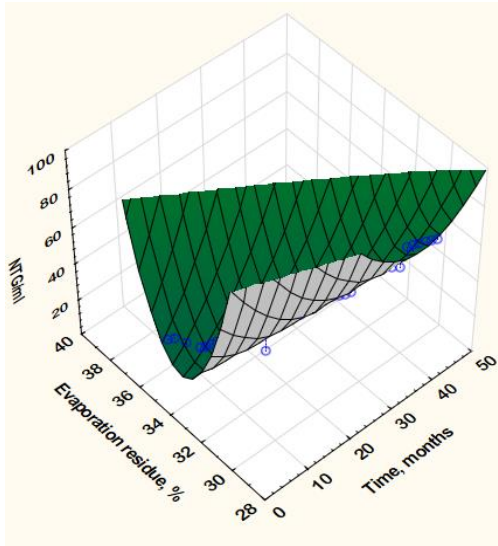


Fig. 4.51. Dependența NTG funcție de T și RE pentru E3

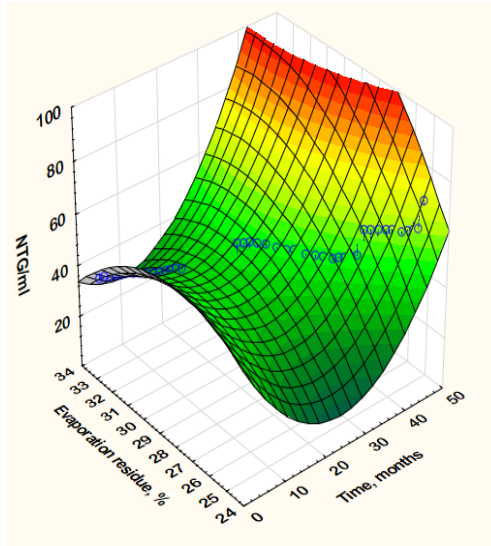


Fig. 4.52. Dependența NTG funcție de T și RE pentru E4

Tabelul 4.23 Ecuțiile modelelor matematice

Emulsia 1	$NTG = 2621.5113 - 7.3024 \cdot T - 129.4987 \cdot RE + 0.0155 \cdot T^2 + 0.1949 \cdot T \cdot RE + 1.6122 \cdot RE^2$
Emulsia 2	$NTG = 30338.1503 - 41.89 \cdot T - 1537.6807 \cdot RE + 0.0203 \cdot T^2 + 1.0702 \cdot T \cdot RE + 19.5066 \cdot RE^2$
Emulsia 3	$NTG = 7410.9918 - 53.7877 \cdot T - 445.2677 \cdot RE + 0.1036 \cdot T^2 + 1.6602 \cdot T \cdot RE + 6.7152 \cdot RE^2$
Emulsia 4	$NTG = -507.7135 - 7.7856 \cdot T + 41.0303 \cdot RE + 0.0696 \cdot T^2 + 0.1879 \cdot T \cdot RE - 0.7384 \cdot RE^2$

Testarea modelelor matematice analitico-experimentale a fost efectuată pe baza valorilor indicatorilor de adecvanță determinați: dispersia (σ^2), abaterea (deviația) standard (σ), indicatorul preciziei modelului (R^2) și coeficientul de corelare multiplă (R). (Tabel 4.24)

Tabelul 4.24 Indicatorii de adecvanță

Indicatori de adecvanță	Emulsia 1	Emulsia 2	Emulsia 3	Emulsia 4
Dispersia, σ^2	8.62415	6.84058	9.43264	5.06467
Deviația standard, σ	2.93669	2.61545	3.07126	2.25026
Indicatorul preciziei modelului, R^2	0.95115	0.90311	0.97126	0.92828
Coeficientul de corelație, R	0.97580	0.95032	0.98552	0.96347

Reprezentarea grafică în format 3D a datelor experimentale obținute la dependența numărului total de germeni (NTG) funcție de timp (T) și pH pentru fiecare emulsie în parte; elaborarea, testarea și verificarea autenticității modelelor matematice determinate

În Fig. 4.53, 4.54, 4.55, 4.56 s-au reprezentat dependențele amintite mai sus, iar în Tabelul 4.25 se regăsește ecuațiile matematice, care reprezintă modelele statistice determinate prin utilizarea programului amintit pentru cele 4 emulsii.

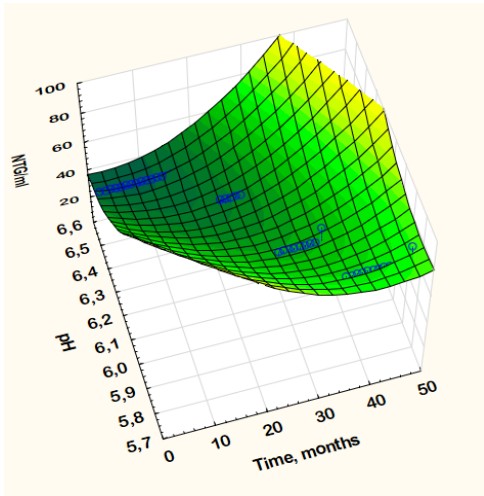


Fig. 4.53. Dependența NTG funcție de T și pH pentru E1

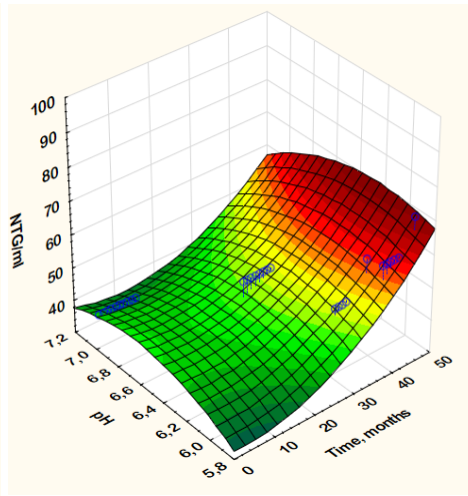


Fig. 4.54. Dependența NTG funcție de T și pH pentru E2

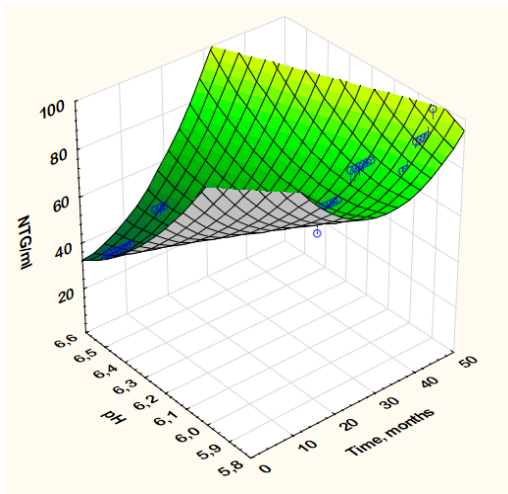


Fig. 4.55. Dependența NTG funcție de T și pH pentru E3

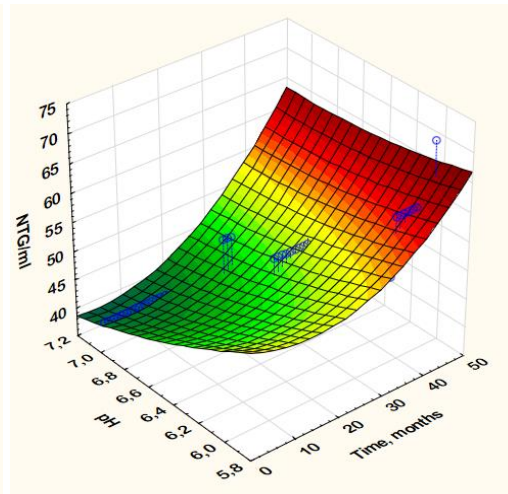


Fig. 4.56. Dependența NTG funcție de T și pH pentru E4

Tabelul 4.25. Ecuatiile modelelor matematice

Emulsia 1	$NTG = 5570.2525 - 29.9381 \cdot T - 1645.7096 \cdot pH + 0.0524 \cdot T^2 + 4.4981 \cdot T \cdot pH + 122.3123 \cdot pH^2$
Emulsia 2	$NTG = -613.0804 + 1.231 \cdot T + 198.1065 \cdot pH + 0.0153 \cdot T^2 - 0.2238 \cdot T \cdot pH - 14.9611 \cdot pH^2$
Emulsia 3	$NTG = 4368.8048 - 32.6311 \cdot T - 1258.3122 \cdot pH + 0.0591 \cdot T^2 + 4.9779 \cdot T \cdot pH + 91.108 \cdot pH^2$
Emulsia 4	$NTG = 229.291 - 1.2878 \cdot T - 46.0972 \cdot pH + 0.012 \cdot T^2 + 0.1645 \cdot T \cdot pH + 2.7219 \cdot pH^2$

Testarea modelelor matematice analitico-experimentale a fost efectuată pe baza valorilor indicatorilor de adecvanță determinați: dispersia (σ^2), abaterea (deviația) standard (σ), indicatorul preciziei modelului (R^2) și coeficientul de corelare multiplă (R). (Tabel 4.26)

Tabelul 4.26 Indicatorii de adecvanță

Indicatori de adecvanță	Emulsia 1	Emulsia 2	Emulsia 3	Emulsia 4
Dispersia, σ^2	9.43602	6.50852	9.2884	6.63279
Deviația standard, σ	3.07181	2.55118	3.04770	2.57542
Indicatorul preciziei modelului, R^2	0.94769	0.90782	0.97170	0.90605
Coeficientul de corelație, R	0.97349	0.95279	0.98575	0.95187

Verificarea autenticității modelelor matematice a fost efectuată prin metoda clasică de calcul a erorii absolute conform formulei 4.2.

Valorile erorilor absolute calculate pentru dependențele numărului total de germeni NTG funcție de timp T, reziduul la evaporare RE și pH sunt prezentate în Tabelul 4.27.

Tabelul 4.27 Erorile absolute ale modelelor matematice obținute la dependența numărului total de germeni NTG funcție de timp T, reziduul la evaporare RE și pH

EMULSII	T, [luni]	NTG citit/ml	NTG/ml calculat în funcție de T și RE	Eroarea absolută a modelului	NTG/ml calculat în funcție de T și pH	Eroarea absolută a modelului [%]
EMULSIA 1	1	40	41,99	4,74	40,19	0,47
	10	40	38,23	4,63	38,78	3,15
	20	40	45,44	11,97	45,37	11,84
	30	60	56,46	6,27	57,77	3,86
	48	80	74,33	7,63	75,69	5,69
EMULSIA 2	1	40	40,63	1,55	40,25	0,62
	10	40	38,52	3,84	38,79	3,12
	20	40	42,44	5,75	42,24	5,30
	30	50	48,92	2,20	48,89	2,27
	48	70	62,49	12,01	65,91	6,21
EMULSIA 3	1	40	40,30	0,74	38,87	2,90
	10	40	41,41	3,41	41,40	3,38
	20	50	50,07	7,53	54,71	8,61
	30	70	67,87	3,14	68,38	2,37
	48	100	94,82	5,46	95,85	4,33
EMULSIA 4	1	40	41,91	4,56	39,86	0,35
	10	40	39	2,56	39,73	0,68
	20	40	42,93	6,83	42,81	6,56
	30	50	49,58	0,85	48,41	3,28
	48	70	68,41	2,32	63,91	9,53

Urmărind reprezentările grafice 3D (Fig. 4.49 – 4.56), în special dependența numărului total de germeni (NTG) în funcție de timp (T) și de reziduul la evaporare (RE) se observă că acesta crește de la finalul celui de al doilea an de studiu, dar rămâne în parametrii optimi pe tot parcursul celui de al treilea an. Reziduul la evaporare (RE) scade în tot acest timp și se observă o ușoară scădere și a pH-ului.

Și în acest caz indicatorii de adecvță calculați pentru modelele matematice obținute arată o bună corelare între datele experimentale obținute și datele calculate pe baza ecuațiilor matematice ce descriu dependențele între parametrii (Tabelele 4.24 și 4.26).

Valorile erorilor absolute sunt cuprinse între 0,35% și 12,01% (Tabelul 4.27), iar coeficienții de corelație sunt peste 95%, ceea ce conduce la concluzia că modelele matematice obținute (Tabelele 4.23, 4.25) sunt veridice și reflectă cu acuratețe sistemul real (emulsia).

Reprezentarea grafică în format 3D a datelor experimentale obținute la dependența pH-ului funcție de timp (T) și reziduul la evaporare (RE) pentru fiecare emulsie în parte; elaborarea, testarea și verificarea autenticității modelelor matematice determinate

În Fig. 4.57, 4.58, 4.59, 4.60 s-au reprezentat dependențele amintite mai sus, iar în Tabelul 4.28 se regăsesc ecuațiile matematice, care reprezintă modelele statistice determinate prin utilizarea programului amintit pentru cele 4 emulsii.

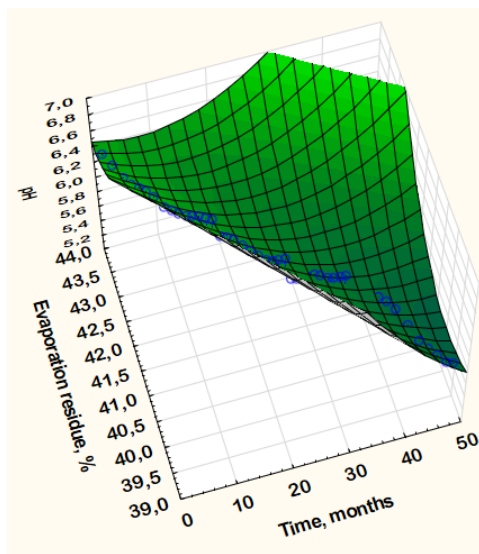


Fig. 4.57. Dependența pH funcție de T și RE pentru E1

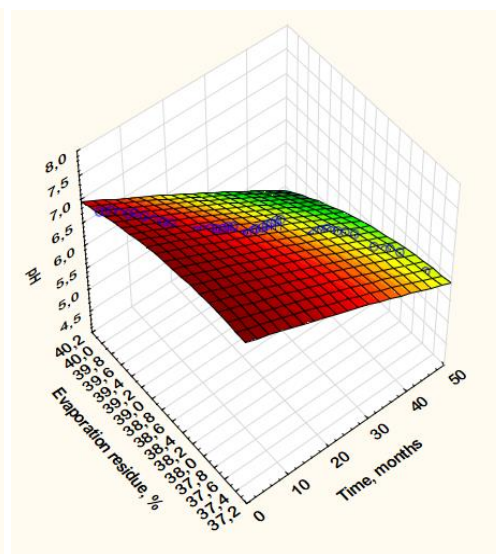


Fig. 4.58. Dependența pH funcție de T și RE pentru E2

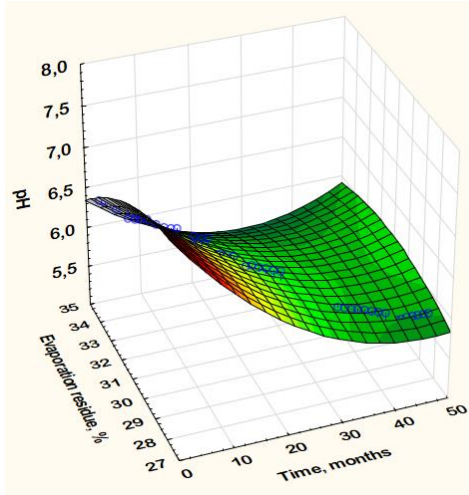


Fig. 4.59. Dependența pH funcție de T și RE pentru E3

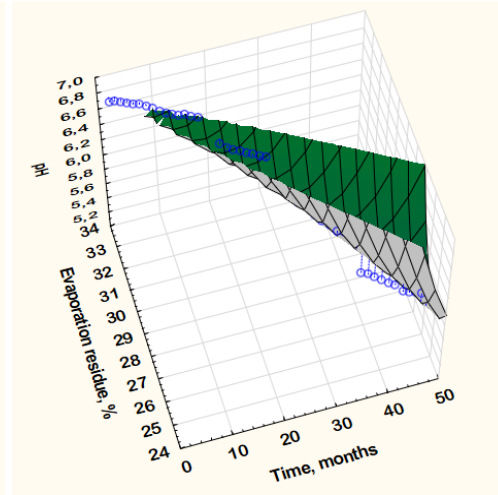


Fig. 4.60. Dependența pH funcție de T și RE pentru E

Tabelul 4.28 Ecuțiile modelelor matematice

Emulsia 1	$pH = 347.7165 - 1.3413 \cdot T - 15.4457 \cdot RE + 0.0012 \cdot T^2 + 0.03 \cdot T \cdot RE + 0.1748 \cdot RE^2$
Emulsia 2	$pH = -152.9027 + 0.155 \cdot T + 8.5343 \cdot RE - 7.9467E-5 \cdot T^2 - 0.005 \cdot T \cdot RE - 0.1134 \cdot RE^2$
Emulsia 3	$pH = -0.977 - 0.1649 \cdot T + 0.6813 \cdot RE + 0.0008 \cdot T^2 + 0.0033 \cdot T \cdot RE - 0.0135 \cdot RE^2$
Emulsia 4	$pH = 318.0388 - 3.043 \cdot T - 18.8037 \cdot RE + 0.007 \cdot T^2 + 0.0918 \cdot T \cdot RE + 0.2842 \cdot RE^2$

Testarea modelelor matematice analitico-experimentale a fost efectuată pe baza valorilor indicatorilor de adecvanță determinați: dispersia (σ^2), abaterea (deviația) standard (σ), indicatorul preciziei modelului (R^2) și coeficientul de corelare multiplă (R). (Tabel 4.29)

Tabelul 4.29 Indicatorii de adecvanță

Indicatori de adecvanță	Emulsia 1	Emulsia 2	Emulsia 3	Emulsia 4
Dispersia, σ^2	0.00304	0.01055	0.00407	0.00904
Deviația standard, σ	0.05520	0.10270	0.06382	0.09506
Indicatorul preciziei modelului, R^2	0.96377	0.94496	0.93233	0.93956
Coeficientul de corelație, R	0.98172	0.97209	0.96557	0.96931

Reprezentarea grafică în format 3D a datelor experimentale obținute la dependența pH-ului funcție de timp (T) și numărul total de germeni (NTG) pentru fiecare emulsie în parte; elaborarea, testarea și verificarea autenticității modelelor matematice determinate

În Fig. 4.61, 4.62, 4.63, 4.64 s-au reprezentat dependențele amintite mai sus, iar în Tabelul 4.30 se regăesc ecuațiile matematice, care reprezintă modelele statistice determinate prin utilizarea programului amintit pentru cele 4 emulsii.

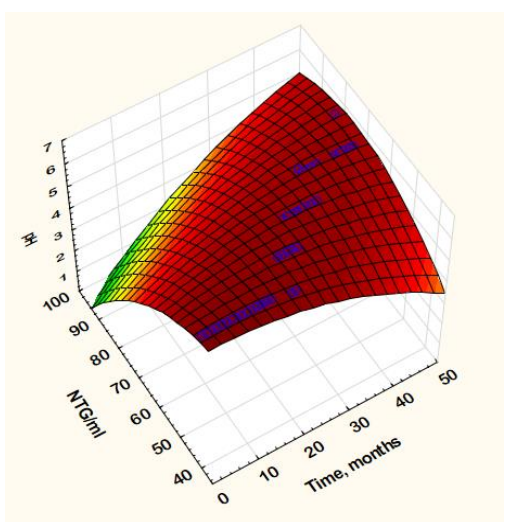


Fig. 4.61. Dependența pH funcție de T și NTG pentru E1

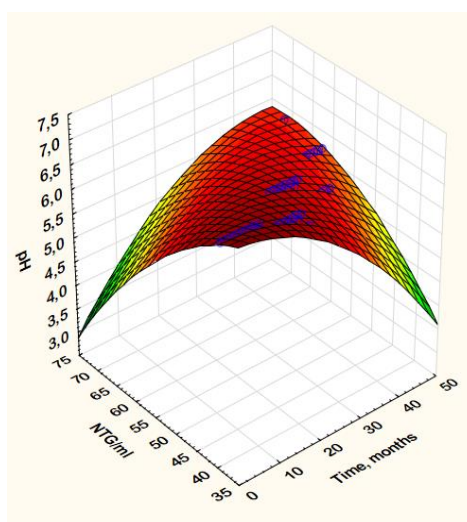


Fig. 4.62. Dependența pH funcție de T și NTG pentru E2

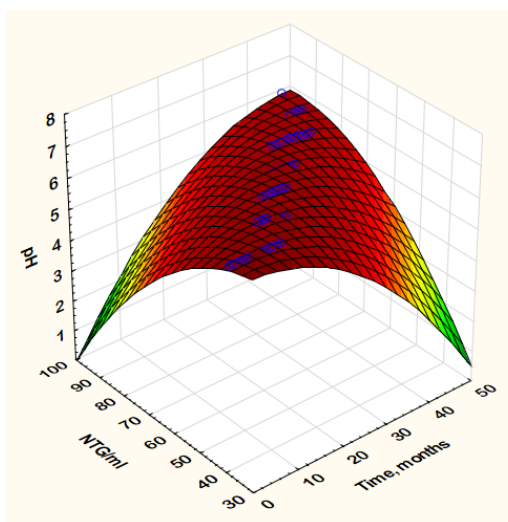


Fig. 4.63. Dependența pH funcție de T și NTG pentru E3

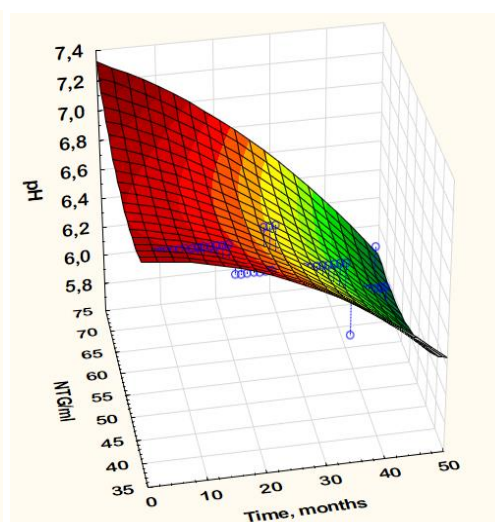


Fig. 4.64. Dependența pH funcție de T și NTG pentru E4

Tabelul 4.30 Ecuatiile modelelor matematice

Emulsia 1	$\text{pH} = 6.2524 - 0.0983 \cdot T + 0.0586 \cdot \text{NTG} - 0.0014 \cdot T^2 + 0.0029 \cdot T \cdot \text{NTG} - 0.0013 \cdot \text{NTG}^2$
Emulsia 2	$\text{pH} = 6.8415 - 0.1246 \cdot T + 0.0687 \cdot \text{NTG} - 0.0013 \cdot T^2 + 0.0033 \cdot T \cdot \text{NTG} - 0.0016 \cdot \text{NTG}^2$
Emulsia 3	$\text{pH} = 6.1796 - 0.1109 \cdot T + 0.0534 \cdot \text{NTG} - 0.0024 \cdot T^2 + 0.0035 \cdot T \cdot \text{NTG} - 0.0012 \cdot \text{NTG}^2$
Emulsia 4	$\text{pH} = 8.1387 + 0.0098 \cdot T - 0.0465 \cdot \text{NTG} - 0.0003 \cdot T^2 - 0.0003 \cdot T \cdot \text{NTG} + 0.0005 \cdot \text{NTG}^2$

Testarea modelelor matematice analitico-experimentale a fost efectuată pe baza valorilor indicatorilor de adecvanță determinați: dispersia (σ^2), abaterea (deviația) standard (σ), indicatorul preciziei modelului (R^2) și coeficientul de corelare multiplă (R). (Tabelul 4.31)

Tabelul 4.31. Indicatorii de adecvanță

Indicatori de adecvanță	Emulsia 1	Emulsia 2	Emulsia 3	Emulsia 4
Dispersia, σ^2	0.00354	0.98790	0.00475	0.94983
Deviația standard, σ	0.05953	0.09939	0.06886	0.09745
Indicatorul preciziei modelului, R^2	0.95787	0.94844	0.92124	0.93648
Coeficientul de corelație, R	0.97870	0.97388	0.95981	0.96772

Valorile erorilor absolute calculate pentru dependențele pH-ului funcție de timp T , reziduul la evaporare RE și numărul total de germeni NTG sunt prezentate în Tabelul 4.32.

Tabel 4.32 Erorile absolute ale modelelor matematice obținute la dependența pH-ului funcție de timp T , reziduul la evaporare RE și numărul total de germeni NTG

EMULSII	T , [luni]	pH citit	pH calculat în funcție de T și RE	Eroarea absolută a modelului	pH calculat în funcție de T și NTG	Eroarea absolută a modelului [%]
EMULSIA 1	1	6,50	6,53	0,46	6,53	0,46
	10	6,50	6,57	1,07	6,56	0,91
	20	6,30	6,33	0,47	6,35	0,79
	30	6,00	6,03	0,50	6,11	1,80
	48	5,80	5,69	1,93	5,81	0,17
EMULSIA 2	1	7,00	7,03	0,43	7,04	0,57
	10	7,00	6,95	0,72	6,99	0,14
	20	6,80	6,68	1,80	6,7	1,50
	30	6,50	6,30	3,17	6,35	2,36
	48	5,90	5,82	1,37	5,92	0,34
EMULSIA 3	1	6,50	6,48	0,31	6,42	1,24
	10	6,50	6,51	0,15	6,46	0,62
	20	6,30	6,28	0,32	6,2	1,61
	30	6,00	6,09	1,47	5,91	1,52
	48	5,90	5,86	0,68	5,47	7,86
EMULSIA 4	1	7,00	7,01	0,14	7,08	1,13
	10	7,00	6,95	0,72	7,03	0,43
	20	6,80	6,79	0,15	6,93	1,88
	30	6,50	6,48	0,31	6,66	2,40
	48	6,00	5,80	3,45	6,10	1,64

După cum se poate observa și în cazul dependențelor 3D (Fig. 4.56 – 4.63) ale pH-ului în funcție de timp (T), de numărul total de germeni (NTG) și de reziduul la evaporare (RE) s-au obținut modelele matematice (Tabelele 4.28 și 4.30) ale căror indicatori de adecvanță (Tabelele 4.29 și 4.31) arată o bună corelare între datele experimentale și cele calculate din ecuațiile deduse.

Tot din aceste reprezentări grafice se observă că valorile pH-ului prezintă o ușoară scădere până la finalul perioadei de studiu, lucru explicabil prin creșterea încărcării microbiene a probelor.

Erorilor absolute au valori cuprinse între 0,14% - 7,86% (Tabelul 4.32), iar coeficienții de corelație au valori peste 95% ceea ce demonstrează că și aceste modele matematice sunt veridice și reflectă comportamentul în timp al emulsiilor studiate.

Concluzii referitoare la utilizarea modelelor matematice pentru studiul emulsiilor și cremelor cosmetice

Datele experimentale obținute s-au utilizat la generarea unor reprezentări grafice în 3D și a unor ecuații matematice care reprezintă de fapt modele analitico-experimentale computaționale. Pe baza studiului efectuat s-au elaborat concluzii pertinente asupra dependențelor existente între diferiți indicatori de calitate care influențează major proprietățile emulsiilor studiate. Astfel, s-au observat următoarele:

- calitatea modelelor matematice obținute pentru cele 4 emulsii exprimată prin valorile indicatorilor de adecvanță este acceptabilă, aceștia încadrându-se în cerințele unei bune aproximări (Tabelele 4.19, 4.21, 4.24, 4.26, 4.29, 4.31); coeficientul de corelație R este mai mare de 0,95, iar erorile absolute se încadrează în interval de 0,02% și 12,01% (Tabelele 4.22, 4.27, 4.32). Această situație conduce la concluzia că modelele matematice obținute sunt adevărate și reflectă cu acuratețe comportamentul sistemelor reale, respectiv emulsiile cosmetice;
- pe baza ecuațiilor modelelor matematice analitico-experimentale obținute, prezentate în Tabelele 4.18, 4.20, 4.23, 4.25, 4.28 și 4.30 variațiile indicatorilor specifici de calitate pot fi corelate atât între ele, cât și în funcție de timp.
- din punct de vedere a eficienței studiului efectuat, trebuie relevată importanța practică a acestuia, pentru asigurarea celor mai buni indicatori de calitate fapt care permite precizarea valorilor optime ale parametrilor fizico-chimici necesari atât în tehnologia de fabricare, depozitare, cât și în perioada de utilizare după deschiderea flacoanelor puse în comerț. Astfel, în rețetele celor 4 emulsii s-au utilizat ingrediente care să asigure o interacțiune fizico-chimică cât mai redusă între componenții prezenți după amestecarea acestora.
- se poate observa faptul că o conservare a emulsiilor cu o cantitate bine determinată de metil paraben 0,8% îmbunătățește calitatea și stabilitatea acestora în timp: NTG, RE și pH s-au modificat în limitele impuse de standardele în vigoare, chiar și la emulsiile în care faza apoasă este de peste 60% (E2, E3, E4) [48];
- prin urmărirea proprietăților organoleptice ale celor patru emulsii, pe întreaga perioadă a studiului de 4 ani s-a observat că timp de aproape trei ani acestea nu au suferit modificări, astfel încât ele și-au păstrat forma omogenă, fără faze de separare, fără miros străin și fără modificarea culorii.
- *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas Aeruginosa* și ceilalți parametri microbiologici au rămas absenți pe toată perioada de testare (așa cum este prevăzut în standardele legale impuse produselor cosmetice).

➤ datorită faptului că aceste emulsii au fost ambalate în cutii din PP, iar capacul acestora s-a deschis lunar pentru analizarea fiecărui parametru studiat, trebuie acordată o atenție sporită calității ambalajului în care vor fi dozate produsele finite, respectiv cremele cosmetice. Astfel, pentru a evita deschiderea zilnică a ambalajelor de către consumatori, în vederea menținerii unei calități superioare a cremei cosmetice, se recomandă utilizarea flacoanelor tip airless din material plastic sau a flacoanelor din sticlă prevăzute cu pompițe.

Din cercetările efectuate se desprinde și o concluzie referitoare la termenul de valabilitate al emulsiilor studiate. Acestea pot avea un termen de valabilitate de valabilitate o perioadă de timp până la 3 ani, dacă sunt păstrate în condiții optime de depozitare. Această concluzie a rezultat din faptul că valorile indicatorilor de calitate studiați pentru aceste emulsii au început să crească de la finalul anului 3, iar până la finalul anului 4 să tindă către valorile maxime admise ale acestora, conform standardelor prevăzute de legislația în vigoare. Pentru siguranța produsului și a utilizării sale, producătorul poate să ofere un termen de valabilitate mai mic de 3 ani.

Metoda aplicată în cadrul lucrării care utilizează modelarea matematică este comparabilă cu metodele clasice de studiu ale emulsiilor cosmetice bazate pe determinări experimentale directe cu echipamente corespunzătoare. Aceste metode clasice nu oferă posibilitatea de a evalua calitativ și cantitativ modificările structurale ale emulsiilor, evidențiate prin forma reprezentărilor grafice ale modelelor matematice determinate și nici nu prezintă posibilitatea de a prezice schimbările fizico-chimice și microbiologice din aceste puncte de vedere.

Dezavantajul metodei propuse este că modelele matematice determinate sunt valabile doar pentru studii de caz bine definite, respectiv pentru limitări concrete ale variațiilor parametrilor luați în considerare la calcularea indicatorilor de calitate. Pentru asigurarea unei stabilități fizico-chimice și microbiologice ridicate a emulsiilor studiate au fost alese ingrediente care să asigure o interacțiune fizico-chimică între componente cât mai redusă posibil, mai ales după prepararea acestora.

Utilizarea modelelor matematice analitico-experimentale determinate poate să înlocuiască monitorizarea clasică a parametrilor caracteristici emulsiilor cosmetice, precum și să permită predicțiile pentru valorile optime ale indicatorilor de calitate, care vor asigura stabilitatea fizico-chimică și microbiologică a cremelor.

Având în vedere dezvoltarea accelerată a utilizării inteligenței artificiale, consider că tehnologiile viitoare de obținere a emulsiilor cosmetice vor fi realizate foarte curând doar pe baza unor modelele matematice computaționale prin intermediul robotizării tuturor fazelor tehnologice din procesul de fabricație al produselor cosmetice.

4.6.Studiul complet privind termenul de valabilitate de 24 de luni pentru "Crema antirid remineralizantă" fabricată în laboratorul propriu S.C. Virago Beauty S.R.L. Prelucrarea bazei de date (rezultate analize fizico-chimice) obținută în raportul livrat de laboratorul S.C. GENMAR COSMETICS S.R.L. utilizând metodele modelării matematice și prezentarea graficelor obținute, a ecuațiilor respective și a valorilor indicatorilor de adecvanță calculați

4.6.1.Studiu complet privind termenul de valabilitate de 24 de luni pentru "Crema antirid remineralizantă" fabricată în laboratorul propriu al firmei S.C. Virago Beauty S.R.L.

În vederea avizării dosarului de punere pe piață a "Cremei antirid remineralizantă" s-a apelat la serviciile de testare a stabilității în timp a acesteia la un laborator acreditat la nivel național, respectiv "Laboratorul de încercări LAFC al S.C. GENMAR COSMETICS S.R.L.". Pe baza Raportului acestui laborator, care a eliberat și un Buletin de Analiză, în conformitate cu legislația națională în vigoare, crema poate fi pusă pe piață cu termenul de valabilitate de 24 de luni.

Pentru a asigura sănătatea persoanelor care utilizează produsele cosmetice în condiții normale și în conformitate cu instrucțiunile de folosire specificate în prospectul produsului, este esențial ca acestea să fie supuse unei evaluări de siguranță pentru evitarea unor efecte nedorite asupra organismului uman.

Conform Regulamentului (CE) nr.1223/2009 companiile producătoare de cosmetice trebuie să dispună de un specialist foarte bine pregătit, care se ocupă de evaluarea siguranței produselor și de întregul proces de punere pe piață al acestora. Această persoană este numită "persoana responsabilă" care întocmește și raportul referitor la siguranța produsului cosmetic pe baza informațiilor relevante și în conformitate cu cerințele prevăzute de regulamentul mai sus menționat (acest raport este obligatoriu să facă parte din dosarul de notificare și acreditare al produsului pentru ca acesta să poată fi pus pe piață).

În continuare se prezintă câteva considerații referitoare la necesitatea întocmirii unui astfel de raport, precum și conținutul concret al celui elaborat de firma S.C. Genmar Cosmetics S.R.L. pentru "CREMA ANTIRID REMINERALIZANTĂ".

Raportul privind siguranța produsului cosmetic, conform Regulamentului (CE) nr.1223/2009 conține două părți. Prima parte (A) vizează colectarea datelor necesare pentru evaluarea siguranței produsului, în timp ce partea a doua (B) prezintă argumentația și concluziile desprinse, în urma cărora din punct de vedere a siguranței produsului cosmetic, acesta poate fi pus pe piață.

Partea A conține **informațiile** privind siguranța produsului, respectiv:

- compoziția cantitativă și calitativă a produsului cosmetic;
- caracteristicile fizico-chimice, stabilitatea și calitatea microbiologică a ingredientelor componente, cât și a produsului finit;
- puritatea substanțelor componente (dovezi ale prezenței sau absenței impurităților în substanțele utilizate);
- aspectul, caracteristicile și compoziția materialului de ambalare;
- utilizarea normală și rațional previzibilă a produselor (indicații ale producătorilor despre utilizarea corectă și specifică pe o anumită zonă din corp a produsului);
- evaluarea modului de răspuns a organului cutanat la aplicarea substanțelor componente ale produsului cosmetic;
- profilul toxicologic al substanțelor componente și atenționări legate de

efectul acestora;

- informații referitoare la efectele nedorite ce pot apărea la utilizare;
- informații suplimentare referitoare la produsul cosmetic care nu sunt incluse în cerințele Regulamentului (CE) 1223/2009, dar care se consideră a fi relevante pentru evaluarea siguranței produsului respectiv.

Partea B conține **evaluarea propriu-zisă** a siguranței produsului:

- concluzia evaluării prezentată sub forma unui document scris obligatoriu în dosarul de avizare al produsului;
- instrucțiunile de utilizare și avertismentele înscrise pe eticheta de pe produs și/sau pe ambalajul secundar (când este cazul);
- argumentația evaluatorului sub forma unui document scris referitor la studiul efectuat asupra produsului;
- semnăturile finale ale personalului calificat care a efectuat evaluarea și a celui care a întocmit dosarul de punere pe piață.

Testarea stabilității produsului din acest studiu se încadrează în prima parte a evaluării produselor cosmetice (partea A) mai sus menționată și se realizează astfel: eșantioanele cu cremele cosmetice ce urmează a fi comercializate sunt depozitate în diferite condiții de mediu, pentru o anumită perioadă de timp în vederea simulării a ceea ce se va întâmpla cu produsul pe durata ciclului său de viață. Probele sunt evaluate la intervale de timp stabilite, prin măsurarea unor indicatori de calitate fizico-chimici, specifici categoriei de produs din care acesta face parte.

Studiile de stabilitate fizico-chimică se efectuează în diverse condiții de temperatură pentru determinarea perioadei de valabilitate.

O emulsie cosmetică este considerată stabilă dacă într-o anumită perioadă de timp (numită perioadă de valabilitate) și păstrată în condiții corespunzătoare recomandate, își menține neschimbați indicatorii de calitate prevăzuți în catalogul de produse al firmei.

Stabilitatea în acest caz a fost urmărită în condițiile unei accelerări voite a procesului fizico-chimic de separare în interiorul emulsiei.

Stabilitate fizico-chimică în condiții accelerate

Pentru studiul stabilității fizico-chimice în condiții accelerate măsurarea indicatorilor de calitate s-a efectuat la următoarele valori ale parametrilor mediului ambiant: temperatura ambiantă ($23\pm 2^\circ\text{C}$), temperaturi joase ($4\pm 2^\circ\text{C}$), temperaturi ridicate ($40\pm 2^\circ\text{C}$) și umiditate ($50\pm 5\%$).

Echipamentele de măsurare și control utilizate au fost:

- termohigrometru
- aparat frigorific
- etuva termostată Termostat ESAC 50a
- pH-metru Hanna Instruments
- balanță analitică Mettler Toledo
- picnometru din sticlă.

Efectuarea măsurătorilor s-a realizat sub formă de testări. Astfel:

- s-au utilizat 4 flacoane originale ale cremei, ce conțin un volum de produs de 50 ml ("Crema antirid remineralizantă");
- prima testare s-a realizat în ziua următoare după prepararea acesteia; celelalte testări s-au efectuat în a 3-a zi, în a 7-a zi, în a 15-a zi, în a 30-a zi, în a 60-a zi și în a 90-a zi.

- ambalajele originale s-au menținut timp de 90 de zile atât în aparatul frigorific la $4\pm 2^{\circ}\text{C}$, cât și în etuvă la $40\pm 2^{\circ}\text{C}$.
- la intervale de timp stabilite, probele sunt examinate din punct de vedere organoleptic și fizico-chimic. Proba se consideră stabilă dacă valorile determinărilor indicatorilor de calitate rămân constante pe perioada testării.

Compatibilitatea cu ambalajul

Ambalajele pot afecta în mod direct stabilitatea produsului finit din cauza interacțiunilor care pot apărea între produs, ambalaj și mediul extern. Ingredientele produsului pot fi absorbite de materialul pereților recipientului sau pot reacționa chimic cu acesta.

În plus, există posibilitatea ca recipientele să nu protejeze complet produsele de efectele negative ale oxigenului atmosferic și/sau ale vaporilor de apă sau ale constituenților ingredientelor volatile care se pot evapora.

Produsul Virago Beauty testat este ambalat în flacoane airless din polipropilenă, ceea ce asigură o etanșeitate superioară.

Parametrii măsurați și limitele de admisibilitate

În Tabelul 4.33 se regăsesc parametrii măsurați și limitele de admisibilitate ale acestora conform normelor legislative în vigoare.

Tabelul 4.33 Limitele de admisibilitate ale parametrilor măsurați pentru testarea stabilității produsului "Crema antirid remineralizantă"

Caracteristici fizico-chimice	Condiții de admisibilitate
Aspect	emulsie omogenă
Culoare	crem
Miros	plăcut parfumat
pH	5,00-7,00
Densitate relativă	$0,9300\pm 0,02$
Pierdere de masă, %	65 ± 5
Stabilitate la termostatare, min. 8 ore la 4°C și 40°C	stabil, nu se separă în faze

Metode de măsurare pentru parametrii caracteristici

Metodele de măsurare pentru parametrii menționați mai sus sunt precizate în cele ce urmează:

- verificarea aspectului, culorii, mirosului s-a efectuat organoleptic, conform FRX, cap. IX.B;
- verificarea pH-ului s-a realizat potențiomtric, direct pe produs, conform Farmacopeei Europene Ed.7;
- densitatea relativă s-a determinat cu picnometrul conform Farmacopeei Europene Ed.7;
- stabilitatea la termostatare, minim 8 ore la 4°C și 40°C s-a efectuat conform FRX și PS-02-Ed4-R0.

Toate măsurătorile parametrilor fizico-chimici s-au efectuat în Laboratorul de încercări LAFC al S.C. GENMAR COSMETICS S.R.L., conform metodelor de încercare

acreditate de către Asociația de Acreditare din România – RENAR și a metodelor validate intern (Procedură de sistem – Procesul de Cercetare (proiectare-dezvoltare)-PS-02) ce au la bază Farmacopeea Română Ediția X, Farmacopeea Europeană Ediția 7; standarde naționale și internaționale în vigoare, precum și unele referințe de specialitate: The European cosmetic Toiletry and Perfumery Association Colipa: Guidelines on stability testing of cosmetic products, martie 2004; Regulamentul (CE) Nr. 1223/2009 al Parlamentului European și al Consiliului din 30 noiembrie 2009 privind produsele cosmetice; Estrin, Norman F. and Akerson, James M., Cosmetic regulation in a Competitive Environment, Chapter 15: "Stability Testing of Cosmetic Products" by Philip E. Minor; International Federation of Societies of Cosmetics Chemists, IFSCC Monograph, Number 2: The fundamentals of stability testing, Michele prerss, 1992 (<http://www.ifsc.org/pubs.htm>); Idson, B., Stability testing of Emulsions, Drug & Cosmetic Industry, Part I, Jan.1993; Part II, Feb.1993; Cannell, John S., Fundamentals of Stability testing, International Journal of Cosmetic Science 7, 291-303, 1985; Riger M.M., Stability testing of Macroemulsions, Cosmetics & Toiletries, 106, 60-69, May 1991; Particle Science, Drug developments services, Emulsion Stability and testing, Technical Brief 2011, volume 2; Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products Intended for Consumers (SCCNFP) Notes of Guidance for the testing of cosmetic ingredients and their safety evaluation, 5th Revision, 20 October 2003; The SCCS Notes of Guidance for the testing of Cosmetic Ingredients and their safety evaluation 9th Revision, 4-3.3 Stability and physical and chemical characteristics of the finished cosmetic product.

Concluzii asupra rezultatelor obținute în Laboratorul de încercări LAFC al S.C. GENMAR COSMETICS S.R.L

- **Compoziția cremei studiate "Crema antirid remineralizantă" este înscrisă pe etichetă** și este următoarea: aqua/water, coco-caprylate/caprates, cetearyl olivate, sorbitan olivate, vitis vinifera seed oil, helianthus annuus seed oil, glycine soja oil, olea europaea fruit oil, butyrospermum parkii butter, theobroma cacao seed butter, glycerin, saccharomyces/zinc ferment, saccharomyces/ copper ferment, saccharomyces/ magnesium ferment, saccharomyces/ iron ferment, saccharomyces/ silicon ferment, lactobacillus ferment lysate & camellia sinensis leaf extract & punica granatum extract & caffeine, vegetable collagen, cetearyl alcohol, imperata cylindrica root extract, sodium hyaluronate, benzyl alcohol, chlorphenesin, parfum/fragrance, sodium benzoate.

- **Examenul organoleptic** – crema testată, conform metodologiei și procedurilor analitice de măsurare prezentate, și-a păstrat aspectul, mirosul și culoarea pe toată perioada testării.

- **Pierdere de masă, %** – pe întreaga perioadă a testării a scăzut cu 0,93% la 40±2°C și cu 1,5% la 4±2°C. Aceasta s-a menținut în intervalul stabilit de 65±5%, prevăzut în standardul propriu de firmă.

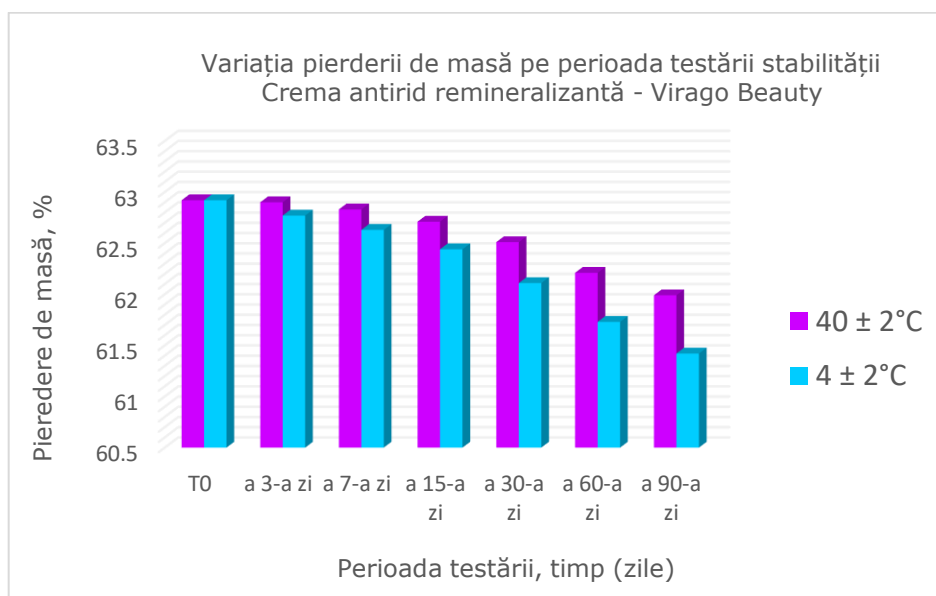
În cele ce urmează se prezintă rezultatele obținute la măsurarea parametrilor luați în discuție la Laboratorul S.C. Genmar Cosmetics S.R.L.

În Tabelul 4.34 se regăsesc valorile pierderii de masă obținute la temperaturile de 40±2°C și 4±2°C.

Tabelul 4.34 Valorile pierderii de masă obținute la $40\pm 2^\circ\text{C}$ și $4\pm 2^\circ\text{C}$

	Pierdere de masă, %						
	T ₀ 23±2°C	a 3-a zi	a 7-a zi	a 15-a zi	a 30-a zi	a 60-a zi	a 90-a zi
40±2°C	62,92	62,90 ±1,54	62,83 ±1,54	62,71 ±1,54	62,51 ±1,53	62,21 ±1,52	61,99 ±1,52
4±2°C	±1,47	62,77 ±1,54	62,63 ±1,53	62,44 ±1,53	62,11 ±1,52	61,73 ±1,51	61,42 ±1,50

În Fig. 4.65 sunt reprezentate comparativ variațiile pierderilor de masă la temperaturile de $40\pm 2^\circ\text{C}$ și $4\pm 2^\circ\text{C}$.

Fig. 4.65. Variațiile pierderilor de masă la $40\pm 2^\circ\text{C}$ și $4\pm 2^\circ\text{C}$

➤ **pH, unități de pH** – în perioada de testare a scăzut pH-ul cu 0,46 unități de pH la $40\pm 2^\circ\text{C}$ și cu 0,52 unități de pH la $4\pm 2^\circ\text{C}$; pH-ul s-a menținut în intervalul stabilit inițial (5,00-7,00).

În Tabelul 4.35 se regăsesc valorile pH-ului măsurate la $40\pm 2^\circ\text{C}$ și la $4\pm 2^\circ\text{C}$.

Tabel 4.35 Valorile pH-ului măsurate la $40\pm 2^\circ\text{C}$ și la $4\pm 2^\circ\text{C}$.

	pH, unități de pH						
	T ₀ 23±2°C	a 3-a zi	a 7-a zi	a 15-a zi	a 30-a zi	a 60-a zi	a 90-a zi
40±2°C	6,11	6,08 ±0,08	6,02 ±0,08	5,92 ±0,08	5,86 ±0,08	5,73 ±0,07	5,65 ±0,07
4±2°C	±0,08	6,05 ±0,08	5,98 ±0,08	5,81 ±0,08	5,73 ±0,07	5,64 ±0,07	5,59 ±0,07

În Fig. 4.66 sunt reprezentate comparativ variațiile de pH la $40\pm 2^\circ\text{C}$ și la $4\pm 2^\circ\text{C}$.

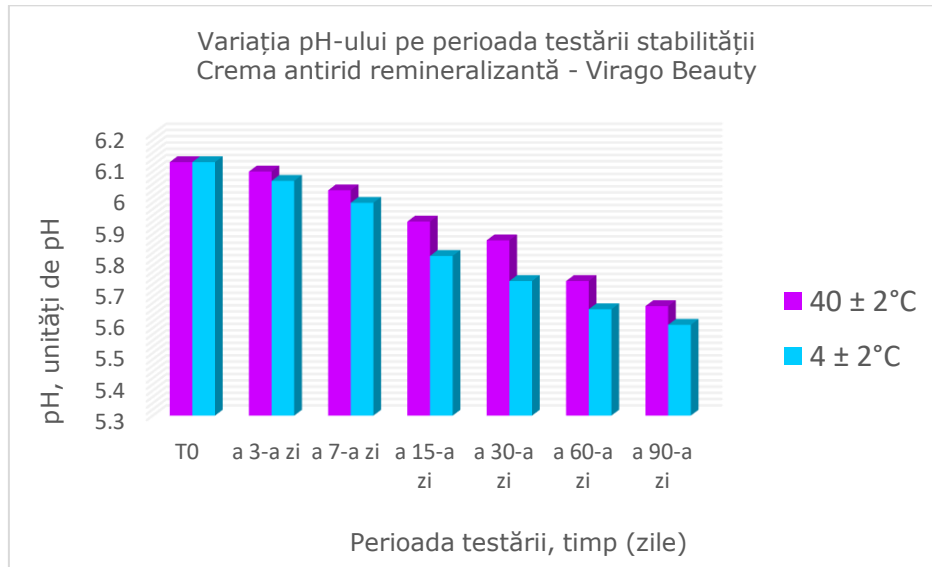


Fig. 4.66. Variațiile pH-ului la temperaturile de $40\pm 2^\circ\text{C}$ și $4\pm 2^\circ\text{C}$

➤ **Densitatea relativă** – acest parametru a scăzut în perioada testării cu 0,0081 la $40\pm 2^\circ\text{C}$ și cu 0,0129 la $4\pm 2^\circ\text{C}$, dar s-a menținut în domeniul valoric prevăzut în condițiile standardului valabil.

În Tabelul 4.36 se regăsesc valorile densității relative măsurate la $40\pm 2^\circ\text{C}$ și la $4\pm 2^\circ\text{C}$.

Tabel 4.36 Valorile densității relative măsurate la $40\pm 2^\circ\text{C}$ și la $4\pm 2^\circ\text{C}$

	Densitate relativă						
	T ₀ 23±2°C	a 3-a zi	a 7-a zi	a 15-a zi	a 30-a zi	a 60-a zi	a 90-a zi
40±2°C	0,9267	0,9260	0,9251	0,9237	0,9211	0,9193	0,9186
4±2°C		0,9255	0,9248	0,9222	0,9196	0,9163	0,9138

În Fig. 4.67 sunt reprezentate comparativ variațiile densității relative la $40\pm 2^\circ\text{C}$ și la $4\pm 2^\circ\text{C}$.

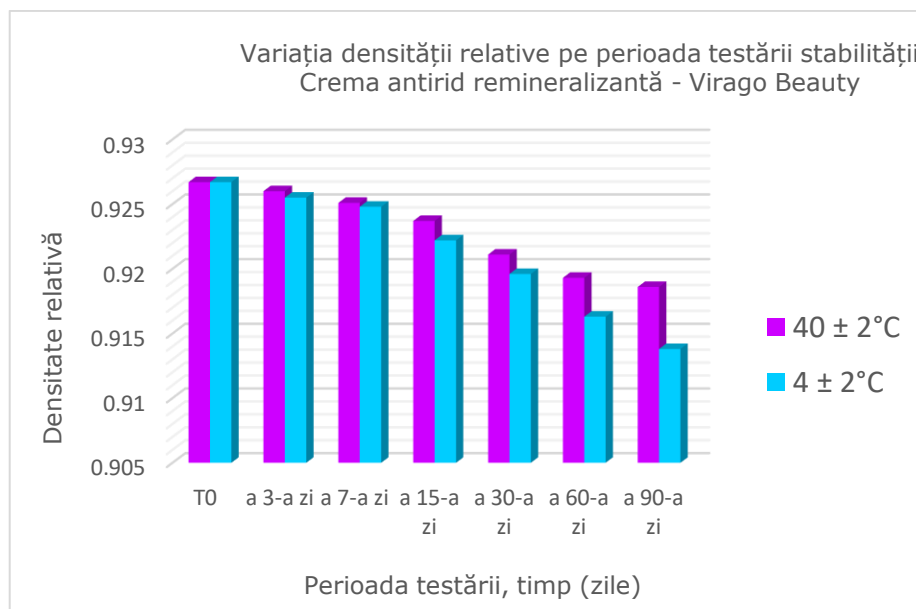


Fig. 4.67. Variațiile densității relative la $40\pm 2^\circ\text{C}$ și $4\pm 2^\circ\text{C}$

Concluzii

Toate valorile indicatorilor de calitate fizico-chimici obținute s-au încadrat în condițiile de admisibilitate prevăzute de legislația națională de conformitate a produsele cosmetice.

Referitor la materialul din care este confecționat ambalajul (polipropilenă) se poate afirma că acesta nu a influențat fizico-chimic comportarea cremei analizate.

Rezultatele obținute confirmă că produsul "Crema antirid remineralizantă", testat din punct de vedere al stabilității parametrilor fizico-chimici, conform metodologiei descrise, a fost stabil pe întreaga perioadă de testare, în ambalajul original.

Conform studiului efectuat (anexa 2) se admite un termen de valabilitate de 24 de luni pentru "Crema antirid remineralizantă", lot 01/2022, fabricat în 07/2022, cu cerința obligatorie de a fi respectate condițiile de depozitare. Aceste condiții se impun atât la producător, cât și la punerea pe piață a acestuia (în farmacii, magazine de profil unde se comercializează și la consumatorul final). Condițiile menționate se referă la păstrarea produsului în ambalajele originale, care nu permit pătrunderea luminii și a aerului, în încăperi curate și uscate, la temperaturi cuprinse între $5-25^\circ\text{C}$.

Recomandările menționate mai sus trebuie inscripționate inclusiv pe ambalajul interior (primar) și cel exterior (secundar) al produsului, conform normelor legislative în vigoare.

4.6.2. Prelucrarea bazei de date (rezultate analize fizico-chimice) obținută în raportul livrat de laboratorul S.C. GENMAR COSMETICS S.R.L. utilizând metodele modelării matematice și prezentarea graficelor obținute, a ecuațiilor respective și a valorilor indicatorilor de adecvanță calculați

Pentru a extinde utilitatea datelor experimentale efectuate în cadrul Laboratorului de încercări LAFC al S.C. Genmar Cosmetics S.R.L. și a obține o serie de informații suplimentare asupra comportării "Cremei antirid remineralizante" am prelucrat datele comunicate de acesta în "Raportul de studiu analitic privind testarea stabilității fizico-chimice CREMĂ ANTIRID REMINERALIZANTĂ – lot 01/2022" utilizând tehnica de modelare matematică experimental-computațională. Concret pentru prelucrarea datelor s-a utilizat programul Microsoft Excel cu ajutorul căruia s-au elaborat modelele matematice sub formă de ecuații de gradul 2 [155].

Astfel, s-au calculat ecuațiile modelelor matematice care reprezintă variația pierderilor de masă, a pH-ului și a densității în funcție de timp la temperaturile de lucru de $40\pm 2^\circ\text{C}$ și $4\pm 2^\circ\text{C}$ pentru proba trimisă spre avizare.

Cu programul utilizat au fost calculați și indicatorii de adecvanță ai modelelor determinate, obținându-se valori acceptabile pentru aceștia. Acest lucru indică faptul că modelele determinate reflectă cu precizie bună comportarea cremei reale în timpul testărilor efectuate.

În Fig. 4.68, 4.69, 4.70 sunt reprezentate variațiile pierderilor de masă, a pH-ului, a densității relative în funcție de timp și ecuațiile modelelor matematice calculate, precum și valorile indicatorului de precizie R^2 .

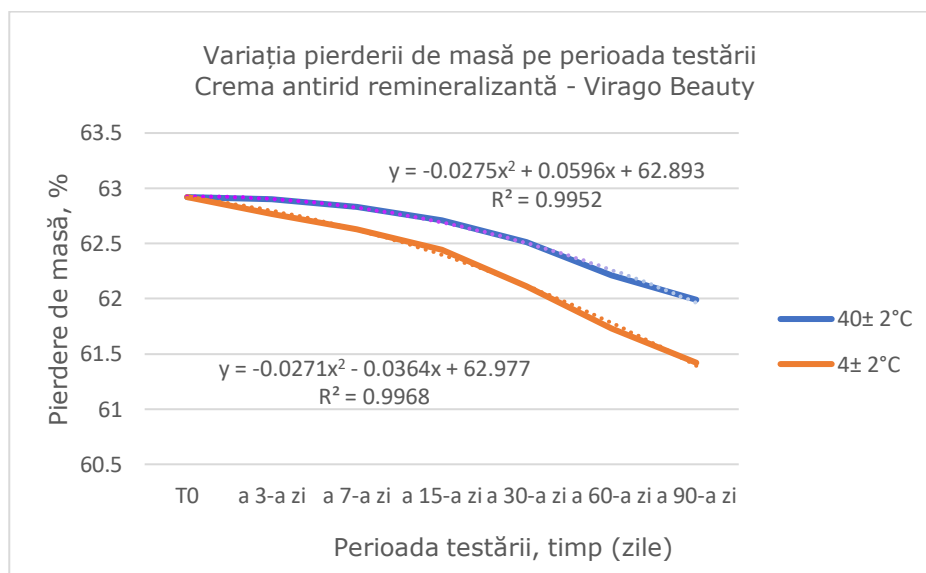


Fig. 4.68. Variațiile pierderii de masă în timp, ecuațiile modelelor matematice calculate și valorile indicatorului de precizie R^2 la $40\pm 2^\circ\text{C}$ și $4\pm 2^\circ\text{C}$

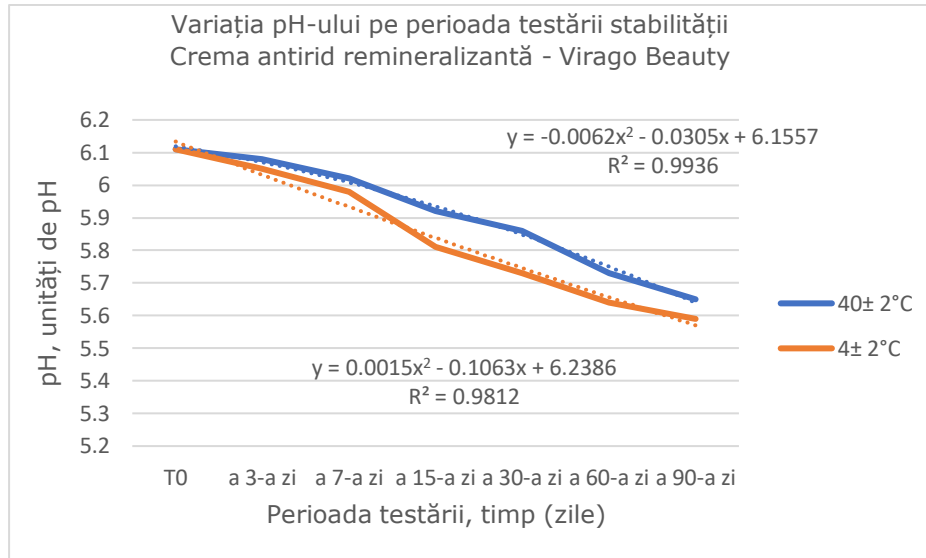


Fig. 4.69. Variațiile pH-ului în timp, ecuațiile modelelor matematice calculate și valorile indicatorului de precizie R² la 40±2°C și 4±2°C

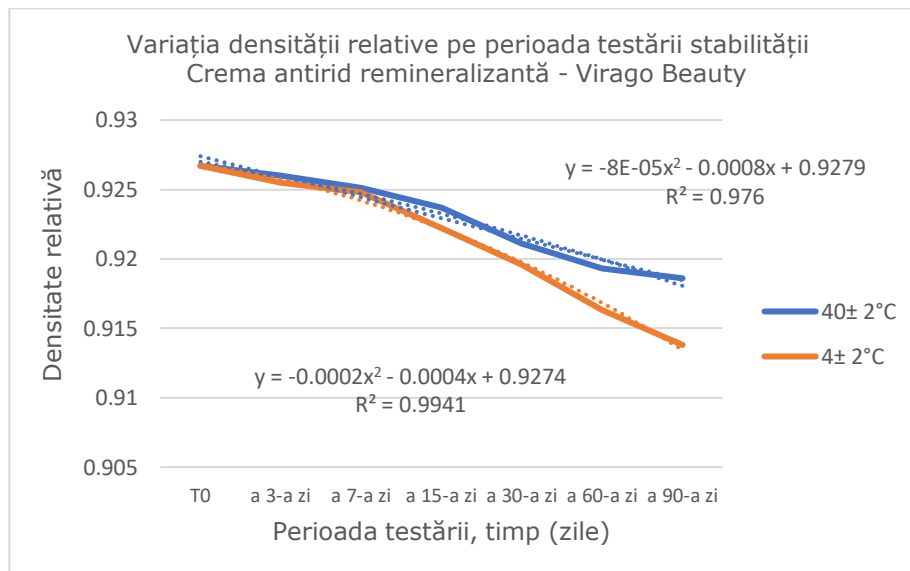


Fig. 4.70. Variațiile densității relative în timp, ecuațiile modelelor matematice calculate și valorile indicatorului de precizie R² la 40±2°C și 4±2°C

În Tabelul 4.37 se regăsesc ecuațiile modelelor matematice obținute și indicatorii de adecvanță calculați.

Tabelul 4.37 Ecuațiile modelelor matematice obținute și indicatorii de adecvanță calculați

Indicatori de calitate fizico-chimici	Ecuațiile modelelor matematice	Indicatorul preciziei modelului, R ²	Coefficientul de corelație, R
Pierdere de masă, % la 40±2°C	$PM_{40} = 62,893 - 0,0275 \cdot T^2 + 0,0596 \cdot T$	0,9952	0,9976
Pierdere de masă, % la 4±2°C	$PM_4 = 62,977 - 0,0271 \cdot T^2 - 0,0364 \cdot T$	0,9968	0,9984
pH-ul la 40±2°C	$pH_{40} = 6,1557 - 0,0062 \cdot T^2 - 0,0305 \cdot T$	0,9936	0,9968
pH-ul la 4±2°C	$pH_4 = 6,2386 - 0,0015 \cdot T^2 - 0,1063 \cdot T$	0,9812	0,9905
Densitate relativă la 40±2°C	$d_{40} = 0,9279 - 8E^{-05} \cdot T^2 - 0,0008 \cdot T$	0,9760	0,9880
Densitate relativă la 4±2°C	$d_4 = 0,9274 - 0,0002 \cdot T^2 - 0,0004 \cdot T$	0,9941	0,9970

CONCLUZII

Indicatorii de adecvanță ai modelelor matematice determinate se încadrează în valorile unei bune aproximări, ceea ce se poate remarca chiar la coeficientul de corelație R, care are valori foarte apropiate de 1.

Rezultatele obținute conduc la concluzia că modelele matematice deduse în acest studiu sunt veridice și redau cu acuratețe comportamentul sistemului real, respectiv "Crema antirid remineralizantă".

Pe baza concluziilor enumerate în urma realizării acestor reprezentări grafice și a determinărilor ecuațiilor modelelor matematice reprezentative pentru crema studiată, se pot face unele recomandări către laboratoarele de specialitate care se ocupă de testarea și avizarea produselor cosmetice, în special a cremelor sub formă de emulsii, preparate după rețetele produselor ce urmează a fi puse pe piață.

Ca atare, aceste laboratoare pot utiliza metoda prezentată, adaptată la produsele ce urmează a fi testate și avizate, obținând valorile indicatorilor de calitate doriți din reprezentările grafice și din ecuațiile ce reprezintă modelele matematice calculate, fără a fi necesare efectuarea tuturor măsurărilor parametrilor ce caracterizează crema supusă avizării. În acest fel se pot face economii la costul analizelor necesare pentru acreditarea unui produs (scăderea duratei aferentă unei metode de analiză, economie de reactivi, micșorarea duratei de elaborare a Raportului final către clienții laboratorului, respectiv către producătorii de cosmetice).

5. ETAPELE LANSĂRII PE PIAȚĂ A PRODUSELOR COSMETICE

Este obligatoriu ca fiecare produs cosmetic ce urmează a fi pus pe piață să fie autorizat conform legislației în vigoare, conform prevederilor **Regulamentului (CE) nr.1223/2009 al Parlamentului European și al Consiliului din 30.11.2009**. Acest regulament este transpus și integrat în legislația din România privind producția și avizarea produselor cosmetice.

Etapele autorizării și punerii pe piață a produselor cosmetice sunt prezentate în cele ce urmează:

1. **Stabilirea tipului de produs dorit**
2. **Studii referitoare la materiile prime, ingredientele active, aditivi, agenți de parfumare, agenți de conservare, etc, care să conducă la îndeplinirea scopului propus pentru un anumit produs**
3. **Întocmirea și realizarea unei rețete inițiale**
4. **Dacă produsul obținut conform rețetei este stabil din punct de vedere fizico-chimic, se trece la următoarea etapă, în caz contrar se reface rețeta**
5. **Testarea eficacității produsului**
6. **Testarea dermatologică a produsului**
7. **Testarea din punct de vedere fizico-chimic, microbiologic și al stabilității acestuia în laboratoare specializate sau în laboratorul propriu al firmei producătoare (dacă firma deține unul)**
8. **Întocmirea dosarului referitor la siguranța produsului cosmetic**
9. **Notificarea produsului conform procedurii CPNP (Cosmetic Products Notification Portal) și a Regulamentului (CE) nr.1223/2009 al Parlamentului European și al Consiliului din 30.11.2009**

Menționez că toate produsele fabricate de către subsemnata, în cadrul laboratorului propriu "S.C. VIRAGO BEAUTY S.R.L." au parcurs cele 9 etape prezentate mai sus, în vederea avizării și lansării acestora pe piață. Produsele marca Virago Beauty se regăsesc pe site-ul www.viragobeauty.com și sunt următoarele:

1. **Cremă pentru hidratare intensivă**
2. **Cremă antirid remineralizantă**
3. **Cremă calmantă pentru ten sensibil**
4. **Cremă contur ochi – anticearcăn și fermitate**
5. **Cremă nutritivă cu minerale pentru mâini**
6. **Cremă SPF 50+ - protecție împotriva razelor UVA & UVB, PA++++**
7. **Emulsie pentru curățare și demachiere**
8. **Cremă antiacnee**
9. **Apă micelară pentru tenul acneic/gras**
10. **Ser antiacnee**
11. **Ser anti-aging**
12. **Ser hidratant și remineralizant**
13. **Family body oil**

6. CONCLUZII GENERALE

Studiile efectuate în cadrul lucrării se referă la cercetări teoretice și experimentale asupra produselor cosmetice utilizate în diferite scopuri. În general produsele cosmetice sunt folosite pentru menținerea frumuseții corpului uman, în special a epidermei.

În literatura de specialitate sunt prezentate foarte multe materiale care se referă la proprietățile produselor cosmetice, la tehnologiile de fabricație, precum și la parametrii care reprezintă indicatorii de calitate ce trebuie asigurați, în concordanță cu legislația în vigoare națională și internațională.

Creșterea la nivel mondial a frecvenței problemelor dermatologice din diferite motive, atât la copii, cât și la persoanele adulte au determinat diversificarea și dezvoltarea producțiilor de cosmetice, care pot ameliora sau vindeca anumite boli ale pielii, îmbunătățind astfel sănătatea oamenilor.

Cerectările teoretice, rezultatele experimentale obținute și prelucrarea acestora în cadrul lucrării au evidențiat următoarele aspecte:

- **Utilizarea tehnicilor de modelare matematică în vederea îmbunătățirii indicatorilor de calitate și microbiologici este benefică pentru studiul mai aprofundat al proceselor fizico-chimice ce au loc în timpul fabricării, păstrării și întrebuințării cremelor cosmetice;**

- **Abordarea sistemică a problemelor legate de menținerea stabilității cremelor cosmetice utilizând modelarea matematică și simularea numerică aduce îmbunătățiri importante în studiul, tehnologia și punerea pe piață a acestora;**

- **Prin utilizarea principiilor Teoriei Sistemelor se beneficiază cu succes de avantajele științifice, aplicative și economice în tehnicile de fabricație, alegerea materiilor prime și a cantităților necesare, deci economii financiare la prețul produsului finit, lucru foarte important în concurența produselor cosmetice de pe piața națională și internațională.**

- **Lucrarea elaborată are un caracter interdisciplinar, având la bază atât principiile teoretice ale cosmetologiei, ale ingineriei chimice și nu în ultimul rând ale Teoriei Sistemelor. Concomitent, ea se mai bazează și pe alte domenii, cum ar fi: chimia organică, chimia-fizică, microbiologia, matematica, statistica, informatica, farmacia, inginerie medicală, inteligență artificială, etc. În ceea ce privește partea experimentală, se poate afirma că s-au utilizat mijloace de cercetare generale și specifice folosite la studiul proceselor fizico-chimice ce au loc la caracterizarea, fabricarea și utilizarea cremelor cosmetice.**

- **Baza de date experimentale obținută a fost prelucrată cu programe și softuri adecvate, obținând modele matematice cu o precizie bună și foarte bună, care au permis identificarea celor mai optime condiții de fabricare și valorile cele mai avantajoase pentru indicatorii de calitate ai cremelor cosmetice.**

- **În finalul lucrării este prezentată documentația necesară pentru**

obținerea avizelor la punerea pe piață a unui produs preparat pe baza unei rețete proprii de către subsemnata, în laboratorul firmei S.C. Virago Beauty S.R.L., în conformitate cu legislația în vigoare.

La fabricarea produsului am luat în considerare concluziile desprinse din toate studiile efectuate și am aplicat soluțiile obținute pentru a îmbunătăți calitatea acestei creme.

- **Studiile efectuate în această lucrare sunt contribuții personale aduse cercetărilor din domeniul cremelor cosmetice, utilizând atât tehnici moderne de modelare matematică, cât și metodele clasice de cercetare.**

Luând în considerare aspectele prezentate, am convingerea că obiectivele generale propuse ale lucrării au fost în totalitate atinse și rezolvate după cum urmează:

- 1. Întocmirea unei documentări cu date bibliografice concise referitoare la stadiul actual al cunoașterii în domeniul produselor cosmetice. Astfel, se vor prezenta: noțiuni generale referitoare la emulsii și creme cosmetice, calitățile și proprietățile acestora, materiile prime și tehnologiile de fabricație, domeniile de utilizare și beneficiile folosirii lor, indicatorii de calitate principali și obligatorii pentru punerea pe piață a produselor, în concordanță cu legislația națională și internațională aflată în vigoare.**

Acest obiectiv s-a realizat prin studierea unui mare număr de referințe bibliografice, respectiv cărți, lucrări științifice apărute în țară și în străinătate, site-uri de specialitate, care se referă la tema tezei de doctorat.

- 2. Sinteza principalelor norme și standarde referitoare la emulsiile și cremele cosmetice prevăzute de legislația națională și internațională privind fabricarea, autorizarea și comercializarea, precum și metodele de control obligatorii ale acestora.**

Pentru atingerea și îndeplinirea acestui obiectiv s-au studiat un număr mare de standarde naționale și internaționale, precum și legislația UE în vigoare referitoare la condițiile de fabricare, avizare și de control a produselor cosmetice.

- 3. Documentarea bibliografică referitoare la utilizarea Teoriei Sistemelor în studiile și cercetările efectuate în cadrul tezei, la tehnicile de modelare matematică, simulare numerică și la metodele statistico-computaționale de prelucrare a datelor experimentale.**

Acest obiectiv a fost realizat prin prezentarea noțiunilor generale legate de Teoria Sistemelor, Modelarea matematică, Simularea numerică și a interdependențelor existente între acestea. În lucrare sunt prezentate tendințele actuale în abordarea teoriei modelării ca modalitate modernă de realizare a cunoașterii prin definirea conceptelor de sistem, model matematic, tehnici de modelare, indicatorii de adecvanță, etc. A fost evidențiat rolul simulării în prezentarea comportării sistemelor reale în comparație cu modelul considerat.

Un accent deosebit a fost pus pe modelarea statistico-experimental-computațională bazată exclusiv pe corelarea datelor experimentale cu studierea și aplicarea funcțiilor de regresie. În lucrare s-au determinat modele experimentale care

exprimă într-o formă matematică simplă dependențele existente atât între valorile indicatorilor de calitate, cât și între aceștia și alți parametri ce intervin în procesele complexe fizico-chimice ce au loc în timpul preparării produselor cosmetice.

4. Prezentarea direcțiilor de cercetare abordate în lucrare, a studiilor aferente acestora, precum și a metodelor de obținere a datelor experimentale

Obiectivul este realizat integral. Astfel, în continuare se prezintă în rezumat descrierea cercetărilor efectuate în cadrul studiilor experimentale.

4.1. Determinarea stabilității cremelor cosmetice în vederea previziunilor referitoare la termenul lor optim de valabilitate

Cremele (emulsiile) cosmetice pot prezenta instabilitate din momentul fabricării până la punerea directă pe piață. În această durată de timp produsele sunt depozitate în incinte special amenajate cu monitorizarea parametrilor mediului ambiant (temperatură, umiditate, presiune, lipsă de toxicitate, etc.), deoarece pot să apară modificări chimice ale componentelor, pot să apară o serie de microorganisme sau modificări fizice, mecanice și/sau organoleptice. Primele două cauze ale instabilității sunt inacceptabile. Stabilitatea chimică și microbiologică pe termen lung nu poate fi prestabilită, de aceea specialistul preparator trebuie să țină cont de documentația tehnică a ingredientelor utilizate, astfel încât acestea să nu reacționeze între ele după amestecare.

Aceleași probleme referitoare la stabilitate apar și după ce produsul este pus pe piață, dar de data aceasta cei care trebuie să urmărească condițiile de depozitare sunt vânzătorii și consumatorii.

În cadrul acestui studiu s-a urmărit variația în timp a parametrilor fizico-chimici și microbiologici care influențează stabilitatea unor emulsii cosmetice cu scopul de a calcula durata de viață, respectiv termenul de valabilitate al acestora.

Concret, în cadrul determinărilor experimentale s-au supus analizelor fizico-chimice și microbiologice următoarele produse: crema hidratantă 1, crema hidratantă 2, lapte de corp 1 și lapte de corp 2. Aceste produse au fost preparate după rețete alese în funcție de domeniul de utilizare (hidratare și îngrijire ten și corp).

Determinările experimentale s-au realizat sub forma unui set de analize pentru fiecare cremă în parte. Parametrii măsurați au fost: reziduul prin evaporare (RE) și pH-ul (mărimi fizico-chimice), numărul total de germeni (NTG), bacterii coliforme (BC), *Pseudomonas Aeruginosa* și *Staphylococcus Aureus* (din punct de vedere microbiologic). Măsurătorile amintite s-au desfășurat într-o perioadă de 4 ani [100].

4.2. Studii de stabilitate a cremelor cosmetice în funcție de variațiile de temperatură ale mediului, utilizând tehnica de modelare matematică

Factorii care pot influența stabilitatea chimică și microbiologică a cremelor cosmetice sunt: temperatura, omogenizarea, cantitatea de emulgator folosită, agenții chimici, inversarea fazelor și condițiile de depozitare.

În studiul prezentat în continuare s-au urmărit variațiile în timp a parametrilor fizico-chimici și microbiologici a unui număr de 10 emulsii cosmetice, în condiții

normale, comparativ cu comportarea în condiții de stres, la temperatura de -15°C . Conform standardelor în vigoare cremele cosmetice se depozitează în încăperi în care sunt monitorizate temperatura și umiditatea. Acești doi parametri trebuie să se încadreze în următoarele limite: temperatura între $15 - 25^{\circ}\text{C}$ și umiditatea între $55 - 65\%$ [142].

În cadrul determinărilor experimentale s-a preparat și utilizat 1 kg de cremă hidratantă cu următoarea compoziție: alcool cetilic, alcool cetilstearyl, stearină, cetaceum, vaselina, ulei de parafină, unt de cacao, glicerină, lauril sulfat de sodiu, para-hidroxibenzoat de metil, parfum și principii active. Crema a fost dozată în cantități egale de 50 g, în 20 cutii confecționate din material plastic prevăzute cu capac.

Din cele 20 de cutii, 10 au fost depozitate într-o incintă cu monitorizare continuă a temperaturii și umidității pentru condiții normale, iar celelalte 10 au fost depozitate în condiții de stres într-o incintă la temperatura de -15°C .

Determinările experimentale au vizat monitorizarea parametrilor fizico-chimici (pierderea prin evaporare PE, pH) și a celor microbiologici (NTG, BC, Pseudomonas Aeruginosa și Staphylococcus Aureus) în condiții normale standardizate de temperatură și umiditate ($t=25^{\circ}\text{C}$, $U=60\%$), respectiv în condiții de stres ($t=-15^{\circ}\text{C}$).

În cadrul studiului s-au urmărit două etape experimentale în paralel. Astfel s-au efectuat măsurători timp de 12 luni asupra cutiilor aflate în incinta cu condiții normale standardizate de temperatură și umiditate, respectiv timp de 10 zile asupra celor 10 cutii aflate în incinta cu condiții de stres.

În prima etapă, în fiecare lună s-a verificat, prin măsurare, pierderea prin evaporare PE a celor 10 creme, rezultatele fiind prezentate în 4.7. După cele 12 luni cremele au fost analizate și din punct de vedere microbiologic (numărul total de germeni – NTG, bacterii coliforme –BC, Pseudomonas Aeruginosa și Staphylococcus Aureus), iar rezultatele sunt prezentate în Tabelul 4.8.

În cea de a doua etapă, la cele 10 creme care au fost depozitate la -15°C timp de 10 zile s-a măsurat zilnic pierderea prin evaporare (PE), iar rezultatele sunt prezentate în Tabelul 4.9. Totodată probele au fost analizate și din punct de vedere microbiologic, iar rezultatele sunt trecute în Tabelul 4.10 [142].

4.3. Determinarea modelelor matematice ce caracterizează comportamentul reologic al cremelor cosmetice

Reologia este o ramură a științei materialelor cu implicații multiple în numeroase domenii industriale, motiv pentru care ea are un caracter multidisciplinar și studiază fenomenele de curgere la materialele existente. Astfel, pentru a trata probleme de reologie se apelează și la cunoștințe de matematică, fizică, chimie și inginerie chimică, inginerie mecanică, etc.

Reologia ca definiție este știința studiului curgerii și comportării materialelor deformabile care dețin cel puțin una dintre proprietățile următoare: elasticitate, plasticitate și vâscozitate. Prin intermediul reologiei se studiază interdependența dintre forța mecanică, răspunsul materialului și proprietățile acestuia. De obicei studiul se realizează prin stabilirea unor modele matematice care descriu comportamentul materialelor corpurilor supuse stresului, comportament determinat de dependența existentă între forța (stres) și răspuns (deformare, curgere).

Cremele cosmetice sunt emulsii semisolide care conțin amestecuri de uleiuri și apă, având o consistență care variază între forma lichidă și solidă. Din acest motiv

caracterizarea reologică este mai dificilă, deoarece trebuie luate în considerare atât modelele matematice pentru sistemele solide, cât și pentru cele lichide.

Caracterizarea reologică a emulsiilor cosmetice este foarte importantă pentru a asigura controlul curgerii acestora, dar și absența acestora atunci când este necesară. Prin urmare, o cremă cosmetică trebuie să își recupereze structura și vâscozitatea inițială după aplicarea ei pe piele.

Comportamentul reologic al emulsiilor cosmetice poate fi influențat de temperaturile de preparare și de răcire ale acestora, de cantitatea de emulgator din compoziție și cea de principii active adăugată la finalul procesului tehnologic.

Proprietățile reologice ale emulsiilor, în special vâscozitatea, intervin în asigurarea stabilității acestora prin reducerea mobilității picăturilor fazei interne în faza externă, reducând astfel posibilitatea apropierii și unirii picăturilor (coalescența), care va conduce în final la separarea emulsiei. Totodată proprietățile reologice ale emulsiilor trebuie să asigure în același timp și curgerea liberă a acestora pentru a putea permite ca emulsiile să poată fi omogenizate, dozate în flacoane și aplicate pe piele. Toate acestea impun ca vâscozitatea emulsiilor să aibă valori mici la viteze de forfecare mari. Totuși această modificare a vâscozității trebuie să fie reversibilă rapid în timpul depozitării emulsiei pentru a întârzia procesele de cremare și coalescență, cât și în timpul folosirii de către utilizatori.

Proprietățile pe care trebuie să le prezinte o emulsie cosmetică sunt următoarele: plasticitate/pseudoplasticitate și toxotropie. Din punct de vedere reologic **emulsiile au o curgere non-newtoniană, cu excepția celor diluate care pot fi newtoniene.**

Măsurătorile reologice sunt foarte utile pentru a caracteriza proprietățile de curgere ale sistemelor de tip emulsie și pentru a prezice comportamentul acestora în timpul producției, ambalării, depozitării și utilizării finale a acestora de către consumator.

În cadrul acestui studiu determinările experimentale au vizat obținerea unor reograme caracteristice celor 4 emulsii analizate și în același timp prin utilizarea programului de calcul TableCurve 2D s-au determinat ecuațiile modelelor matematice statistico-analitico-computaționale și s-au obținut valorile concrete pentru indicatorul de adecvanță R^2 [143].

4.4. Studii referitoare la modificarea stabilității emulsiilor cosmetice în cazul proceselor de oxidare a acestora

Stabilitatea la oxidare a emulsiilor cosmetice este influențată de modul lor de preparare, precum și de tipul lipidelor care intră în compoziția acestora. Procesul de oxidare se desfășoară în două faze distincte, respectiv oxidarea primară și oxidarea secundară. Pentru oxidarea primară este definit un parametru care indică cantitatea de peroxizi și hidroperoxizi formată în prima etapă de oxidare a uleiurilor dintr-un produs, denumit valoarea peroxidului (PV). Valorile acestuia sunt influențate de gradul de nesaturare al uleiurilor componente, de condițiile de depozitare a emulsiilor studiate, de temperatură, lumină, contactul cu aerul și prezența unor compuși cu activitate catalitică pentru oxidare. S-au determinat valorile peroxidului PV pentru emulsiile expuse la aer timp de 180 de zile după care creșterea valorilor acestora a devenit tot mai mare. Această variație a valorii peroxidului demonstrează caracteristica autocatalitică a emulsiilor studiate [143,152].

În faza secundară pentru determinarea apariției produșilor de oxidare s-a utilizat metoda spectrofotometrică pentru determinarea coeficienților specifici de extincție UV (K_{232} și K_{270}).

4.5. Studiul cremelor cosmetice pe baza modelelor matematice statistice ce reflectă existența dependențelor între diferiți indicatori de calitate și variațiile unor parametri considerați mărimi de perturbație

În domeniul cosmetologiei există o bogată literatură de specialitate (vezi cap.1) care se referă concret la proprietățile produselor cosmetice, tehnologii de fabricație a acestora și indicatorii de calitate prevăzuți în legislațiile în vigoare naționale și internaționale. Firmele producătoare de cosmetice sunt în permanență preocupate de îmbunătățirea indicatorilor de calitate, forma de prezentare a produsului finit, competitivitatea fiind principalul factor pentru mărirea profitului obținut în domeniul comercializării acestora. Aproape fiecare companie de produse cosmetice dispune de cel puțin un laborator de cercetare, auxiliar și independent față de spațiile de producție. Rolul acestuia este foarte important în marketingul general al companiei pentru că aici se fac cercetări legate de îmbunătățirea indicatorilor de calitate prin optimizarea elaborării unor rețete de fabricație și verificarea acestora astfel încât să se asigure pentru viitor o bună trasabilitate a produselor.

În cadrul prezentei direcții de cercetare s-au ales ca obiect de studiu cremele cosmetice sub formă de emulsii preparate după rețete proprii de către subsemnata.

De obicei calitatea unei creme cosmetice se evaluează în laboratoare specifice prin metode clasice, respectiv prin analize fizico-chimice, microbiologice și organoleptice.

Având în vedere avantajele obținute prin utilizarea metodelor de modelare matematică, frecvent întâlnite în analiza sistemică asupra unor materiale, mi-am propus să studiez emulsiile preparate prin prisma teoriei sistemelor.

Principala proprietate a unei emulsii cosmetice care îi conferă o calitate ridicată este stabilitatea (chimico-fizică, reologică și microbiologică) atât în faza de fabricație, cât și la depozitare și utilizare. În conformitate cu normele legale prevăzute de legislația națională și internațională, stabilitatea este cuantificată prin intermediul valorilor indicatorilor de calitate specifici. Aceștia sunt: pierderea de masă (reziduu la evaporare), pH-ul, densitatea, tensiunea superficială, vâscozitatea, elasticitatea, tensiunea la forfecare, viteza de deformare, limita de curgere, stabilitatea fizică, chimică și microbiologică, indice de peroxid, indice de saponificare, concentrația ingredientelor active, numărul total de germeni, *Pseudomonas Aeruginosa*, *staphylococcus aureus*, drojdii și mucegaiuri [48].

În cadrul acestui studiu s-au urmărit doar indicatorii de calitate fizico-chimici și microbiologici: reziduu la evaporare (RE), pH-ul, număr total de germeni (NTG), precum și caracteristicile organoleptice [153,154].

Etapele desfășurării activității de cercetare au fost următoarele:

- Prepararea celor 4 emulsii, care s-a realizat în conformitate cu tehnologia de obținere a emulsiilor de tip apă în ulei (A/U) în laboratorul firmei S.C. Virago Beauty S.R.L.
- Dozarea și introducerea acestora în cutii cu capac, din material plastic (PP – polipropilenă) și depozitarea lor într-o cameră adecvată cu monitorizarea zilnică a temperaturii și a umidității ($15 \div 25^{\circ}\text{C}$, $55 \div 65\%$) conform cerințelor normelor legislative în vigoare
- Efectuarea analizelor fizico-chimice și microbiologice, precum și detectarea eventualelor modificări organoleptice (aspect, culoare, miros) asupra emulsiilor E1, E2, E3, E4, în fiecare lună, timp de 4 ani

- Pe baza măsurătorilor experimentale s-au întocmit Tabelele din anexa1 obținându-se o bază de date referitoare la caracteristicile emulsiilor studiate
- Pentru prelucrarea datelor experimentale s-a utilizat programul STATISTICA 14.0 cu ajutorul căruia s-au obținut atât reprezentările grafice, cât și expresiile matematice ale ecuațiilor care reprezintă modelele statistice ce caracterizează emulsiile luate în studiu. Tot cu acest program s-au obținut și valorile indicatorilor de performanță (adecvanță) pentru modelele respective.
- Reprezentarea grafică a datelor experimentale a fost efectuată în format 3D pentru fiecare emulsie în parte. De asemenea s-au elaborat, testat și verificat autenticitatea modelelor matematice pentru următoarele dependențe, după cum urmează:
 - reziduu la evaporare (RE) funcție de timp (T) și număr total de germeni (NTG)
 - reziduu la evaporare (RE) funcție de timp (T) și pH
 - număr total de germeni (NTG) funcție de timp (T) și reziduu la evaporare (RE)
 - număr total de germeni (NTG) funcție de timp (T) și pH
 - pH funcție de timp (T) și reziduu la evaporare (RE)
 - pH funcție de timp (T) și număr total de germeni (NTG)
- Elaborarea concluziilor referitoare la utilizarea modelelor matematice pentru studiul emulsiilor cosmetice

4.6. Studiul complet privind termenul de valabilitate de 24 de luni pentru "Crema antirid remineralizantă" fabricată în laboratorul propriu S.C. Virago Beauty S.R.L. Prelucrarea bazei de date (rezultate analize fizico-chimice) obținută în raportul livrat de laboratorul S.C. GENMAR COSMETICS S.R.L. utilizând metodele modelării matematice și prezentarea graficelor obținute, a ecuațiilor respective și a valorilor indicatorilor de adecvanță calculați

4.6.1. Studiul complet privind termenul de valabilitate de 24 de luni pentru "Crema antirid remineralizantă" fabricată în laboratorul propriu al firmei S.C. Virago Beauty S.R.L.

În vederea avizării dosarului de punere pe piață a "Cremei antirid remineralizantă" s-a apelat la serviciile de testare a stabilității în timp a acesteia la un laborator acreditat la nivel național, respectiv "Laboratorul de încercări LAFC al S.C. GENMAR COSMETICS S.R.L.". Pe baza Raportului acestui laborator, care a eliberat și un Buletin de Analiză, în conformitate cu legislația națională în vigoare, crema poate fi pusă pe piață cu termenul de valabilitate de 24 de luni.

Pentru a asigura sănătatea persoanelor care utilizează produsele cosmetice în condiții normale și în conformitate cu instrucțiunile de folosire specificate în prospectul produsului, este esențial ca acestea să fie supuse unei evaluări de siguranță pentru evitarea unor efecte nedorite asupra organismului uman.

Conform Regulamentului (CE) nr.1223/2009 companiile producătoare de cosmetice trebuie să dispună de un specialist foarte bine pregătit, care se ocupă de evaluarea siguranței produselor și de întregul proces de punere pe piață al acestora. Această persoană este numită "persoana responsabilă" care întocmește și raportul

referitor la siguranța produsului cosmetic pe baza informațiilor relevante și în conformitate cu cerințele prevăzute de regulamentul mai sus menționat. Raportul este obligatoriu să facă parte din dosarul de notificare și acreditare al produsului pentru ca acesta să poată fi pus pe piață.

În continuare se prezintă câteva considerații referitoare la necesitatea întocmirii unui astfel de raport, precum și conținutul concret al celui elaborat de firma S.C. GENMAR COSMETICS S.R.L. pentru "CREMA ANTIRID REMINERALIZANTĂ".

Raportul privind siguranța produsului cosmetic, conform Regulamentului (CE) nr.1223/2009 conține două părți. Prima parte (A) vizează colectarea datelor necesare pentru evaluarea siguranței produsului, în timp ce partea a doua (B) prezintă argumentația și concluziile desprinse, în urma cărora din punct de vedere a siguranței produsului cosmetic, acesta poate fi pus pe piață.

Partea A conține **informațiile** privind siguranța produsului, respectiv:

- compoziția cantitativă și calitativă a produsului cosmetic;
- caracteristicile fizico-chimice, stabilitatea și calitatea microbiologică a ingredientelor componente, cât și a produsului finit;
- puritatea substanțelor componente (dovezi ale prezenței sau absenței impurităților în substanțele utilizate);
- aspectul, caracteristicile și compoziția materialului de ambalare;
- utilizarea normală și rațional previzibilă a produselor (indicații ale producătorilor despre utilizarea corectă și specifică pe o anumită zonă din corp a produsului);
- evaluarea modului de răspuns a organului cutanat la aplicarea substanțelor componente ale produsului cosmetic;
- profilul toxicologic al substanțelor componente și atenționări legate de efectul acestora;
- informații referitoare la efectele nedorite ce pot apărea la utilizare;
- informații suplimentare referitoare la produsul cosmetic care nu sunt incluse în cerințele Regulamentului (CE) 1223/2009, dar care se consideră a fi relevante pentru evaluarea siguranței produsului respectiv.

Partea B conține **evaluarea propriu-zisă** a siguranței produsului:

- concluzia evaluării prezentată sub forma unui document scris obligatoriu în dosarul de avizare al produsului;
- instrucțiunile de utilizare și avertismentele înscrise pe eticheta de pe produs și/sau pe ambalajul secundar (când este cazul);
- argumentația evaluatorului sub forma unui document scris referitor la studiul efectuat asupra produsului;
- semnăturile finale ale personalului calificat care a efectuat evaluarea și a celui care întocmit dosarul de punere pe piață.

Testarea stabilității produsului din acest studiu se încadrează în prima parte a evaluării produselor cosmetice (partea A) mai sus menționată și se realizează astfel: eșantioanele cu cremele cosmetice ce urmează a fi comercializate sunt depozitate în diferite condiții de mediu, pentru o anumită perioadă de timp în vederea simulării a ceea ce se va întâmpla cu produsul pe durata ciclului său de viață. Probele sunt evaluate la intervale de timp stabilite, prin măsurarea unor indicatori de calitate fizico-chimici, specifici categoriei de produs din care acesta face parte.

Studiile de stabilitate fizico-chimică se efectuează în diverse condiții de temperatură pentru determinarea perioadei de valabilitate.

O emulsie cosmetică este considerată stabilă dacă într-o anumită perioadă de timp (numită perioadă de valabilitate) și păstrată în condiții corespunzătoare

recomandate, își menține neschimbatii indicatorii de calitate prevăzuți în catalogul de produse al firmei.

4.6.2. Prelucrarea bazei de date (rezultate analize fizico-chimice) obținută în raportul livrat de laboratorul S.C. Genmar Cosmetics S.R.L. utilizând metodele modelării matematice și prezentarea graficelor obținute, a ecuațiilor respective și a valorilor indicatorilor de adecvanță calculați

Având în vedere rezultatele bune obținute la utilizarea modelării matematice la studiul cremelor cosmetice produse în laboratorul firmei S.C. Virago Beauty S.R.L. am aplicat această tehnică și pentru prelucrarea datelor furnizate de către Laboratorul S.C. Genmar Cosmetics S.R.L., care a efectuat analizele fizico-chimice pentru testarea produsului supus avizării.

Pentru prelucrarea datelor livrate s-a utilizat programul Microsoft Excel cu ajutorul căruia s-au realizat reprezentările grafice, s-au calculat ecuațiile modelelor matematice care reprezintă variația pierderilor de masă, a pH-ului și a densității relative în funcție de timp la temperaturile de lucru $40 \pm 2^\circ\text{C}$ și $4 \pm 2^\circ\text{C}$. Au fost calculați și indicatorii de adecvanță ai modelelor determinate, obținându-se valori acceptabile pentru aceștia.

Ca atare, modelele determinate reflectă cu o bună precizie comportarea cremei reale în timpul testărilor efectuate.

5. Obținerea unor baze de date pentru fiecare din direcțiile de cercetare menționate la obiectivul 4.

Obiectivul a fost atins prin măsurătorile efectuate asupra parametrilor considerați ca indicatori de calitate, respectiv a celor ce influențează stabilitatea în timp a emulsiilor luate în studiu. Datele experimentale obținute pentru direcția de cercetare 4.5. se regăsesc expuse sub formă Tabelară în anexa 1.

6. Prelucrarea datelor experimentale obținute pentru cele 6 direcții de cercetare prezentate la punctul 4, utilizând tehnici de modelare matematică statistico-analitico-computaționale.

Acest obiectiv a fost realizat prin utilizarea bazelor de date obținute toate direcțiile de cercetare. Astfel, la direcțiile de cercetare 4.1.- 4.4 și 4.6.2. prelucrarea datelor experimentale s-a efectuat utilizând programe bazate pe tehnica analizei de regresie materializată prin două tipuri de metode, și anume: metoda analizei de regresie liniară și a analizei de regresie neliniară. Utilizând aceste metode s-au obținut reprezentările grafice în format 2D. Direcția de cercetare 4.5 a fost prelucrată prin metoda analizei de regresie multiplă, obținându-se graficele în format 3D.

7. Utilizarea unor softuri adecvate cum ar fi: Origin, Microsoft Excel, Tibco Statistica 14.0., TableCurve pentru obținerea reprezentărilor grafice în 2D și 3D, precum și a ecuațiilor ce reprezintă modelele matematice deduse și valorile indicatorilor de adecvanță (σ^2 , σ , R^2 , R) în cadrul direcțiilor de cercetare.

Acest obiectiv a fost realizat în întregime pentru toate direcțiile de cercetare obținându-se ecuațiile modelelor matematice statistico-analitico-computaționale și valorile indicatorilor de adecvanță menționați în Tabelele: 4.11, 4.12, 4.14, 4.15, 4.16, 4.18, 4.19, 4.20, 4.21, 4.23, 4.24, 4.25, 4.26, 4.28, 4.29, 4.30, 4.31, 4.37.

8. Verificarea autenticității modelelor matematice obținute, efectuată prin metoda clasică a erorii absolute și apoi validarea veridicității acestora pe baza valorilor indicatorilor de adecvanță calculați, în cadrul studiilor efectuate la toate direcțiile de cercetare.

Obiectivul a fost atins prin efectuarea operațiilor de testare, respectiv validare după metodologia clasică prezentată în literatura de specialitate. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelele 4.22, 4.27 și 4.32 prin valorile erorii absolute, E (0,02% – 12,01%), respectiv a indicatorilor de adecvanță, unde R se încadrează între 0,95 – 0,99.

9. Enunțarea concluziilor rezultate pe baza observațiilor examinate cu atenție, în cadrul direcțiilor de cercetare prezentate, referitoare la studiul stabilității emulsiilor, la proprietățile reologice ale acestora, precum și la utilizarea Teoriei Sistemelor și a modelării matematice pentru îmbunătățirea indicatorilor de calitate a produselor cosmetice.

Acest obiectiv a fost realizat prin faptul că la finalul studiilor de cercetare prezentate s-au formulat pentru fiecare în parte concluzii, cu specificarea importanței rezultatelor obținute, atât din punct de vedere teoretic, cât și din punct de vedere aplicativ și practic. Aceste concluzii sunt prezentate în continuare.

9.1. Determinarea stabilității cremelor cosmetice în vederea previziunilor referitoare la termenul lor optim de valabilitate

După cum se poate observa din valorile măsurate pentru parametrii fizico-chimici și microbiologici luați în discuție în cei patru ani, prezentate în Tabelele 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, aceștia s-au modificat de-a lungul perioadei de studiu. Astfel, se poate remarca o scădere a valorii rezidului la evaporare pentru toate emulsiile studiate, adică o creștere a cantității de apă în compoziția acestora. Modificarea compoziției cremelor prin creșterea cantității de apă a condus la creșterea numărului total de germeni (NTG) și a bacteriilor coliforme (B.C.) în al treilea și al patrulea an de studiu. Valorile maxim admise conform legislației în vigoare ale parametrilor microbiologici (NTG = maxim 100/ml emulsie, B.C. = maxim 10/ml emulsie) au fost atinse doar la cele două creme hidratante.

Din punct de vedere organoleptic cele patru emulsii supuse studiului și-au păstrat calitățile până la finalul anului trei de măsurători.

Natura ambalajelor este un alt factor important care poate influența stabilitatea emulsiilor în timp. Astfel, la cremele hidratante, care au fost dozate în cutii din material plastic prevăzute cu capac, suprafața de contact cu aerul este mai mare decât la laptele de corp, dozat în flacoane din material plastic cu bușon. Datorită acestui fapt, la cremele hidratante valorile parametrilor microbiologici se apropie de maxim în al treilea an de studiu, iar în al patrulea an chiar ating maximele. Așadar, lipsa etanșeității flacoanelor în care se dozează și se păstrează produsele cosmetice,

conduce la destabilizarea acestora în timp, atât din punct de vedere fizico-chimic, cât și microbiologic.

În concluzie se poate spune că durata lor de viață, respectiv termenul optim de valabilitate, poate fi de până la trei ani, deoarece în al patrulea an de studiu valorile parametrilor microbiologici se apropie de maxim, iar în cazul cremelor hidratante chiar ating aceste maxime spre finalul studiului.

9.2. Studii de stabilitate a cremelor cosmetice în funcție de variațiile de temperatură ale mediului, utilizând tehnica de modelare matematică

Din prima parte a acestui studiu prezentat se observă că la cele zece probe supuse analizelor fizico-chimice, cât și a celor microbiologice depozitate 12 luni în condiții normale, indicatorii de calitate se încadrează în limitele impuse de standardele naționale în vigoare.

În partea a doua a lucrării, în care celelalte 10 probe au fost supuse timp de zece zile condițiilor de stres, încărcarea microbiană la finalul studiului a fost mult mai mare, depășind valorile maxime admise. Și valorile indicatorilor de calitate fizico-chimici au crescut, însă acestea s-au încadrat în limitele impuse de standardele specifice.

Modelele matematice statistice obținute în ambele cazuri ale studiului descriu procesele fizico-chimice ce au loc în emulsiile cosmetice. Aceste procese pot conduce la modificarea valorii unor parametri și bineînțeles a indicatorilor de calitate specifici cerințelor legislative în vigoare. Testarea modelelor matematice s-a realizat prin calculul indicatorilor de adecvănță: indicatorul preciziei modelului R^2 și coeficientul de corelare multiplă R . Acesta din urmă are valori apropiate de 1, prin urmare modelele elaborate sunt foarte apropiate de sistemul real, respectiv crema pentru care s-au efectuat măsurătorile.

În concluzie, prin extrapolare, cremele cosmetice realizate sub formă de emulsii cu compoziția asemănătoare celei luate în studiu trebuie păstrate în condiții optime, adică la temperaturi cuprinse între 15 - 25°C și umiditatea între 55 - 65%. Nerespectarea acestor condiții și cerințe conduce la scăderea duratei termenului de valabilitate.

În momentul în care cremele depozitate sunt supuse unor condiții de stres, în structura lor apar fenomene fizico-chimice auxiliare care pot modifica compoziția chimică și fizică a acestora. Astfel, pot apărea distrugerii a legăturilor dintre particulele emulsiei, lucru care conduce la fenomene de dezemulsionare, respectiv separarea fazelor lichid-solid și în final la distrugerea emulsiei. Datorită acestui fenomen emulsia își pierde toate proprietățile reologice și organoleptice prevăzute în standarde.

9.3. Determinarea modelelor matematice ce caracterizează comportamentul reologic al cremelor cosmetice

Prelucrarea și interpretarea rezultatelor experimentale din cadrul acestui studiu semnaleză faptul că proprietățile reologice ale emulsiilor analizate sunt influențate de către condițiile de preparare (temperatura și viteza de răcire), de temperatura la care se fac măsurătorile, precum și prezența în compoziție a principiilor active.

Toate cele patru emulsii prezintă un comportament **non-newtonian** la limita de curgere, iar ecuațiile reologice obținute se încadrează în modele matematice Bingham și/sau Herschel-Burkley.

În cazul modelului Bingham valorile limitei de curgere (τ_0) și a vâscozității plastice (η_p) scad cu creșterea temperaturii.

În cazul modelului Herschel-Burkley valorile limitei de curgere (τ_0) variază similar, iar valorile factorului de consistență (k) sunt corelate cu valorile indicelui de curgere (n).

Scăderea vâscozității emulsiilor cu conținut de principii active este generată de compoziția și concentrația celor patru ingrediente încorporate, chiar dacă cantitatea de apă este identică la ambele emulsii.

Creșterea vâscozității emulsiei C ar putea fi consecința evaporării parțiale a fazei apoase, datorită temperaturii ridicate la prepararea acesteia (90°C).

Toate măsurătorile efectuate în cadrul acestei direcții de cercetare au condus la determinarea unor ecuații matematice care descriu comportarea reologică a emulsiilor studiate. Din structura acestor ecuații se pot aproxima cu suficientă precizie parametrii reologici care îmbunătățesc comportarea emulsiilor cosmetice (vâscozitatea, viteza de deformare, tensiunea de forfecare, etc) când acestea sunt aplicate pe organul cutanat uman în vederea ameliorării sau anulării unor acțiuni alergice sau toxice pentru organismul uman. De asemenea, proprietățile reologice sunt importante și pentru confortul utilizatorilor, confort legat de repartiția neuniformă a cremelor mai lichide utilizate (care nu prezintă proprietăți reologice conforme), ceea ce poate conduce la pierderea cantitativă și a eficacității produsului la aplicare. Totodată, prin pierderea cantitativă a cremelor cu vâscozitate scăzută pot apărea fenomene de pătare a hainelor, a lenjeriei intime sau a obiectelor de la locul de odihnă sau locul de muncă.

9.4. Studii referitoare la modificarea stabilității emulsiilor cosmetice în cazul proceselor de oxidare a acestora

Pentru menținerea stabilității și calității emulsiilor cosmetice este extrem de important controlul condițiilor de pastrare a acestora (temperatură, lumină, umiditate, etc.).

Determinarea valorilor peroxidului PV și a coeficienților de extincție K_{232} , K_{270} din spectrofotograme sunt modalități simple și precise de a prezice calitatea și stabilitatea la oxidare a diferitelor produse cu conținut de fază uleioasă (grasă).

Din determinările experimentale prezentate sub formă de grafice (Fig. 6,7,8) se observă următoarele:

- valorile peroxidului PV obținute pentru emulsiilor expuse la aer (A1-D1) au crescut lent în primele 180 de zile, după care creșterea a fost mult mai mare (Fig. 6). Aceste variații ale valorii peroxidului demonstrează caracteristica autocatalitică a oxidării primare. Cu toate acestea, valorile obținute pentru PV sunt relativ scăzute (sub $7\text{mg I}_2/\text{g}$).

- în cazul emulsiilor care nu au fost expuse la aer (A-D) curbele PV funcție de timp sunt aproximativ orizontal-liniare (Fig. 7). Aceste aluri ale dependențelor confirmă lipsa oxidării primare pe parcursul studiului.

- ca studiu de caz particular s-a efectuat compararea valorilor indicelui de peroxid a emulsiei B cu cea a emulsiei B1 și se observă că PV a emulsiei B1 are valoare dublă față de PV a emulsiei B, la finalul celor 420 de zile (Fig. 8). Acest lucru demonstrează existența prezenței fenomenului de oxidare primară la emulsia B1.

Din reprezentările grafice a variațiilor coeficienților spectrofotometrici K_{232} și K_{270} măsurati din spectrofotogramele celor 8 probe (A,B,C,D și A1,B1,C1,D1) (Fig. 9,10,11,12) se evidențiază următoarele:

- pentru emulsiile care nu au fost în contact cu aerul, K_{232} și K_{270} au valori aproximativ constante pe întreaga perioadă a studiului. Aceste rezultate (Fig. 9 și 10) indică absența proceselor de oxidare secundară în faza uleioasă (grasă).

➤ tot din măsurătorile spectrofotometrice pentru coeficienții K_{232} și K_{270} ai emulsiilor B și B1, reflectate în graficele din Fig. 11 și 12 (studiu comparativ) se observă prezența produșilor de oxidare secundară, care se formează abia după 250 de zile.

S-a dovedit astfel, că emulsiile cosmetice conservate și depozitate corespunzător, atunci când nu sunt expuse la aer au o stabilitate la oxidare ridicată timp îndelungat. Emulsiile expuse la aer, chiar dacă sunt conservate și depozitate în condiții adecvate, conform standardelor existente, au o stabilitate limitată, în funcție de compoziție, principii active și alte ingrediente pasibile a fi oxidate.

9.5. Studiul cremelor cosmetice pe baza modelelor matematice statistice care reflectă dependențele existente între diferiți indicatori de calitate

Datele experimentale obținute s-au utilizat la generarea unor reprezentări grafice în 3D și a unor ecuații matematice care reprezintă de fapt modele analitico-experimentale computaționale. Pe baza studiului efectuat s-au elaborat concluzii asupra dependențelor existente între diferiți indicatori de calitate care influențează major proprietățile emulsiilor studiate. Astfel, s-au observat următoarele:

➤ calitatea modelelor matematice obținute pentru cele 4 emulsii exprimată prin valorile indicatorilor de adecvanță este bună, aceștia încadrându-se în cerințele unei aproximări acceptabile (Tabelele 4.19, 4.21, 4.24, 4.26, 4.29, 4.31); coeficientul de corelație R este mai mare de 0,95, iar erorile absolute E se încadrează în interval de 0,02% și 12,01% (Tabelele 4.22, 4.27, 4.32). Această situație conduce la concluzia că modelele matematice obținute sunt adevărate și reflectă cu acuratețe comportamentul sistemelor reale, respectiv emulsiile cosmetice;

➤ pe baza ecuațiilor modelelor matematice analitico-experimentale obținute, prezentate în Tabelele 4.18, 4.20, 4.23, 4.25, 4.28 și 4.30 variațiile indicatorilor specifici de calitate pot fi corelate atât între ele, cât și în funcție de timp.

Din punct de vedere a eficienței studiului efectuat, trebuie relevată importanța practică a acestuia, care permite precizarea valorilor optime ale parametrilor fizico-chimici necesari atât în tehnologia de fabricare, depozitare, cât și în perioada de utilizare după deschiderea flacoanelor puse în comerț, pentru asigurarea celor mai buni indicatori de calitate. Astfel, în rețetele celor 4 emulsii s-au utilizat ingrediente care să asigure o interacțiune fizico-chimică cât mai redusă între componentii prezenți după amestecarea acestora.

➤ se poate observa faptul că o conservare a emulsiilor cu o cantitate bine determinată de metil paraben 0,8% îmbunătățește calitatea și stabilitatea acestora în timp: NTG, RE și pH s-au modificat în limitele impuse de standardele în vigoare, chiar și la emulsiile în care faza apoasă este de peste 60% (E2, E3, E4)

➤ prin urmărirea proprietăților organoleptice ale celor patru emulsii, pe întreaga perioadă a studiului de 4 ani s-a observat că timp de aproape trei ani acestea nu suferit modificări, astfel încât ele și-au păstrat forma omogenă, fără faze de separare, fără miros străin și fără modificarea culorii.

➤ *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas Aeruginosa* și ceilalți parametri microbiologici au rămas absenți pe toată perioada de testare (așa cum este prevăzut în standardele legale impuse produselor cosmetice).

➤ datorită faptului că aceste emulsii au fost ambalate în cutii din PP,

iar capacul acestora s-a deschis lunar pentru analizarea fiecărui parametru studiat, trebuie acordată o atenție sporită calității ambalajului în care vor fi dozate cremele cosmetice. Astfel, pentru a evita deschiderea zilnică a ambalajelor de către consumatori, în vederea menținerii unei calități superioare a cremei, se recomandă utilizarea flacoanelor tip airless din material plastic sau a flacoanelor din sticlă prevăzute cu pompe adecvate.

Din studiul efectuat se poate desprinde și o concluzie referitoare la termenul de valabilitate al acestor emulsii, astfel încât acestea pot avea ca termen sigur de valabilitate o perioadă de timp de până la 3 ani, dacă sunt păstrate în condiții optime de depozitare. Această concluzie a rezultat din faptul că valorile indicatorilor de calitate studiați pentru aceste emulsii au început să crească de la finalul anului 3, iar până la finalul anului 4 să tindă către valorile maxime admise ale acestora, conform standardelor în vigoare.

Metoda aplicată în cazul de față (bazată pe determinarea modelelor matematice) este comparabilă cu metodele clasice de studiu ale emulsiilor cosmetice bazate pe determinări experimentale directe cu echipamente corespunzătoare. Aceste metode clasice nu oferă însă posibilitatea de a evalua calitativ și cantitativ modificările structurale ale emulsiilor, evidențiate prin forma reprezentărilor grafice ale modelelor matematice determinate și nici nu prezintă posibilitatea de a prezice schimbările fizico-chimice și microbiologice din aceste puncte de vedere.

Dezavantajul metodei propuse este că modelele matematice determinate sunt valabile doar pentru studii de caz bine definite, respectiv pentru limitări concrete ale variațiilor parametrilor luați în considerare la calcularea indicatorilor de calitate. Pentru asigurarea unei stabilități fizico-chimice și microbiologice ridicate a emulsiilor studiate au fost alese ingrediente care să asigure o interacțiune fizico-chimică între componenți cât mai redusă posibil, mai ales după preparare.

Utilizarea modelelor matematice analitico-experimentale determinate poate să înlocuiască monitorizarea clasică a parametrilor caracteristici emulsiilor cosmetice, precum și să permită predicțiile pentru valorile optime ale indicatorilor de calitate, care vor asigura stabilitatea fizico-chimică și microbiologică a cremelor.

Având în vedere dezvoltarea accelerată a utilizării inteligenței artificiale, consider că tehnologiile viitoare de obținere a emulsiilor vor fi realizate foarte curând doar pe baza unor modelele matematice computaționale prin intermediul robotizării tuturor fazelor tehnologice din procesul de fabricație al produselor cosmetice.

9.6. Studiul complet privind termenul de valabilitate de 24 de luni pentru "Crema antirid remineralizantă" fabricată în laboratorul propriu S.C. Virago Beauty S.R.L. Prelucrarea bazei de date (rezultate analize fizico-chimice) obținută în raportul livrat de laboratorul S.C. GENMAR COSMETICS S.R.L. utilizând metodele modelării matematice și prezentarea graficelor obținute, a ecuațiilor respective și a valorilor indicatorilor de adecvanță calculați

9.6.1. Studiul complet privind termenul de valabilitate de 24 de luni pentru "Crema antirid remineralizantă" fabricată în laboratorul propriu al firmei S.C. Virago Beauty S.R.L.

Pentru punerea pe piață a unui produs cosmetic, producătorii au obligația de a obține toate aprobările necesare din partea autorităților competente, lucru pe care l-am realizat personal pentru "Crema antirid remineralizantă".

Menționez faptul că dosarul de punere pe piață a "Cremei antirid remineralizantă" a fost avizat favorabil pe baza serviciilor de testare a stabilității în timp a acestui produs de către un laborator acreditat la nivel național, respectiv "Laboratorul de încercări LAFC al S.C. GENMAR COSMETICS S.R.L." În conformitate cu Raportul emis de laborator, care a eliberat și un Buletin de Analiză pentru lotul 01/2022, crema a fost pusă pe piață cu termenul de valabilitate de 24 de luni.

Toate valorile indicatorilor de calitate fizico-chimici obținute s-au încadrat în condițiile de admisibilitate prevăzute de legislația națională de conformitate a produsele cosmetice.

Referitor la materialul din care este confecționat ambalajul (polipropilenă) se poate afirma că acesta nu a influențat fizico-chimic comportarea cremei analizate.

Rezultatele obținute confirmă că produsul "Crema antirid remineralizantă", testat din punct de vedere al stabilității parametrilor fizico-chimici, conform metodologiei descrise, a fost stabil pe întreaga perioadă de testare, în ambalajul original.

Conform studiului efectuat se admite un termen de valabilitate de 24 de luni pentru "Crema antirid remineralizantă", lot 01/2022, fabricat în 07/2022, cu cerința obligatorie de a fi respectate condițiile de depozitare. Aceste condiții se impun atât la producător, cât și la punerea pe piață a acestuia (în farmacii, magazine de profil unde se comercializează și la consumatorul final). **Condițiile menționate se referă la păstrarea produsului în ambalajele originale care nu permit pătrunderea luminii și a aerului, în încăperi curate și uscate, la temperaturi cuprinse între 5-25°C.**

Recomandările menționate mai sus trebuie inscripționate inclusiv pe ambalajul interior (primar) și cel exterior (secundar) al produsului, conform normelor legislative în vigoare. (anexa 2)

Indicatorii de performanță ai modelelor matematice determinate se încadrează în domeniul unei bune aproximări, lucru remarcat la coeficientul de corelare R, care are valori foarte apropiate de 1.

Pe baza datelor experimentale livrate de către Laboratorul Genmar Cosmetics am calculat modelele matematice și indicatorii de adecvănță. Valorile obținute pentru acești indicatori confirmă veridicitatea modelelor și redau cu acuratețe comportamentul sistemului real, care este "Crema antirid remineralizantă".

9.6.2. Prelucrarea bazei de date (rezultate analize fizico-chimice) obținută în raportul livrat de laboratorul S.C. GENMAR COSMETICS S.R.L. utilizând metodele modelării matematice și prezentarea graficelor obținute, a ecuațiilor respective și a valorilor indicatorilor de adecvănță calculați

Pe baza concluziilor menționate în urma realizării acestor reprezentări grafice și a determinării ecuațiilor modelelor matematice reprezentative pentru crema studiată, pot emite unele recomandări către laboratoarele de specialitate care se ocupă de testarea și avizarea produselor cosmetice, în special a cremelor sub formă de emulsii, preparate după rețetele produselor ce urmează a fi puse pe piață.

Ca atare, aceste laboratoare pot utiliza metoda prezentată, adaptată la produsele ce urmează a fi testate și avizate, obținând valorile indicatorilor de calitate doriți din reprezentările grafice și din ecuațiile ce reprezintă modelele matematice calculate, fără a fi necesare efectuarea tuturor măsurătorilor parametrilor ce

caracterizează crema supusă avizării. În acest fel se pot face economii la costul analizelor necesare pentru acreditarea unui produs (scăderea duratei aferentă a procedurii de analiză, economie de reactivi, micșorarea duratei de elaborare a Raportului final către clienții laboratorului, respectiv către producătorii de cosmetice).

7. CONTRIBUȚII PERSONALE

- 1. Realizarea unei documentări cu date bibliografice referitoare la stadiul actual al cunoașterii în domeniul produselor cosmetice, după cum urmează: noțiuni generale despre emulsii și creme cosmetice, calitățile și proprietățile acestora, materii prime și tehnologii de fabricație, domenii de utilizare și beneficiile folosirii lor, indicatori de calitate principali și obligații pentru avizare și punere pe piață.**
- 2. Sinteza principalelor norme și standarde referitoare la emulsiile și cremele cosmetice prevăzute de legislația națională și internațională privind fabricarea, autorizarea și comercializarea, precum și metodele de control obligații ale acestora.**
- 3. Realizarea unei documentări bibliografice cu referire la utilizarea Teoriei Sistemelor în studiile și cercetările efectuate în cadrul tezei, la tehnicile de modelare matematică, simulare numerică și la metodele analitico-statistico-computaționale de prelucrare a datelor experimentale.**
- 4. Prepararea unor emulsii cosmetice, precum și studiul acestora cu privire la stabilitatea lor în timp și efectuarea unor analize fizico-chimice și microbiologice periodice cu măsurarea parametrilor care sunt considerați indicatori de calitate obligații.**
- 5. Obținerea unor baze de date în urma măsurărilor efectuate în cadrul direcțiilor de cercetare cu obiective legate de: stabilitate, proprietăți reologice, fenomene de oxidare, termen de valabilitate și interdependențe între indicatorii de calitate.**
- 6. Analizarea rezultatelor experimentale obținute asupra emulsiilor preparate de către subsemnata conduce la formularea unor considerații importante legate de compoziția acestora, respectiv de influența pe care o are cantitatea de principii active și ingrediente de parfumare, precum și cea de conservanți adăugate, asupra proprietăților dorite ale unei emulsii, respectiv a unei creme cosmetice. Astfel, mărirea sau micșorarea în compoziție a cantităților de principii active și ingrediente de parfumare influențează vâscozitatea și alte proprietăți reologice, fenomen care condiționează procesul de aplicare al cremei pe suprafața pielii. Cantitatea de conservant utilizată în rețetele emulsiilor preparate influențează un alt parametru important al emulsiei, respectiv termenul de valabilitate al acesteia. Totuși, la prepararea emulsiilor, trebuie să se țină cont de limitările pentru cantitatea de conservanți impuse de legislația națională și internațională.**

- 7. Prelucrarea datelor experimentale s-a efectuat utilizând tehnicile de modelare matematică, astfel încât abordarea sistemică a problemelor legate de menținerea stabilității și a celorlalte proprietăți să aducă îmbunătățiri importante la studiul tehnologiei de obținere și de punere pe piață a produselor cosmetice.**
- 8. Prin utilizarea principiilor Teoriei Sistemelor s-a beneficiat în cadrul studiilor efectuate de avantajele științifice, aplicative și economice, în tehnicile de fabricație, alegerea materiilor prime și a cantităților necesare, astfel încât să apară economii financiare la prețul produsului finit, factor important în concurența produselor cosmetice de pe piața națională și internațională.**
- 9. Elaborarea concretă a unor pachete de modele matematice în cadrul celor 6 direcții de cercetare s-a efectuat utilizând programe de calcul specifice: OriginPro 2021b, Microsoft Excel, TIBCO Statistica 14.0.0.15, TableCurve 2D.**
- 10. Testarea și validarea modelelor matematice obținute s-a efectuat pe baza valorilor indicatorilor de adecvanță σ^2 , σ , R^2 , R , respectiv a metodei clasice de calcul a erorii absolute E , ca diferență între valoarea calculată din ecuația modelului și cea reală măsurată.**
- 11. Lucrarea elaborată are un caracter interdisciplinar având în vedere că am încercat să aplic principiile Teoriei Sistemelor în studiul emulsiilor cosmetice, beneficiind în acest fel de avantajele legate de posibilitatea de predicție a unor comportări fizico-chimice și microbiologice a emulsiilor care prin metodele clasice nu pot fi detectate.**
- 12. Concluziile rezultate la finalul studiilor efectuate oferă informații noi cu privire la posibilitățile de îmbunătățire a calității cremelor cosmetice, respectiv a elaborării unor rețete de fabricație care să asigure beneficiile cele mai avantajoase pentru cremele care urmează să fie puse pe piață de către specialiștii din domeniu.**
- 13. La finalul tezei este prezentată documentația realizată de subsemnata în vederea obținerii aprobărilor de producție și punere pe piață a unui produs, respectiv "Crema antirid remineralizantă" lot 01/2022, fabricată în iulie 2022, în laboratorul propriu S.C. Virago Beauty S.R.L.. Această cremă a fost fabricată după o rețetă proprie, concepută în concordanță cu concluziile obținute din studiile abordate în lucrare.**
- 14. Prelucrând datele experimentale oferite de către Laboratorul Genmar Cosmetics S.R.L., care a testat stabilitatea fizico-chimică în condiții accelerate a produsului menționat anterior, prin tehnica de modelare matematică (programul Microsoft Excel) am obținut ecuațiile matematice și reprezentările grafice ale acestora. Indicatorii de adecvanță rezultați s-au încadrat în limitele prevăzute de legislația în vigoare, ceea ce demonstrează încă o dată că tehnica de abordare**

sistemică utilizată este benefică la studiile produselor cosmetice. Urmează ca aceste concluzii să le transmit laboratorului Genmar Cosmetics S.R.L.

- 15. În cadrul colaborării subsemnatei cu Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, Departamentul CAICON, precizez că în perioada 2019-2020 în laboratorul S.C.Virago Beauty S.R.L. și-a desfășurat activitatea de practică la finalul anului III, prevăzută în planul de învățământ, studenta Carpa Daiana, actualmente inginer chimist.**
- 16. Menționez că lucrările publicate pe baza studiilor efectuate în teză au fost apreciate în literatura de specialitate. Ca atare anexez email-urile primite din partea anumitor specialiști ce lucrează în domeniul produselor cosmetice cu referire la aceste articole.**

BIBLIOGRAFIE

- [1] Merică E., *Tehnologia produselor cosmetice*, Ediția II, vol.1, Editura Kolos, Iași, **2003**.
- [2] Dragomirescu A., Dehelean C., *Dermatofarmacie și cosmetologie*, Editura Brumar, Timișoara, **2000**.
- [3] Dragomirescu A., *Produse cosmetice*, Editura Victor Babeș, Timișoara, **2020**.
- [4] Dragomirescu A., *Dermatocosmetologie cu profil farmaceutic*, Editura Brumar, Timișoara, **2020**.
- [5] Sakamoto K., Lochhead R. Y., Maibach H. I., Yamashita Y., *Cosmetic Science and Technology; Theoretical Principles and Applications*, Elsevier, Amsterdam, **2017**.
- [6] Dragomirescu A., *Mituri și...profiteri pentru piele*, Editura Eubee, Timișoara, **2020**.
- [7] Regulamentul (CE) NR.1223/2009 al Parlamentului European și al Consiliului din 30.11.2009 privind produsele cosmetice, **2023**, <http://data.europa.eu/eli/reg/2009/1223/2023-08-16> (accesat în iunie 2023).
- [8] IFSCC Monograph Number 4, *Introduction to cosmetic emulsions and emulsification*, Micelle Press, Weymouth, Dorset, England, **1997**.
- [9] Leucuța S., *Tehnologie farmaceutică industrială*, Editura Dacia, Cluj – Napoca, **2001**.
- [10] Popovici I., Lupuleasa D., *Tehnologie farmaceutică*, vol.2, Editura Polirom, Iași, **2017**.
- [11] Mahto A., *Biblia îngrijirii tenului*, Editura Creator, Brașov, **2021**.
- [12] Chauhan L., Gupta S., Creams: A Review on Classification, Preparation Methods, Evaluation and its Applications, *Journal of Drug Delivery and Therapeutics*, **2020**, 10, 281-289.
- [13] Abou-Dahech, M.; Boddu, S.H.S.; Devi Bachu, R.; Babu, R.J.; Shahwan, M.; Al-Tabakha, M.M.; Tiwari, A.K. A mini-review on limitations associated with UV filters. *Arabian Journal of Chemistry* **2022**, 15, 104212, 1-15.
- [14] Dragomirescu A.O., *Cosmeceuticele: substanțe active în formularea cosmetică*, Editura Victor Babeș, Timișoara, **2019**.
- [15] Hawkins S., Dasgupta B.R., Ananthapadmanabhan K.P., Role of pH in skin cleansing. *International Journal of Cosmetic Science*, **2021**, 43, 474-483.
- [16] Blaak J., Grabmann S., Simon I., Callaghan T., Staib P., Five dimensions of cleansing: A holistic view on the facets and importance of skin cleansing, *International Journal of Cosmetic Science*, **2023**, 45, 557-571.
- [17] Cobos-Moreno P., Astasio-Picado Á., Martínez-Nova A., Rodríguez R.S., Escamilla-Martínez E., Gómez-Martín B., Influence of creams with different urea concentrations on plantar skin hydration. *Journal of Tissue Viability* **2021**, 30, 608-611.
- [18] Sundar M., Lingakumar K., Investigating the efficacy of topical application of *Ipomoea carnea* herbal cream in preventing skin damage induced by UVB radiation in a rat model. *Heliyon* **2023**, 9, e19161, 1-16.

- [19] Gomathi R., Paradesi D., Antibacterial efficacy of a topical skin cream loaded with nano zinc oxide, cetylpyridinium chloride and chlorhexidine gluconate. *Materials Today: Proceedings* **2023**, 1-7.
- [20] Talianu M.T., Dinu-Pîrvu C.E., Ghic, M.V., Anuța V., Jinga V., Popa L., Foray into Concepts of Design and Evaluation of Microemulsions as a Modern Approach for Topical Applications in Acne Pathology, *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1-43.
- [21] Rakhymbay A., Yessimova O., Kumargaliyeva S., Yessimbekova R., Toktarbay Z., Preparation and research of cosmetic products based on domestic raw materials. *Materials Today: Proceedings* **2022**, *71*, 1-6.
- [22] *Farmacopeea Română Ed. X*, Editura Medicală, București, **1993**.
- [23] *European Pharmacopeia Ed.8.0*, vol.I, Council of Europe, Strasbourg, **2014**.
- [24] Avram M., *Chimie Organică*, vol.1 și 2, Editura Zecasin, București, **1995**.
- [25] Nenițescu C.D., *Chimie organică*, Editura Didactică și Pedagogică, București, **1980**.
- [26] Emulsifiers, emollients, Cosphatec, **2023**, <https://cosphatec.com/en/products/> (accesat în iunie 2023).
- [27] IFSCC, *Cosmetic Raw Material Analysis and Quality*, vol.I – *Hydrocarbons, Glycerides, Waxes and Other Esters*, Micelle Press, Weymouth, Dorset, England, **1994**.
- [28] Fat alcohols, Plimon, **2023**, <https://plimon.com/en/catalogsearch/result?q=fat+alcohols>, (accesat în iunie 2023).
- [29] Stearic Acid, Puracy, **2023**, <https://puracy.com/blogs/ingredients/stearic-acid>, (accesat în iunie 2023).
- [30] Natural waxes, Strahl & Pitsch, **2023**, <https://www.spwax.com/products/beeswax> (accesat în iunie 2023).
- [31] Esters, Sabo, **2023**, <https://sabo.com/bu/emollient/> (accesat în iunie 2023).
- [32] Preservatives, Schulke, **2023**, www.schulke.com (accesat în iunie 2023).
- [33] Preservatives, Thor, **2023**, <https://www.thopersonalcare.com/preservatives.html> (accesat în iunie 2023).
- [34] Rusnac L. M., *Uleiuri vegetale*, Editura Politehnica, Timișoara, **2004**.
- [35] Ingrediente active vegetale, Croda Personal Care, **2023**, www.sederma.com (accesat în iunie 2023).
- [36] Ingrediente active vegetale, GfN – Selco, **2023**, <https://www.gfn-selco.de/en/productsearch> (accesat în iunie 2023).
- [37] Ingrediente active vegetale, Provital, **2023**, www.provitalgroup.com (accesat în iunie 2023).
- [38] Li X., Wei J., Lin L., Zheng G., Extraction, moisturizing activity and potential application in skin cream of Akebia trifoliata (Thunb.) Koidz polysaccharide, *Industrial Crops and Products* **2023**, *197*, 116613, 1-8.
- [39] UV protection products, Bio Nest, **2023**, <https://www.bio-nest.com/en-US/function-UV-Protection.html> (accesat în iunie 2023).
- [40] UV protection products, Croda, **2023**, <https://www.crodapersonalcare.com/en-gb/applications/solar-protection> (accesat în iunie 2023).
- [41] Liu Y., Zhao J., Chen J., Miao X., Nanocrystals in cosmetics and cosmeceuticals by topical delivery. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2023**, *227*, 113385, 1-12.
- [42] Antunes F., Mota I.F., Fangueiro J.F., Lopes G., Pintado M., Costa P.S., From sugarcane to skin: Lignin as a multifunctional ingredient for cosmetic application, *International Journal of Biological Macromolecules*, **2023**, *234*, 123592.
- [43] Antioxidants, International Cosmetics Science Centre, **2023**, <https://icsc.dk/product-category/antioxidants/> (accesat în iunie 2023).

- [44] Baptista S. Pereira J.R., Guerreiro B.M., Baptista F., Silva J.C., Freitas F., Cosmetic emulsion based on the fucose-rich polysaccharide FucoPol: Bioactive properties and sensorial evaluation. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2023**, 225, 113252.
- [45] Creative flavours & fragrances, **2023**, www.cff.it (accesat în iunie 2023).
- [46] Stănescu V., *Tehnică farmaceutică*, Editura Medicală, București, **1983**.
- [47] Guzmán E., Ortega F., Rubio R.G., Pickering Emulsions: A Novel Tool for Cosmetic Formulators. *Cosmetics*, **2022**, 9, 1-16.
- [48] IFSCC Monograph Number 5, *An introduction to cosmetic microbiology*, Micelle Press, Weymouth, Dorset, England, **1999**.
- [49] IFSCC Monograph Number 2, *The fundamentals of stability testing*, Micelle Press, Weymouth, Dorset, England, **2006**.
- [50] Ravera F., Dziza K., Santini E., Cristofolini L., Liggieri L., Emulsification and emulsion stability: The role of the interfacial properties, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2021**, 288, 102344, 1-11.
- [51] Irfan M., Shafeeq,A., Siddiq U., Bashir F., Ahmad T., Athar M., Butt M.T., Ullah S., Mukhtar A., Hussien M., et al., A mechanistic approach for toxicity and risk assessment of heavy metals, hydroquinone and microorganisms in cosmetic creams, *Journal of Hazardous Materials*, **2022**, 433, 128806, 1-13.
- [52] **Manea A.**, Perju D., Dumitrel G.A., Drăghici L., *Monitoring methods of cosmetic creams stability*, Timisoara 's Academic Days XIth Edition, May 28-29, **2009**.
- [53] Shang Y., Meng X., Liu J., Song N., Zheng H., Han C., Ma Q., Applications of mass spectrometry in cosmetic analysis: An overview. *Journal of Chromatography A* **2023**, 1705, 464175, 1-12.
- [54] Xiao G., Yuan L., Liao D., Dong H., Luo X., Huang Y., A study on the applicability of one-step vortex extraction and purification combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry for analysis of four skin penetration enhancers in cosmetics. *Journal of Chromatography A*, **2023**, 1710, 464379, 1-7.
- [55] Lesellier E., Mith D., Dubrulle I., Method developments approaches in supercritical fluid chromatography applied to the analysis of cosmetics. *Journal of Chromatography A*, **2015**, 1423, 158-168.
- [56] Desmedt B., Van Hoeck E., Rogiers V., Courselle P., De Beer J.O., De Paepe K., Deconinck E., Characterization of suspected illegal skin whitening cosmetics. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **2014**, 90, 85-91.
- [57] Gao W., Legido-Quigley C., Fast and sensitive high performance liquid chromatography analysis of cosmetic creams for hydroquinone, phenol and six preservatives. *Journal of Chromatography A*, **2011**, 1218, 4307-4311.
- [58] Cristea V.M., Agachi Ş.P., *Computer Aided Chemical Engineering and Ecological Engineering*, International Care Innovation'98 Symposium, Vienna, Nov. 16-19, **1998**.
- [59] Cristea M., Agachi Ş., *Elemente de teoria sistemelor*, Editura Risoprint, Cluj-Napoca, **2002**.
- [60] Savii G.G., *Elemente de calculatoare și programare*, Litografia Institutului Politehnic Traian Vuia, Timișoara, **1980**.
- [61] Türedi E., Acaralı N., Evaluation of cosmetic creams containing Black cumin (*Nigella sativa*)-Lemon balm (*Melissa officinalis* L.)-Aloe vera (*Aloe barbadensis* miller) essences by modeling with Box Behnken method in Design Expert. *Industrial Crops and Products*, **2022**, 187, 115303, 1-7.
- [62] Todinca T., Geantă M., *Modelarea și simularea proceselor chimice. Aplicații în Matlab*, Editura Politehnica, Timișoara, **1999**.

- [63] Savii G., Luchin M., *Modelare și simulare*, Editura Eurostampa, Timișoara, **2000**.
- [64] Imre Lucaci A., Agachi P.S., *Optimizarea proceselor din industria chimică*, Editura Tehnică, București, **2002**.
- [65] Moldovan R., *Teză de doctorat*, Editura Politehnica, Timișoara, **2008**.
- [66] Chapra S. C., Canale R.P., *Numerical methods for Engineers*, Sixth Edition, McGraw-Hill, New York, **2010**.
- [67] McGraw-Hill, *Encyclopedia of Science and Tehnology*, Vol. 9; 7th Edition, Mc. Graw-Hill Inc., New York, **1992**.
- [68] Meerschaert M., *Mathematical Modeling*, 4th Edition, Academic Press, New York, **2013**.
- [69] Dym C., *Principles of Mathematical Modeling*, 2nd Edition, Academic Press, New York, **2004**.
- [70] Perju D., Geantă M., Șuta M., Rusnac C., *Automatizarea proceselor chimice*, Vol. 1, Editura Mirton, Timișoara, **1998**.
- [71] Hângănuț M., *Noțiuni de teoria sistemelor*, Atelierul de multiplicare al Institutului Politehnic, Cluj-Napoca, **1989**.
- [72] Șerban S., Șerbu T., Corâci I., *Teoria sistemelor*, Editura MatrixRom, București, **2000**.
- [73] Budișan N., *Teoria sistemelor*, Institutul Politehnic Traian-Vuia, Timișoara, **1980**.
- [74] Hângănuț M., *Teoria sistemelor*, Universitatea Tehnică, Cluj-Napoca, **1996**.
- [75] Ionescu V., *Teoria sistemelor*, Editura Didactică și Pedagogică, București, **1985**.
- [76] Dragomir T.L., *Elemente de teoria sistemelor*, Editura Politehnica, Timișoara, **2004**.
- [77] Popescu D., Nanu S., Voloșencu C., Peană L., Dan A.-M., Dragomir, T., *Teoria sistemelor. Aplicații 1*, Editura Politehnica, Timișoara, **2005**.
- [78] Isoc D., *Analiza, modelarea și identificarea sistemelor*, Editura Mediamira, Cluj-Napoca, **2001**.
- [79] Agachi Ș., *Automatizarea proceselor chimice*, Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, **1994**.
- [80] Calisevici M., Moldovan R., Glevitzky M., Perju D., *Mathematical Modelling of the Statistic Behaviour of a Heat Exchanger Pipe-in-Pipe Type Ensemble*, MicroCAD, International Scientific Conference, 22-23 March, Miskolc, Hungary, **2007**, 29-34.
- [81] Iordache O., Maria Gh., Corbu S., *Modelarea statistică și estimarea parametrilor proceselor chimice*, Editura Academiei Române, București, **1991**.
- [82] Calisevici M., Perju D., Brusturean G.A. (Dumitrel), Moldovan R., **Manea A.**, *Thermodynamometric procedure for measurement of liquid mixture concentration. II. Statistical modeling*, MicroCAD, International Scientific Conference, Fluid and heat engineering, 20-21 March, Miskolc, Hungary, **2008**, 81-86.
- [83] Calisevici N. M., *Teză de doctorat*, Universitatea Politehnica Timișoara, Editura Politehnica, **2011**.
- [84] Nichici A., Cicală E., Mee R., *Prelucrarea datelor experimentale. Curs și aplicații*, Centrul de multiplicare, Timișoara, **1996**.
- [85] Perju Delia, Todinca T., *Automatizarea proceselor chimice*, Vol. 2, Centrul de multiplicare al UTT, Timișoara, **1995**.
- [86] Luchin M., *Clasificarea și descrierea modelelor*, a XXVIII-a sesiune de comunicări științifice cu participare internațională, Academia Tehnică Militară, București, **1999**.
- [87] Luchin M., *Considerații asupra semnificației și conținutului conceptelor de model și modelare*, a XXVIII-a sesiune de comunicări științifice cu participare internațională, Academia Tehnică Militară, București, **1999**.

- [88] Luchin M., *Modelarea și procesul de cunoaștere*, Robotica și Management 1/1999, Reșița, **1999**.
- [89] Luchin M., *Tendințe actuale în abordarea teoriei modelării*, Robotica și Management 1/1999, Reșița, **1999**.
- [90] Biran A., Breiner M., *Matlab for Engineers*, Addison-Wesley Publishing Company, Harlow, England, **1996**.
- [91] Busenberg S., Forte B., Kuiken H.K., *Mathematical Modelling of Industrial Processes*, Springer-Verlag, Berlin, **1990**.
- [92] Perju D., Șuta M., Todincă T., Rusnac C., *Echipamente de automatizare pneumatice de joasă presiune. Aplicații*, Editura Politehnica, Timișoara, **2001**.
- [93] Perju D., Șuta M., Rusnac C., *Echipamente de automatizare pneumatice de joasă presiune*, Editura Politehnica, Timișoara, **2003**.
- [94] Voicu M., *Introducere în automatică*, Editura Polirom, Iași, **2002**.
- [95] Landau I.D., *System Identification and Control Design*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, **1990**.
- [96] Cameron I., Gani R., *Product and Process Modelling* 1st Edition, Elsevier, Amsterdam, **2011**.
- [97] Tertîșco M., Stoica P., *Identificarea și estimarea parametrilor sistemelor*, Editura Academiei RSR, București, **1980**.
- [98] Perju D., Dalea V., Șuta M., Rusnac C., Main Aspects Concerning Teaching of Environmental and Chemical Process Modeling at the Faculty of Industrial Chemistry and Environmental Engineering from the Politehnica University of Timișoara, *Buletinul Științific al Universității Politehnica Timișoara* **2000**, 45, 147-150.
- [99] Perju D., Dalea V., Șuta M., Rusnac C., Chemical Processes Control and Optimization – Significant Aspects in Chemical Environmental Engineers Education, *Buletinul Științific al Universității Politehnica Timișoara*, **2000**, 45, 143-146.
- [100] **Manea E. A.**, Perju D., Brusturean G.A., Calisevici M., Marinescu S., *Contributions to the Stabilization Processes of the Cosmetic Creams*, MicroCAD, International Scientific Conference, Materials Science and Technology, University of Miskolc, Hungary **2008**, p.65-70.
- [101] Todinca T., Perju Delia, Șuta M., *Optimizări în industria chimică*, Vol. 1, Centrul de multiplicare al Universității Tehnice Timișoara, **1993**.
- [102] Marinoiu V., Paraschiv N., *Automatizarea proceselor chimice*, Editura Tehnică, București, **1992**.
- [103] Leția T.S., Aștilean A.M., *Sisteme cu evenimente discrete: modelare, analiză, sinteză și control*, Editura Albastră, Cluj-Napoca, **1998**.
- [104] Bădiță M., Cristache S.E., *Statistică-Aplicații practice*, Editura Monden, **1998**.
- [105] Ungureanu Șt., *Conducerea automată a proceselor. Teorie și aplicații în ingineria chimică*, Volumul I, Editura Matrix Rom, București, **2005**.
- [106] Perju D., Șuta M., Dumitrel D., Tănăsie C., *The use of analogue-digital system for measuring the specific parameters of pH control system*, Proceeding of the 4th International Conference of PHD Students, University of Miskolc, Engineering Sciences 1, **2003**, 359.
- [107] Bequette B.W., *Process Dynamics. Modeling, Analysis and Simulation*, Prentice Hall PTR, New Jersey, **1998**.
- [108] Barbu Gh., *Modele de simulare cu aplicabilitate în fiabilitate*, Editura Tehnică, București, **1992**.
- [109] Iordache O., Maria Gh., Corbu S., *Modelarea statistică și estimarea parametrilor proceselor chimice*, Editura Academiei Române, București, **1991**.

- [110] Aloman A., *Statistică și probabilitate în experimentul științific*, Editura Matrix Rom, București, **1998**.
- [111] Ionescu V., *Teoria sistemelor*, Editura Didactică și Pedagogică, București, **1985**.
- [112] Mishra S., Gupta A.C., *Applied Statistical Modelling and data Analytics*, 1st Edition, Elsevier, Amsterdam, **2017**.
- [113] Jay L. Devore, *Probability Statistic for Engineering and the Sciences*, Eighth Edition, California Polytechnic State University, San Luis Obispo, **2010**.
- [114] Ross S., *Introduction to Probability and Statistics for Engineers and Scientists*, 6th Edition, Academic Press, New York, **2020**.
- [115] Serdobolskii V., *Multiparametric Statistics*, 1st Edition, Elsevier Science, Amsterdam, **2007**.
- [116] Kennedy H.P., Gentle J.E., *Statistical Computing*, Marcel Dekker Inc., New York & Basel, **1980**.
- [117] Rațiu Suciuc C., *Modelarea și simularea proceselor economice*, Editura Didactică și Pedagogică, București, **1995**.
- [118] Tănăsescu N., *Modelarea matematică și simularea numerică a proceselor tehnologice din industria alimentară*, Editura Matrix Rom, București, **2000**.
- [119] Freund R., Wilson W., *Statistical Methods*, 2nd Edition, Academic Press, **2003**.
- [120] Gorunescu F., Prodan A., *Modelare stochastică și simulare*, Editura Albastră, Cluj-Napoca, **2001**.
- [121] Dulău M., Oltean S., *Modelare și simulare. Lucrări de laborator*, Universitatea "Petru Maior", Târgu Mureș, **2003**.
- [122] Pătrășcioiu C., *Metode numerice aplicate în ingineria chimică*, Editura Matrix Rom, București, **2004**.
- [123] Borse G.J., *Numerical Methods with MATLAB*, PWS Publishing Company, Boston, **1997**.
- [124] Hahn B.D., Valentine D.F., *Essential MATLAB for engineers and scientists*, Elsevier Science & Technology, New York, **2019**.
- [125] Ghinea M., Firețeanu V., MATLAB, *Calcul numeric. Grafică. Aplicații*, Editura Teora, București, **2003**.
- [126] Landau I.D., *Identificarea și comanda sistemelor*, Editura Tehnică, București, **1997**.
- [127] Kilyeni S., *Metode numerice. Algoritme. Programe de calcul. Aplicații în energetică*, Ed. Orizonturi Universitare, ediția a 3 - a, Timișoara, **2004**.
- [128] Landau I.D., *System Identification and Control Design*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, **1990**.
- [129] Busenberg S., Forte B., Kuiken H.K., *Mathematical Modelling of Industrial Processes*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1992**.
- [130] Wheeler A.J., Ganji A.R., *Introduction to Engineering Experimentation*, Prentice Hall, New Jersey, **1996**.
- [131] Bequette B.W., *Process Dynamics. Modeling. Analysis and Simulation*, Prentice Hall PTR, New Jersey, **1998**.
- [132] Moldovan R.C., Perju D., Șuta M., Calisevici M., Marinescu S., Modelling and Simulation of the Electrothermal Gas-Flowmeter Static Behaviour, *Buletinul Științific al Universității Politehnica Timișoara*, Seria Chimie și Ingineria Mediului, **2007**, 52(66),21-26.
- [133] Șuta M., Perju D., Moldovan R.C., Calisevici M., Considerations Regarding the Improvement of the Heat Bonduary Layer Flowmeter Performance, *Buletinul Științific al Universității Politehnica Timișoara*, Seria Chimie și Ingineria Mediului, **2005**, 50(64), 22-25.

- [134] Roman L., Bojiță M., Robert Săndulescu R., Validarea metodelor de analiză și control, Editura medicală, **1998**.
- [135] Neagu C., Ioniță C., *Rețele neuronale. Teorie și aplicații în modelarea și simularea proceselor și sistemelor de producție*, Editura Matrix Rom, București, **2004**.
- [136] De Bortoli A.L., Greice A., Felipe P., *Modeling and Simulation of Reactive Flow*, 1st Edition, Elsevier, Amsterdam, **2015**.
- [137] Shanbhag D.N., *Stochastic Processes: Modeling and Simulation*, Vol.21, 1st Edition, Elsevier, Amsterdam, **2003**.
- [138] Curiac D., Filip I., *Teoria sistemelor și automatizări*, Centrul de multiplicare al Universității Politehnica, Timișoara, **1995**.
- [139] Foo D., Chemmangattuvalappil N., Chon C., Ng Kok Sum D., Elyas R., Chen C.L., Chien I.L., Lee H.Y., Elms R., *Chemical Engineering Process Simulation*, Elsevier, Amsterdam, **2017**.
- [140] Ross S., *Simulation*, 1st Edition, Academic Press, New York, **2012**.
- [141] Monitorul Oficial al României, Partea I, nr.230 bis / 03.IV.**2007**.
- [142] **Manea A.**, Pirlea H., Perju D., Brusturean G.A., Calisevici M., Study of Cosmetic Creams Stability as a Function of Temperature, *Buletinul Științific al Universității Politehnica Timișoara*, **2008**, 53(67), 50-55.
- [143] **Manea A.**, Tămaș A., Nițu S., Perju D., *The Study of the Rheological Behavior and the Oxidation Stability of Some Cosmetic Emulsions*, *Studia UBB Chemia*, **2021**, LXVI, 4, 283-295.
- [144] Merică E., Lungu M., *Reologia produselor cosmetice*, Editura Corson, **2000**.
- [145] Schramm G., *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*, 2nd ed.; Thermo Electron Karlsruhe, **2004**.
- [146] Miclăuș A., Pode V., *Cazuri particulare de curgere a fluidelor ideale și reale. Elemente de reologie*, Editura Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, **2018**.
- [147] Zengeni B.T., *Bingham Yield Stress and Bingham Plastic Viscosity of Homogeneous non-Newtonian Slurries*, Dissertation-Cape Peninsula University of Technology, **2016**, 9-22.
- [148] George H.F., Qureshi F., *Newton's law of viscosity, Newtonian and non-Newtonian fluids*, in *Encyclopedia of Tribology*, Wang Q.J., Chung Y.W. (Eds.) Springer Science+Business Media, NY, **2013**, 2419-2424.
- [149] Caenn R., Darley H.C.H., Gray G.R., *The rheology of drilling fluids, in Composition and properties of drilling and completion fluids*, 6th ed, Gulf Professional Publishing, **2011**, chapter 5, 183-185.
- [150] Popa M., Glevitzky I., Dumitrel G.A., Glevitzky M., Popa D., Study on Peroxide Values for Different Oils and Factors Affecting the Quality of Sunflower Oil, *Scientific Papers. Series E. Land Reclamation, Earth Observation & Surveying, Environmental Engineering*, **2017**, VI, 137-140.
- [151] Official Methods of Analysis of AOAC International, edited by P. Cunniff, 16th ed., AOAC International, Arlington, **1995**, Method 965.33.
- [152] Malvis A., Šimon P., Dubaj T., Sládková A., Ház A., Jablonský M., Sekretár S., Schmidt Š., Kreps, F., Burčová Z., Hodaifa G., Šurina I., Determination of the Thermal Oxidation Stability and the Kinetic Parameters of Commercial Extra Virgin Olive Oils from Different Varieties, *Journal of Chemistry*, **2019**, 4567973.
- [153] **Manea E.A.**, Perju D.M., Tămaș A., Systems Theory and the Study of Cosmetic Products, *Journal of Engineering Sciences and Innovation*, **2022**, 7, 1, 45-58.

- [154] **Manea E.A.**, Perju D.M., Tămaş A., Contributions to the Study of Cosmetic Emulsions Using Analytical – Experimental Mathematical Models, *Studia Ubb Chemia*, **2022**, LXVII, 2, 97-112.
- [155] **Manea A.**, Perju D., Tămaş A., The Method of Studying Cosmetic Creams Based on the Principles of Systems Theory and Mathematical Modeling Techniques”, *Cosmetics*, **2023**, 10(5), 118.

**LISTA PUBLICAȚIILOR REZULTATE
ÎN URMA TEZEI DE DOCTORAT,
PUBLICATE SUB AFILIERE UPT**

Ing. Elena Adela SELEJEAN (căs. MANEA)

1. Lucrări științifice publicate în reviste indexate ISI

L1.1. **A. Manea**, A. Tămaș, S. Nițu, D. Perju, "The Study of the Rheological Behavior and the Oxidation Stability of Some Cosmetic Emulsions", *Studia Ubb Chemia*, LXVI, 4, 283-295, 2021 (WOS 000731150600021)IF: 0,558

L1.2. **E. A. Manea**, M. D. Perju, A. Tămaș, "Contributions to the Study of Cosmetic Emulsions Using Analytical – Experimental Mathematical Models", *Studia Ubb Chemia*, LXVII, 2, 97-112, 2022 (WOS 000868939800006) IF: 0,300

L1.3. **A. Manea**, D. Perju, A. Tămaș, "The Method of Studying Cosmetic Creams Based on the Principles of Systems Theory and Mathematical Modeling Techniques", *Cosmetics 2023, Analytical Methods for Quality Control in Cosmetics*,10(5), 118, August 2023, IF: 3,3

2. Lucrări științifice publicate în volumele unor manifestări științifice (Proceedings) indexate ISI Proceedings

-

3. Lucrări științifice publicate în reviste de specialitate indexate BDI (cu specificarea BDI)

L3.1. **A. Manea**, H. Pirlea, D. Perju, G.A. Brusturean, M. Calisevici, "Study of Cosmetic Creams Stability as a Function of Temperature", *Chemical Bulletin of "Politehnica" University of Timisoara, Romania Series of Chemistry and Environmental Engineering*, 53(67), 1-2, pp.50-55, 2008

L3.2. **A. E. Manea**, M. D. Perju, A. Tămaș, "Systems Theory and the Study of Cosmetic Products", *Journal of Engineering Sciences and Innovation*, Volume 7, Issue 1/2022, 45-58, 2022

4. Lucrări științifice publicate în volumele unor manifestări științifice (Proceedings) indexate BDI

-

5. Lucrări științifice publicate în volumele unor manifestări științifice internaționale (Proceedings) din străinătate

L5.1. **A. Manea**, D. Perju, G.-A. Brusturean (Dumitrel), M. Calisevici, S. Marinescu, "Contribution to the Stabilization Processes of the Cosmetic Creams", *MicroCAD International Scientific Conference, Materials Science and Technology*, University of Miskolc, 978 963 661 812 4 0 / 978 963 661 816 5, pp.65-70, 20-21 martie, 2008

L5.2. S. Marinescu, D. Perju, G.A. Brusturean (Dumitrel), M. Calisevici, **A. Manea**, F. Dobren, "Continuous incinerator emissions monitoring systems", *MicroCAD International Scientific Conference, Waste Processing, Recycling*, University of Miskolc, 978 963 661 812 4 0 / 978 963 661 813 1, pp.87-91, 20-21 martie, 2008

L5.3. M. Calisevici, D. Perju, G.A. Brusturean (Dumitrel), R. Moldovan, **A. Manea**, "Thermodesimetric procedure for measurement of liquid mixture concentration. II. Statistical modeling", *MicroCAD International Scientific Conference, Fluid and heat engineering*, University of Miskolc, 978 963 66181240/978 963 661 816 2, pp.81-86, 20-21 martie, 2008

6. Lucrări științifice publicate în volumele unor manifestări științifice

L6.1. **A. Manea**, D. Perju, G.A. Dumitrel, L. Drăghici – "Monitoring methods of cosmetic creams stability", *Timisoara 's Academic Days*, XIth Edition, May 28-29, 2009

**ANEXA 1 - BAZA DE DATE EXPERIMENTALE UTILIZATĂ ÎN CADRUL
DIRECȚIEI DE CERCETARE 4.5.**

EMULSIA 1

Timp (luni)	Rez.la evap.(%)	pH	NTG/ml	Pseudomonas Aeruginosa/ml	Staphylococcus Aureus/ml
1	43,66	6,5	40	Abs	Abs
2	43,41	6,5	40	Abs	Abs
3	43,12	6,5	40	Abs	Abs
4	42,97	6,5	40	Abs	Abs
5	42,87	6,5	40	Abs	Abs
6	42,77	6,5	40	Abs	Abs
7	42,63	6,5	40	Abs	Abs
8	42,42	6,5	40	Abs	Abs
9	42,31	6,5	40	Abs	Abs
10	42,22	6,5	40	Abs	Abs
11	42,14	6,5	40	Abs	Abs
12	42,11	6,5	40	Abs	Abs
13	42,09	6,5	40	Abs	Abs
14	42,01	6,5	40	Abs	Abs
15	41,97	6,5	40	Abs	Abs
16	41,89	6,5	40	Abs	Abs
17	41,85	6,5	40	Abs	Abs
18	41,76	6,5	40	Abs	Abs
19	41,62	6,5	40	Abs	Abs
20	41,50	6,5	40	Abs	Abs
21	41,38	6,5	50	Abs	Abs
22	41,25	6,5	50	Abs	Abs
23	41,21	6,5	50	Abs	Abs
24	41,20	6,5	50	Abs	Abs
25	41,18	6,5	50	Abs	Abs
26	41,18	6,5	50	Abs	Abs
27	41,17	6,5	60	Abs	Abs
28	41,16	6,5	60	Abs	Abs
29	41,15	6,5	60	Abs	Abs
30	41,15	6,5	60	Abs	Abs
31	41,10	6,5	60	Abs	Abs
32	41,02	6,5	60	Abs	Abs
33	41,00	6,5	60	Abs	Abs
34	40,99	6,5	60	Abs	Abs
35	40,98	6,5	70	Abs	Abs
36	40,98	6,5	70	Abs	Abs
37	40,98	6,5	70	Abs	Abs
38	40,95	6,5	70	Abs	Abs
39	40,86	6	70	Abs	Abs
40	40,70	6	70	Abs	Abs
41	40,57	6	70	Abs	Abs
42	40,39	6	70	Abs	Abs
43	40,06	6	70	Abs	Abs
44	39,72	6	70	Abs	Abs
45	39,54	6	70	Abs	Abs
46	39,38	6	70	Abs	Abs
47	39,22	6	70	Abs	Abs
48	39,18	6	80	Abs	Abs

EMULSIA 2

Timp (luni)	Rez.la evap.(%)	pH	NTG/ml	Pseudomonas Aeruginosa/ml	Staphylococcus Aureus/ml
1	39,92	6,5	40	Abs	Abs
2	39,88	6,5	40	Abs	Abs
3	39,86	6,5	40	Abs	Abs
4	39,77	6,5	40	Abs	Abs
5	39,70	6,5	40	Abs	Abs
6	39,66	6,5	40	Abs	Abs
7	39,55	6,5	40	Abs	Abs
8	39,45	6,5	40	Abs	Abs
9	39,35	6,5	40	Abs	Abs
10	39,30	6,5	40	Abs	Abs
11	39,27	6,5	40	Abs	Abs
12	39,20	6,5	40	Abs	Abs
13	39,16	6,5	50	Abs	Abs
14	39,13	6,5	50	Abs	Abs
15	39,10	6,5	50	Abs	Abs
16	39,06	6,5	50	Abs	Abs
17	39,02	6,5	50	Abs	Abs
18	38,98	6,5	50	Abs	Abs
19	38,96	6,5	50	Abs	Abs
20	38,92	6,5	50	Abs	Abs
21	38,91	6,5	50	Abs	Abs
22	38,90	6,5	50	Abs	Abs
23	38,90	6,5	60	Abs	Abs
24	38,89	6,5	60	Abs	Abs
25	38,89	6,5	70	Abs	Abs
26	38,86	6,5	70	Abs	Abs
27	38,85	6,5	70	Abs	Abs
28	38,85	6,5	70	Abs	Abs
29	38,84	6,5	70	Abs	Abs
30	38,82	6,5	70	Abs	Abs
31	38,78	6,5	70	Abs	Abs
32	38,71	6,5	70	Abs	Abs
33	38,69	6,5	70	Abs	Abs
34	38,68	6,5	80	Abs	Abs
35	38,67	6,5	80	Abs	Abs
36	38,67	6,5	80	Abs	Abs
37	38,67	6,5	80	Abs	Abs
38	38,66	6,5	80	Abs	Abs
39	38,64	6,5	80	Abs	Abs
40	38,62	6,5	80	Abs	Abs
41	38,58	6,5	80	Abs	Abs
42	38,51	6,5	80	Abs	Abs
43	38,42	6,0	90	Abs	Abs
44	38,33	6,0	90	Abs	Abs
45	38,32	6,0	90	Abs	Abs
46	38,31	6,0	90	Abs	Abs
47	38,31	6,0	90	Abs	Abs
48	38,30	6,0	100	Abs	Abs

EMULSIA 3

Timp (luni)	Rez.la evap.(%)	pH	NTG/ml	Pseudomonas Aeruginosa/ml	Staphylococcus Aureus/ml
1	34,20	6,5	40	Abs	Abs
2	34,10	6,5	40	Abs	Abs
3	33,60	6,5	40	Abs	Abs
4	33,02	6,5	40	Abs	Abs
5	32,90	6,5	40	Abs	Abs
6	32,85	6,5	40	Abs	Abs
7	32,78	6,5	40	Abs	Abs
8	32,45	6,5	40	Abs	Abs
9	32,21	6,5	40	Abs	Abs
10	32,10	6,5	40	Abs	Abs
11	32,03	6,5	40	Abs	Abs
12	31,09	6,5	40	Abs	Abs
13	31,49	6,5	50	Abs	Abs
14	31,30	6,5	50	Abs	Abs
15	31,26	6,5	50	Abs	Abs
16	31,20	6,5	50	Abs	Abs
17	31,11	6,5	50	Abs	Abs
18	31,02	6,5	50	Abs	Abs
19	30,88	6,5	50	Abs	Abs
20	30,33	6,5	60	Abs	Abs
21	30,30	6,5	60	Abs	Abs
22	30,15	6,5	60	Abs	Abs
23	30,01	6,5	60	Abs	Abs
24	29,87	6,5	60	Abs	Abs
25	29,75	6,5	60	Abs	Abs
26	29,67	6,5	60	Abs	Abs
27	29,45	6,5	70	Abs	Abs
28	29,34	6,5	70	Abs	Abs
29	29,22	6,5	70	Abs	Abs
30	29,16	6,5	70	Abs	Abs
31	29,01	6,5	70	Abs	Abs
32	28,85	6,5	70	Abs	Abs
33	28,65	6,5	70	Abs	Abs
34	28,51	6,5	80	Abs	Abs
35	28,43	6,5	80	Abs	Abs
36	28,35	6,5	80	Abs	Abs
37	28,22	6,5	80	Abs	Abs
38	28,13	6,5	80	Abs	Abs
39	28,02	6,5	80	Abs	Abs
40	27,89	6,5	80	Abs	Abs
41	27,88	6,5	80	Abs	Abs
42	27,85	6,0	80	Abs	Abs
43	27,85	6,0	80	Abs	Abs
44	27,85	6,0	90	Abs	Abs
45	27,84	6,0	90	Abs	Abs
46	27,84	6,0	90	Abs	Abs
47	27,83	6,0	90	Abs	Abs
48	27,83	6,0	100	Abs	Abs

EMULSIA 4

Timp (luni)	Rez.la evap.(%)	pH	NTG/ml	Pseudomonas Aeruginosa/ml	Staphylococcus Aureus/ml
1	32,83	7	40	Abs	Abs
2	32,80	7	40	Abs	Abs
3	32,70	7	40	Abs	Abs
4	32,61	7	40	Abs	Abs
5	32,50	7	40	Abs	Abs
6	32,44	7	40	Abs	Abs
7	32,28	7	40	Abs	Abs
8	32,13	7	40	Abs	Abs
9	31,96	7	40	Abs	Abs
10	31,78	7	40	Abs	Abs
11	31,69	7	40	Abs	Abs
12	31,60	7	40	Abs	Abs
13	31,56	7	40	Abs	Abs
14	31,43	7	40	Abs	Abs
15	31,31	7	40	Abs	Abs
16	31,15	7	40	Abs	Abs
17	30,85	7	40	Abs	Abs
18	30,67	7	40	Abs	Abs
19	30,43	7	40	Abs	Abs
20	30,29	7	40	Abs	Abs
21	30,20	7	40	Abs	Abs
22	30,05	7	40	Abs	Abs
23	29,94	7	50	Abs	Abs
24	29,78	7	50	Abs	Abs
25	29,68	6,5	50	Abs	Abs
26	29,46	6,5	50	Abs	Abs
27	29,18	6,5	50	Abs	Abs
28	28,76	6,5	50	Abs	Abs
29	28,42	6,5	50	Abs	Abs
30	28,23	6,5	50	Abs	Abs
31	27,77	6,5	50	Abs	Abs
32	27,45	6,5	50	Abs	Abs
33	27,23	6,5	50	Abs	Abs
34	26,91	6,5	50	Abs	Abs
35	26,78	6,5	50	Abs	Abs
36	26,67	6,5	50	Abs	Abs
37	26,52	6,5	50	Abs	Abs
38	26,44	6,5	50	Abs	Abs
39	26,31	6,5	60	Abs	Abs
40	26,12	6	60	Abs	Abs
41	25,95	6	60	Abs	Abs
42	25,73	6	60	Abs	Abs
43	25,58	6	60	Abs	Abs
44	25,29	6	60	Abs	Abs
45	25,17	6	60	Abs	Abs
46	25,09	6	60	Abs	Abs
47	25,01	6	60	Abs	Abs
48	24,98	6	70	Abs	Abs

ANEXA 2 – RAPORT DE STUDIU ANALITIC PRIVIND TESTAREA STABILITĂȚII FIZICO-CHIMICE "CREMĂ ANTIRID REMINERALIZANTĂ "

GENMAR COSMETICS S.R.L.

BUCUREȘTI, Str. Doina nr 2, sector 5; Tel: +40214233609;
cont IBAN RO39 RNCB 0090 0005 0761 0001 - BCR Lipsani
e-mail : cosmetics@genmar.ro , web : www.genmar.ro

Firma este certificata ISO 9001:2015, ISO 14001:2015, ISO 45001:2018 de către Bureau Veritas Certification
sub acreditare UKAS

DIRECTOR GENERAL,
Ec. Eugen Tudorache



RAPORT DE STUDIU ANALITIC PRIVIND TESTAREA STABILITĂȚII FIZICO - CHIMICE CREMĂ ANTIRID REMINERALIZANTĂ

1. Beneficiar: VIRAGO BEAUTY SRL
2. Laborator/Prestator: LAFC Genmar Cosmetics;
3. Produsul investigational:

Identificare produs

Tabel 3.1

Denumire produs	CREMĂ ANTIRID REMINERALIZANTĂ
Categorie /Formă de prezentare	Produse pentru piele/Produse pentru ingrijirea pielii/ Produse pentru ingrijirea fetei, altele decat mastile pentru fata
Număr de Referință/ Formula produs	-
Număr lot/ data fabricației	01/ 07.2022

Codificare și ambalaj

Tabel 3.2.

Numărul și tipul unităților de produs	4 buc tip PP
Conținutul unității de produs	50 ml
Nr. Cod LAFC	264A

4. Scopul studiului:

Scopul este de a evalua stabilitatea fizico-chimică a produsului în condiții de depozitare rațional previzibile din punct de vedere al caracteristicilor organoleptice, parametrilor fizico-chimici și compatibilitatea cu ambalajul.

Un produs este considerat stabil dacă păstrat în condiții corespunzătoare, își menține neschimbate caracteristicile înscrise în monografia respectivă într-o perioadă de timp bine stabilită, numită perioadă de valabilitate.

5. Metodologia de testare:

Testarea stabilității este un experiment în care eșantioanele cu formulele cosmetice sunt puse în diferite condiții de mediu / depozitare pentru o anumită perioadă de timp pentru a simula ceea ce se va întâmpla cu produsul în timpul ciclului său de viață. La intervale de timp selectate, probele sunt evaluate pentru diferite caracteristici fizico-chimice, specifice categoriei de produs.

Studiile de stabilitate fizico-chimică se efectuează în diverse condiții de temperatură pentru stabilirea unei perioade de valabilitate.

Stabilitatea este urmărită și în condițiile unei accelerări voite a procedurii de separare.

5.1. Metode de testare a stabilității

5.1.1. Stabilitate fizico-chimică în condiții accelerate

Condiții de măsurare:

- Temperatura ambiantă: $23 \pm 2^\circ\text{C}$
- Temperaturi joase: $4 \pm 2^\circ\text{C}$
- Temperaturi ridicate: $40 \pm 2^\circ\text{C}$,
- Umiditate: $50 \pm 5\%$

Echipamente de măsură și control:

- Termohigrometru;
- Aparat frigorific;
- Etuvă termostată - Termostat Esac 50a;
- pH-metru Hanna Instruments;
- Balanță analitică Mettler Toledo;
- Picnometru din sticlă;

Ritmul testărilor: a 3-a zi, a 7-a zi, a 15-a zi, a 30-a zi, a 60-a zi, a 90-a zi.

Mod de lucru:

Parametrii fizico-chimici specifici probei supuse testului de stabilitate în condiții accelerate sunt examinați după o perioadă de repaus de 24h (t_0) de la data fabricației.

Ambalajele originale se țin în aparatul frigorific timp de 90 de zile la $4 \pm 2^\circ\text{C}$ și în etuvă la temperatura de $40^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, timp de 90 de zile.

La intervalele de timp stabilite, probele sunt examinate din punct de vedere organoleptic și fizico-chimic.

Proba se consideră stabilă dacă valorile determinărilor rămân constante pe perioada testării.

5.1.2. Compatibilitatea cu ambalajul - PP

Ambalajele pot afecta în mod direct stabilitatea produsului finit din cauza interacțiunilor care pot apărea între produs, ambalaj și mediul extern. De exemplu, constituenții produsului pot fi absorbiți în recipient sau poate reacționa chimic cu recipientul.

În plus, există posibilitatea ca recipientul să nu protejeze complet produsul de efectele negative ale oxigenului atmosferic și / sau ale vaporilor de apă, sau constituenții ingredientelor volatile se pot evapora prin acesta.

5.2. Parametrii cercetați și limite de admisibilitate

Tabel 5.2.1

CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE	CONDIIȚI DE ADMISIBILITATE
Aspect	Emulsie omogenă
Culoare	Crem
Miros	Plăcut parfumat
pH, unități de pH	5,00 - 7,00
Densitate relativă	0,9300 ± 0,02
Pierdere de masă, %	65 ± 5
Stabilitate la termostatare, minim 8 ore la 4 și 40°C	Stabil, nu separă în faze

5.3. Metode de testare pentru parametrii cercetați

Metodele de testare pentru parametrii menționați sunt precizate mai jos:

- Verificarea aspectului, culorii, mirosului s-a efectuat organoleptic, conform FR X, cap. IX.B., pag. 983 ;
- Verificarea pH-ului se realizează potențiomtric, direct pe produs, conform Farmacopeei Europene Ed 7, pag. 24, pct. 2.2.3;
- Densitatea relativă se determină cu picnometrul conform Farmacopeei Europene Ed. 7, pag. 25, pct. 2.2.5 ;
- Determinarea pierderii de masă s-a efectuat conform Farmacopeei Europene Ed. 7, pag. 244, pct. 2.2.32;
- Stabilitatea la termostatare, minim 8 ore la 4 și 40°C se efectuează conform FR X și PS-02-Ed4-R0;

Încercărilor fizico-chimice s-au efectuat conform metodelor de încercare acreditate de către Asociația de Acreditare din România – RENAR și a metodelor validate intern, ce au la bază Farmacopeea Europeană Ediția 7, Standarde naționale în vigoare, dar și Farmacopeea Română Ediția X în Laboratorul de încercări LAFC din GENMAR COSMETICS

5.4. Rezultate și discuții

CREMĂ ANTIRID REMINERALIZANTĂ conține: Aqua, Coco Caprylate/Caprates, Cetearyl Olivates, Sorbitan Olivates, Vitis Vinifera Seed oil, Helianthus annuus seed oil, Glycine soya oil, Olea Europaea fruit oil, Butyrospermum parkii butte, Theobroma cacao seed butter, Glycerin, Saccharomyces/Zinc ferment, Saccharomyces/Copper ferment, Saccharomyces/magnesium ferment, Saccharomyces/Iron ferment, Saccharomyces/Silicon ferment, Lactobacillus ferment lysate & Camellia Sinensis leaf extract& Punica Granatum extract& Caffeine, Vegetable collagen, Cetearyl alcohol, Imperata Cylindrica root extract, Sodium Hyaluronate, Benzyl alcohol, Chlorphenesin , parfum, Sodium Benzoate, conform informațiilor furnizate pentru elaborarea prezentului studiu nr. 1874/ 05.08.2022.

5.4.1. Compatibilitatea cu ambalajul - PP

Produsul **CREMĂ ANTIRID REMINERALIZANTĂ** este dozat în cutii airless de tip PP de capacitate 50 ml, prevăzute cu capac.

✓ Examen organoleptic

Produsul testat, conform metodologiei și procedurilor analitice de testare prezentate, și-a păstrat aspectul, mirosul și culoarea pe toată perioada testării.

✓ pH, unitati de pH

pH-ul pe perioada testării a scazut cu 0,46 unități de pH la $40 \pm 2^\circ\text{C}$ și cu 0,52 unități de pH la $4 \pm 2^\circ\text{C}$.
 pH-ul s-a menținut în intervalul stabilit inițial (5,00 – 7,00).

Tabel 5.4.1.1

	pH,unitati de pH						
	T ₀ 23 ± 2°C	A 3-a zi	A 7-a zi	A 15-a zi	A 30-a zi	A 60-a zi	A 90-a zi
40 ± 2°C	6,11	6,08 ± 0,08	6,02 ± 0,08	5,92 ± 0,08	5,86 ± 0,08	5,73 ± 0,07	5,65 ± 0,07
4 ± 2°C	± 0,08	6,05 ± 0,08	5,98 ± 0,08	5,81 ± 0,08	5,73 ± 0,07	5,64 ± 0,07	5,59 ± 0,07

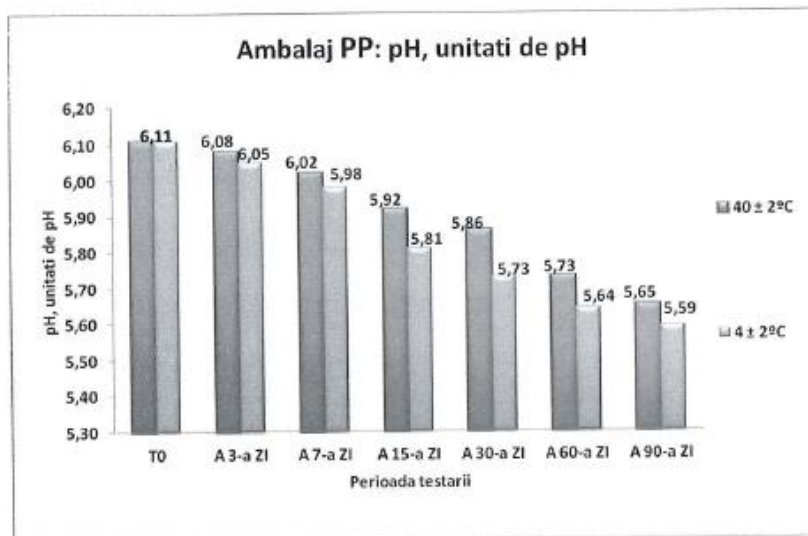


Fig. 5.4.1.1. Variația pH-ului pe perioada testării

✓ Pierdere de masă, %

Pe perioada testării, umiditatea produsului a scăzut cu 0,93% la $40 \pm 2^\circ\text{C}$ și cu 1,5 % la $4 \pm 2^\circ\text{C}$. Pierderea de masă, % s-a menținut în intervalul stabilit ($65 \pm 5\%$).

Tabel 5.4.1.2.

	Pierdere de masă, %						
	T ₀	A 3-a zi	A 7-a zi	A 15-a zi	A 30-a zi	A 60-a zi	A 90-a zi
$40 \pm 2^\circ\text{C}$	$23 \pm 2^\circ\text{C}$	62,90	62,83	62,71	62,51	62,21	61,99
	$\pm 1,54$	$\pm 1,54$	$\pm 1,54$	$\pm 1,54$	$\pm 1,53$	$\pm 1,52$	$\pm 1,52$
$4 \pm 2^\circ\text{C}$	$\pm 1,47$	62,77	62,63	62,44	62,11	61,73	61,42
		$\pm 1,54$	$\pm 1,53$	$\pm 1,53$	$\pm 1,52$	$\pm 1,51$	$\pm 1,50$

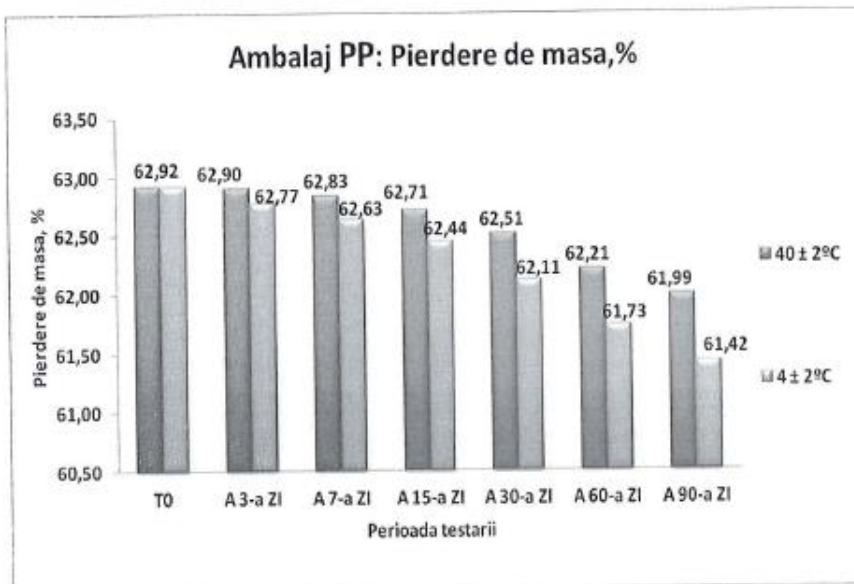


Fig. 5.4.1.2. Variația pierderii de masă pe perioada testării

✓ **Densitate relativă**

Densitatea relativă a produsului a scăzut pe perioada testării cu 0,0081 la $40 \pm 2^\circ\text{C}$ și cu 0,0129 la $4 \pm 2^\circ\text{C}$. Valorile s-au încadrat în intervalul impus inițial $0,9300 \pm 0,02$.

Tabel 5.4.1.3.

	Densitate relativă						
	T ₀ 23 ± 2°C	A 3-a zi	A 7-a zi	A 15-a zi	A 30-a zi	A 60-a zi	A 90-a zi
40 ± 2°C	0,9267	0,9260	0,9251	0,9237	0,9211	0,9193	0,9186
4 ± 2°C	0,9267	0,9255	0,9248	0,9222	0,9196	0,9163	0,9138

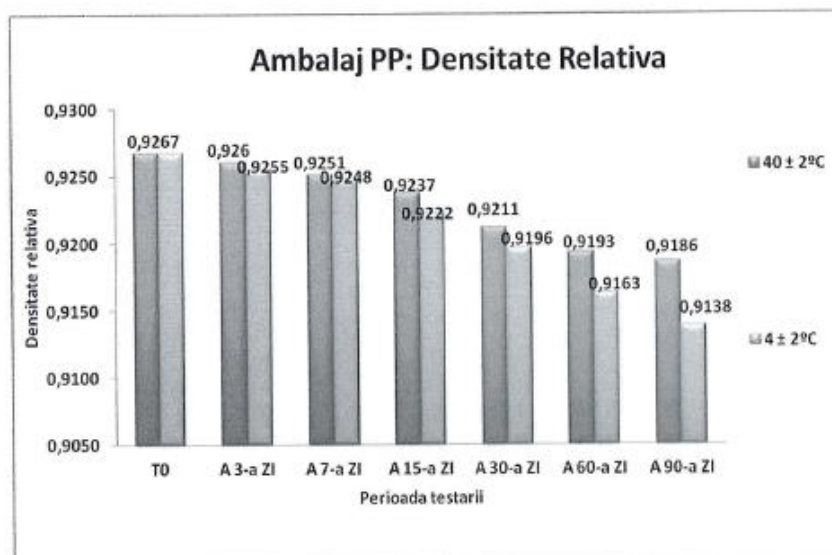


Fig. 5.4.1.3. Variația Densității relative pe perioada testării

Toate rezultatele s-au menținut în intervalele stabilite inițial în Certificatul de încercare. Materialul din care este confecționat recipientul nu a influențat rezultatele obținute.

Evoluția parametrilor pe perioada testării în ambalaj, se poate observa și în **Anexa I** la prezentul raport.

6. Concluzii:

Rezultatele analitice obținute confirmă faptul că produsul **CREMĂ ANTIRID REMINERALIZANTĂ**, testat din punct de vedere al stabilității parametrilor fizico-chimici, conform metodologiei și procedurii analitice prezentate (condiții accelerate), a fost stabil pe perioada testată, în ambalajul original.

6.1. Recomandări

Se estimează un termen de valabilitate de 24 luni pentru **CREMĂ ANTIRID REMINERALIZANTĂ**, lot: 01/ 07.2022, în condițiile respectării regimului de depozitare prevăzut mai jos.

Condiții de depozitare:

Se recomandă să se păstreze în ambalajele originale, ce nu permit pătrunderea luminii, în încăperi curate și uscate, la temperaturi cuprinse între 5 – 25°C.

7. Referințe:

- (1) *The European cosmetic Toiletry and Perfumery Association Colipa: Guidelines on stability testing of cosmetic products, martie 2004;*
- (2) *Regulamentul (CE) Nr. 1223/2009 al Parlamentului European și al Consiliului din 30 noiembrie 2009 privind produsele cosmetice;*
- (3) *Farmacopeea Europeană Ed. 7.*
- (4) *Farmacopeea Română Ed. X.*
- (5) *Procedură de sistem – Procesul de Cercetare (Proiectare – dezvoltare)- PS-02;*
- (6) *Estrin, Norman F and Akerson, James M., Cosmetic Regulation in a Competitive Environment, Chapter 15: "Stability Testing of Cosmetic Products" by Philip E. Minor;*
- (7) *International Federation of Societies of Cosmetic Chemists, IFSCC Monograph, Number 2: The fundamentals of stability testing, Michele Press, 1992 (<http://www.ifsc.org/pubs.htm>)*
- (8) *Idson, B., Stability Testing of Emulsions, Drug & Cosmetic Industry, Part I, Jan. 1993; Part II, Feb. 1993;*
- (9) *Cannell, John S., Fundamentals of Stability Testing, International Journal of Cosmetic Science7, 291-303 (1985);*
- (10) *Riger, M.M., Stability testing of Macroemulsions, Cosmetics & Toiletries, 106, 60-69, May 1991;*
- (11) *Particle Science, Drug developmets services, Emulsion Stability and Testing, Tehnical Brief 2011, volume 2;*
- (12) *Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products Intended for Consumers (SCCNFP) Notes of Guidance for the testing of cosmetic ingredients and their safety evaluation, 5th Revision, 20 October 2003.*
- (13) *The SCCS Notes of Guidance for the testing of Cosmetic Ingredients and their safety evaluation 9th revision, 4-3.3 Stability and physical and chemical characteristics of the finished cosmetic product.*

Departamentul
Control Tehnic al Calității,
Chim. Valeriu Tudorache



ANALIZAT,
LABORATOR ANALIZE FIZICO-CHIMICE
Șef Lab Ing. Chim. Denisa Radu

GENMAR COSMETICS
SEF LABORATOR
DENISA RADU
S.C. GENMAR COSMETICS S.R.L.
LABORATOR ANALITIC FIZICO-CHIMIC

Data: 21.11.2022

GENMAR COSMETICS S.R.L.BUCUREȘTI, Str. Doamna nr. 2, scosor 5, Telefon: +402142336099;
canta IBAN: RO39 0000 0000 0764 0001 - BCR, Lipsanie-mail: cosmetice@genmar.ro, web: www.genmar.ro

Firma este certificata ISO 9001:2015, ISO 14001:2015, ISO 45001:2018 de catre Bureau Veritas Certification sub acronimile UKAS

ANEXA I

Laborator: LAFI GENMAR COSMETICS
Denumirea produsului: CREMĂ ANTIRID REMINERALIZANTĂ
Lot/ Data producerii: 01/ 07.2022
Beneficiar : VIRAGO BEAUTY SRL
Data inceperii studiului: 04.08.2022
Nr. Cod Probă: 264A
Material: Ambalaj - PP

PARAMETRII FIZICO- CHIMICI ȘI CONDITIILE DE ADMISIBILITATE	REZULTATE ANALITICE											
	PERIOADELE DE TESTARE											
	T ₀ 23 ± 2°C	A 3-a ZI 40 ± 2°C		A 7-a ZI 40 ± 2°C		A 15-a ZI 40 ± 2°C		A 30-a ZI 40 ± 2°C		A 60-a ZI 40 ± 2°C		A 90-a ZI 40 ± 2°C
Aspect : Emulsie omogenă	Corespunde		Corespunde		Corespunde		Corespunde		Corespunde		Corespunde	
Culoare: Crem	Corespunde		Corespunde		Corespunde		Corespunde		Corespunde		Corespunde	
Miros: Plăcut parfumat	Corespunde		Corespunde		Corespunde		Corespunde		Corespunde		Corespunde	
pH, unitati de pH: 5,00 – 7,00	6,11 ± 0,08	6,05 ± 0,08	6,02 ± 0,08	5,98 ± 0,08	5,92 ± 0,08	5,81 ± 0,08	5,86 ± 0,08	5,73 ± 0,07	5,73 ± 0,07	5,64 ± 0,07	5,65 ± 0,07	5,59 ± 0,07
Densitate relativă: 0,9300± 0,02	0,9260		0,9255		0,9248		0,9237		0,9211		0,9196	
Pierdere de masă, % : 65 ± 5	62,90 ± 1,54	62,77 ± 1,54	62,83 ± 1,54	62,63 ± 1,53	62,71 ± 1,54	62,44 ± 1,53	62,51 ± 1,53	62,11 ± 1,52	62,21 ± 1,52	61,73 ± 1,51	61,99 ± 1,52	61,42 ± 1,50

S.C. GENMAR COSMETICS S.R.L.
 LABORATOR ÎNCERCĂRI
 FIZICO-CHIMICE

RAPORT DE STUDIU ANALITIC PRIVIND TESTAREA STABILITĂȚII FIZICO – CHIMICE CAR

GENMAR COSMETICS S.R.L.

BUCUREȘTI, Str. Doina nr 2, sector 5; Telefon: +40214233609;
 cont IBAN RO39 RNCB 0090 0005 0761 0001 - BCR Lipsani
 e-mail: genmarcosmetics@genmar.ro, web: www.genmar.ro

Firma este certificata ISO 9001:2015, ISO 14001:2015, ISO 45001:2018 de către Bureau Veritas Certification sub acreditare UKAS

ANEXA I

Stabilitate la termostatare, min 8 ore la 4 și 40°C	Stabilă, nu seară în faze	Stabilă, nu seară în faze	Stabilă, nu seară în faze	Stabilă, nu seară în faze	Stabilă, nu seară în faze	Stabilă, nu seară în faze

S.C. GENMAR COSMETICS S.R.L.
 LABORATOR ÎNCERCĂRI
 FIZICO-CHIMICE

GENMAR COSMETICS S.R.L.
 BUCUREȘTI, Str. Doina nr 2, sector 5; Tel: +40214233609;
 cont IBAN RO39 RNCB 0090 0005 0761 0001 - BCR Lipsani
 e-mail: cosmetics@genmar.ro, web: www.genmar.ro



LABORATOR DE ÎNCERCĂRI FIZICO-CHIMICE

acreditat pentru
 ÎNCERCARE



SR EN ISO IEC 17025:2018
 CERTIFICAT DE ACREDITARE
 LI 651

DIRECTOR GENERAL,

Ec. Eugen Tudorache



RAPORT DE ÎNCERCARE

nr. 264A din 02.08.2022

Denumire produs:

CREMĂ ANTIRID REMINERALIZANTĂ

Denumire și adresă client: SC Virago Beauty SRL, str. Sebastian Olariu, nr.14, FĂGET, jud. Timis, România

Data primirii probelor: 26.07.2022

Data executării încercărilor: 26.07.2022 – 02.08.2022

Matrice: Cremă/emulsie; 2 buc x 50 ml din lotul 01, data fabricației 07.2022.

Modul de prelevare și conservare a probelor: pe răspunderea clientului.

Procedura de esantionare: pe răspunderea clientului.

Nr. crt.	Încercare executată	UM	Cod proba	Rezultat	Metoda de încercare	Incertitudine măsurare
1.	*Aspect	-	264A	Emulsie omogenă	Farmacopeea Română FR X cap. IX.B, pag. 983	-
	*Culoare	-	264A	Crem	Farmacopeea Română FR X cap. IX.B, pag. 983	-
	*Miros	-	264A	Plăcut parfumat	Farmacopeea Română FR X cap. IX.B, pag. 983	-
2.	pH (23°C)	unități de pH	264A	6,11	Farmacopeea Europeana Ed 7 pct.2.2.3.	± 0,08
3.	*Densitate relativă	-	264A	0,9267	Farmacopeea Europeana Ed 7 pct.2.2.5.	-
4.	Pierdere de masă	%	264A	62,92	Farmacopeea Europeana Ed 7 pct.2.2.32.	± 1,47
5.	*Stabilitate la temperatură	-	264A	Stabilă, nu separă în faze	Farmacopeea Română FR X	-

Prezentul Raport de încercări se referă numai la probele supuse analizei.

Se interzice reproducerea parțială a Raportului de Încercare. Copii ale prezentului raport de încercare sunt valabile numai cu semnătura și stampila originală.

Încercările neacreditate sunt marcate cu o steluta în fața denumirii încercării efectuate.
Incertitudinea de măsurare a fost calculată pentru o probabilitate de 95% cu un coeficient $k=2$.
Incertitudinea de măsurare este exprimată în aceeași unitate de măsură ca și rezultatul.

Executant: Laboratorul Încercări Fizico-Chimice – SC GENMAR COSMETICS SRL

Șef laborator,
GENMAR COSMETICS
SEF LABORATOR
DENISA RADU
S.C. GENMAR COSMETICS S.R.L.
LABORATOR ÎNCERCĂRI
FIZICO-CHIMICE

Raport de încercare întocmit în 2 exemplare din care originalul la client.

Nr. Copie : |

GENMAR COSMETICS S.R.L.

BUCURESTI, Str. Doina nr 2, sector 5; Tel: +40214233609;
 cont IBAN RO39 RNCB 0090 0005 0761 0001 - BCR Lipsani
 e-mail : cosmetics@genmar.ro , web : www.genmar.ro , www.herbagen.ro;

Firma este certificată conform standardelor SR EN ISO 9001:2015, SR EN ISO 14001:2015,
 SR EN ISO 45001:2018 de către Bureau Veritas Certification sub acreditare UKAS

**CERTIFICAT DE ÎNCERCARE**

NR.: 264A DATA 02.08.2022



PRODUS:		CREMĂ ANTIRID REMINERALIZANTĂ	
BENEFICIAR: VIRAGO BEAUTY SRL	NR. LOT:	01	
ESANTIONARE: pe raspunderea clientului	Data fabricatiei:	07.2022	
SPECIFICAȚIE TEHNICĂ: -	Data expirării:	07.2024	

COD PROBA	DENUMIRE PARAMETRU	UM	PREVAZUT	METODA	INCERTITUDINE	REALIZAT
264A	Aspect	-	Emulsie omogenă	Farmacopeea Romana FR X cap. IX.B, pag. 983	-	Corespunde
264A	Culoare	-	Crem	Farmacopeea Romana FR X cap. IX.B, pag. 983	-	Corespunde
264A	Miros	-	Plăcut parfumat	Farmacopeea Romana FR X cap. IX.B, pag. 983	-	Corespunde
264A	pH (23°C)	unități de pH	5,00 - 7,00	Farmacopeea Europeana Ed 7 pct.2.2.3.	± 0,08	6,11
264A	Pierdere de masă	%	65 ± 5	Farmacopeea Europeana Ed 7 pct.2.2.32.	± 1,47	62,92
264A	Densitate relativă	-	0,9300 ± 0,02	Farmacopeea Europeana Ed 7 pct.2.2.5.	-	0,9267
264A	Stabilitate la termostatare, min 8 ore la 4 și 40°C	-	Stabilă, nu separă în faze	Farmacopeea Romana FR X	-	Stabilă, nu separă în faze

Incertitudinea de măsurare a fost calculată pentru o probabilitate de 95% cu un coeficient k=2.

Se interzice reproducerea parțială a certificatului fără aprobarea laboratorului emitent.

Acest certificat de încercare este emis în baza Raportului de Încercare nr. 264A.

DIRECTOR TEHNIC,
 Ing. Chim. Mariana Tudorache




Departamentul,
 Control Tehnic al Calității,
 Chim. Valeriu Tudorache

Pagina 1/1
 Cod PSP-02-F4-R0

ANEXA 3

E-mail apreciere lucrări publicate

 **With Reference to Systems Theory and the Study of Cosmetic Products**
5 mesaje

Dr. Shelby I. Chamberlain <chiefauthor@engineeringresearch.org>
Răspunde la: chiefauthor@engineeringresearch.org
Către: Adela Elena Manea <adelamanea@gmail.com>

6 aprilie 2022 la 09:51

GLOBAL JOURNAL
OF RESEARCH IN ENGINEERING, USA

To,

**Dr. Adela Elena Manea,
University Timisoara Romania,
Romania,**

Ref.: #RT1293

Dear Dr. Adela Elena Manea,

I am writing this email with regard to your research paper, "Systems Theory and the Study of Cosmetic Products". I read it and felt that your work is worthy of admiration. I have shared the finding of the paper with my colleagues. Other scholars of our research community have also commended them. It shows your potential to influence and inspire fellow researchers and scholars.

Your quest to explore new dimensions in your field that matches our journal's scope compels me to know more about your current research work. I can also connect you with our network of eminent researchers of your stream, along with recognizing your university.

Additionally, as I am Chief Author, I cordially invite you to send your future research articles/papers for publication in Global Journal of Research in Engineering, CrossRef DOI: 10.34257/GJRE.

As you might be aware, the Global Journals organization publishes multiple international, refereed, peer-reviewed, indexed, and hardbound **print journals**. Over two decades, more than twenty thousand authors have published their research with us following our next-generation publication benchmarks and NCBI/NLM PubMed JATS.

Global Journals Incorporated/Pvt. Ltd. is society-run, accredited, and is governed strictly by COPE standards. This internationally acclaimed US based organization is also an ISO affirmed group. Journal's homepages are at <https://globaljournals.org/journals/engineering/g-industrial-engineering> and <https://engineeringresearch.org>

GJRE itself comprises of several specialty journals like mechanical, automotive,

chemical, aerospace, civil, electronic, industrial, robotics, numerical engineering, general engineering, etc. I await your favorable response at the earliest to book a review slot in the upcoming issue of the 15th of the coming month.

I look forward to establishing a successful academic relationship with you.

Will you be continuing your work at University Timisoara Romania and publishing research articles advancing this specialization?

Stay safe in 2022 during the pandemic.

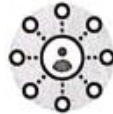
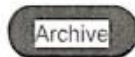
Regards,



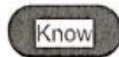
Dr. Shelby I. Chamberlain
D.Sc. in Robotics and Intelligent Autonomous Systems
Managing Editor
Department of Engineering and Technology



Browse Journals



Society Accredited



Contact Us



Global Journals® UK

2nd, Lansdowne, Lansdowne Rd.,
Croydon-Surrey Pin: CR9 2ER
United Kingdom

Global Journals® Headquarters

945th Concord Streets, Framingham
Massachusetts, Pin: 01701
United States of America

Follow us



If you wish I no longer get back to you, kindly let me know or unsubscribe from my academic network.

© Global Journals and group since 2001

This email is sent within academic community for Researcher/Scientist only and not meant for commercial purposes.



Manea Adela <adelamanea@gmail.com>

Selected as Book Chapter “Systems theory and the study of cosmetic products”

1 mesaj

Editor Tina <editor.tina9@gmail.com>
 Răspunde la: editor@bookpi.org
 Către: adelamanea@gmail.com

23 martie 2023 la 06:08

To
ADELA ELENA MANEA
Politehnica University Timisoara, Romania
Email: adelamanea@gmail.com

Subject: Selected as Book Chapter “Systems theory and the study of cosmetic products”

Dear Dr. ADELA ELENA MANEA,

We are glad that you are reading this mail. We hereby heartily congratulate you for the publication of your following paper. We appreciate your hard work and sincerity behind the publication of this excellent paper.

“Systems theory and the study of cosmetic products”

in

Journal of Engineering Sciences and Innovation Volume 7, Issue 1 / 2022, pp. 45-58

You are already aware that publication of research work in a peer-reviewed international journal has important value. At the same time publication of research work as a Book chapter in an Edited Book also has a significant importance in career. A research paper which has already been published in a journal can be published as a Book Chapter in an expanded form. It is completely legal and acceptable procedure in the academic world.

We have published more than 1000 books in last two years (<https://www.bpinternational.org/>). We are overwhelmed with pleasure for this tremendous response from researchers like you. We are going to publish more than 5 volumes in next two months in the following area. Therefore, with the same research paper you can get double benefit and it will enrich your resume.

We're happy to inform that your paper has been selected to be included as one of the potential book chapters of the following book. You're also welcome to publish your other research papers, which have been published in other journals. If you have any fresh manuscript, you can submit for review and inclusion as book chapter.

Book name: Research and Developments in Engineering Research

Details of charges are available below. Presently 80% discount on the publication charge has been announced for this month.

<https://www.bpinternational.org/wp-content/uploads/2019/04/9.Charges.pdf>

Features:

1. Professional review, editing and plagiarism checking.
2. Professional cover-page design and typesetting.
3. Specialized English editing and proofreading
4. Digital Object Identifier (DOI) allotment.
5. ISBN number (online and print version)
6. Online publication of the book and printing in the press.

7. Normally Books will be closed access to increase the possibility of sale and authors will retain the copyright of the book chapter/ books. Special request of open access books can also be considered in case of complete book publication.

Complimentary free services

1. Social media promotion of the book.
2. Online Press release of the book for better promotion.
3. Advertisement for the book in different News portals.
4. Circulation of the book in different digital book stores.
5. Search engine promotion, back-linking and optimization.
6. Promotional video preparation and sharing in YouTube, etc.

Copyright: When you publish your paper with CC-BY license in an open access journal, you hold the copyright of your paper. Therefore, CC-BY license gives you the permission to republish your journal article as book chapter. If you have not published your paper in Open Access journal and publisher holds the copyright, then our experts will guide you to get the permission to republish it as book chapter.

If you are interested please mail us. **Kindly please don't reply to this mail id as this mail id is not monitored.**

"Please reply us to editor.2@bookpi.org or submission@bookpi.info and send us your manuscript as an email attachment."

NOTE: You are very politely requested to note that this invitation is sent to you as a preliminary proposal for your book / book chapter. Without your written consent no book / book chapter will be published.

Thank you for your cooperation and valuable time.

With Regards

Ms. Sumona Bag

B P International

Email: editor.2@bookpi.org or submission@bookpi.info

Reg. Offices:

India: B P International, Guest House Road, Street no - 1/6, Hooghly, West Bengal, India, Corp. Firm Registration Number: L77527, Tele: +91 7439016438

UK: B P International, 27 Old Gloucester Street London WC1N 3AX, UK, Fax: +44 20-3031-1429

[Unsubscribe from this list!](#)