

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kosmetik

Definisi kosmetika menurut Peraturan Badan POM Tahun 2019, tentang persyaratan teknis bahan kosmetika bahwa kosmetika adalah bahan atau sediaan yang dimaksudkan untuk digunakan pada bagian luar tubuh manusia seperti epidermis, rambut, kuku, bibir, dan organ genital bagian luar, atau gigi dan membran mukosa mulut terutama untuk membersihkan, mewangikan, mengubah penampilan, dan/atau memperbaiki bau badan atau melindungi atau memelihara tubuh pada kondisi baik (BPOM RI, 2019).

Kosmetik yang beredar dipasaran sekarang ini dibuat dengan berbagai jenis bahan dasar dan cara pengolahannya. Menurut bahan yang digunakan dan cara pengolahannya, kosmetik dapat dibagi menjadi 2 (dua) golongan besar yaitu kosmetik tradisional dan kosmetik modern. Kosmetika tradisional adalah kosmetika alamiah atau kosmetika asli yang dapat dibuat sendiri langsung dari bahan-bahan segar atau yang telah dikeringkan, buah-buahan dan tanam-tanaman. Cara tradisional ini merupakan kebiasaan atau tradisi yang diwariskan turun-temurun dan leluhur atau nenek moyang sejak dulu (Tranggono, 2007).

Menurut Tranggono (2007) kosmetik modern adalah kosmetik yang diproduksi secara pabrik (laboratorium), dimana telah dicampur dengan zat-zat kimia untuk mengawetkan kosmetika tersebut agar tahan lama, sehingga tidak cepat rusak. Selain berdasarkan bahan yang digunakan dan cara pengolahannya, kosmetika juga dapat digolongkan berdasarkan kegunaannya bagi kulit, yaitu:

1. Kosmetik perawatan kulit (skin care cosmetic)
 - a. Kosmetik untuk membersihkan kulit (cleanser), misalnya sabun, susu pembersih wajah, dan penyegar kulit (fresh ner). Untuk membersihkannya dapat digunakan krim atau susu pembersih. Sedangkan kotoran yang berupa sel-sel kulit yang sudah mati perlu

diampelas menggunakan krim pengampelas (scrub cream) atau scrub soap

- b. Kosmetik untuk melembabkan kulit merupakan kosmetika nutrisi kulit yang dapat memberi makanan pada kulit dan berguna untuk memperbaiki kondisi kulit. (moisteriser), misalnya moisterizer cream, night cream.
- c. Kosmetik pelindung kulit dari sinar matahari sangat diperlukan untuk melindungi kulit dari bahaya sinar ultraviolet, misalnya sunscreen cream dan sunscreen foundation, sun block cream/lotion.
- d. Kosmetik untuk menipis atau mengelupas kulit (peeling) yang bertujuan untuk mengangkat atau membuang sel-sel kulit yang sudah mati pada lapisan tanduk kulit agar tidak menumpuk, misalnya scrub cream yang berisi butiran-butiran halus yang berfungsi sebagai pengampelas (abrasive).
- e. Kosmetika pencegah dan penyembuh kelainan pada kulit. Kosmetika jenis ini misalnya untuk mencegah dan mengatasi jerawat dapat digunakan cream jerawat atau lotion jerawat. Untuk mengobati noda-noda hitam dapat digunakan krim pemutih. Jenis kosmetika ini disebut cosmedics .

2. Kosmetik riasan (dekoratif atau make up)

Jenis ini berfungsi untuk merias atau menutup cacat pada kulit sehingga menghasilkan penampilan yang lebih menarik. Dalam kosmetik riasan peran zat pewarna dan pewangi sangat besar.

2.2 Krim

Krim merupakan produk setengah padat berupa emulsi kental yang mengandung air minimal 60%, produk ini ditujukan untuk pemakaian luar. Ada dua jenis krim yaitu *water-oil type cream (A/M)* dan *water-oil type cream (M/A)*. Pengemulsi digunakan untuk membuat krim. Sediaan ini umumnya dalam bentuk surfaktan anionik, kationik dan anionik (Anief, 2000).

Krim dengan basis minyak dalam air memiliki sifat yang lebih nyaman dan lebih disukai oleh masyarakat, karena memberikan konsistensi yang berminyak dan cenderung lengket, namun banyak bahan aktif yang bersifat hidrofobik yang lebih mudah terlepas saat pengaplikasian. Krim air dalam minyak sering digunakan untuk memberikan efek emolien pada kulit. Sediaan krim banyak digunakan dalam sediaan medis, misalnya sediaan antiradang, antijamur, anestesi, antibiotik dan hormonal. Sediaan krim juga sering digunakan dalam industri kosmetik, misalnya sebagai bahan pembersih, emolien, tabir surya, bahan anti penuaan dan masih banyak lagi (Astuti et al., 2015).

2.2.1 Tipe Krim

Menurut Astuti et al. (2015) ada 2 tipe krim yaitu :

a. Tipe minyak dalam air (M/A)

Krim tipe M/A merupakan krim yang fase terluarnya berupa air sehingga mudah dibilas dengan air dan tidak menempel atau menodai pakaian. Contoh: Vanishing Cream adalah produk kosmetik yang digunakan untuk membersihkan, melembabkan dan sebagai make-up cream. Krim yang mudah menguap sebagai pelembab (moisturizer) meninggalkan lapisan/lapisan berminyak pada kulit

b. Tipe air dalam minyak (A/M)

Jenis krim A/M adalah krim dengan fase minyak eksternal yang tidak mudah luntur, meninggalkan noda atau lengket pada pakaian dan tidak mudah kering. Contoh: Cold Cream adalah produk kosmetik yang digunakan untuk memberikan rasa dingin dan nyaman pada kulit, seperti krim pembersih, berwarna putih dan bebas butiran. Krim dingin mengandung minyak mineral dalam jumlah besar.

2.2.2 Sifat dasar Krim yang Ideal

Menurut Astuti et al. (2015), ada beberapa sifat dasar krim, yaitu :

1. Tercampur merata dengan baik dengan bahan obat

2. Stabil dalam penyimpanan.
3. Mudah dicuci dengan air.
4. Mudah melepaskan bahan obat
5. Mudah diformulasikan
6. Reaksi netral
7. Tidak merangsang kulit.
8. Di Dalam sediaan secara fisik cukup halus dan kental

2.2.3 Syarat Sediaan Krim

Sediaan krim berfungsi sebagai pembawa bahan aktif dalam perawatan lokal dan juga banyak digunakan dalam industri kosmetik, misalnya sebagai krim pelembab dan krim pelindung terhadap iritasi eksternal. Menurut Anief (2000) sediaan krim harus memenuhi kualitas dasar sebagai berikut :

- a. Stabil selama penyimpanan pada suhu kamar, dan bebas dari inkompatibilitas.
- b. Mudah digunakan dan terdistribusi merata pada kulit serta mudah dihilangkan.
- c. Mengandung zat yang lunak, halus, dan bercampur sehingga sediaan homogen.
- d. Obat terdistribusi merata pada dasar krim.

2.3 Krim Pemutih

Krim pemutih merupakan campuran bahan kimia dan atau bahan lainnya dengan khasiat dapat menyamarkan noda hitam pada kulit. Tujuan penggunaannya dalam waktu lama dapat menghilangkan dan mengurangi hiperpigmentasi pada kulit, tetapi penggunaannya secara terus menerus dapat menimbulkan pigmentasi dengan efek permanen. Penggunaan asam retinoat sebagai zat pemutih dalam kosmetik masih terus berlangsung dan bahkan semakin banyak di pasarkan di toko-toko kosmetik maupun di pasar modern atau tradisional (Rohaya et al., 2017).

Menurut Andriyani (2011) cara penggunaan produk whitening kulit dibedakan menjadi 2 (dua), yaitu:

1. Skin Bleaching

Produk whitening yang mengandung bahan aktif yang kuat, yang berfungsi memudahkan noda-noda hitam pada kulit. Cara penggunaan produk tersebut adalah dengan mengoleskan tipis-tipis pada daerah kulit dengan noda hitam, tidak digunakan secara merata pada kulit dan tidak digunakan pada siang hari.

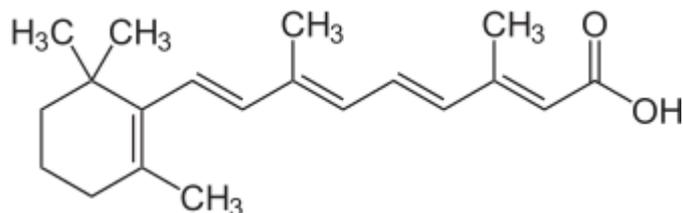
2. Skin Lightening

Produk perawatan kulit yang digunakan dengan tujuan agar kulit pemakai tampak lebih putih, cerah dan bercahaya. Produk whitening kategori ini dapat digunakan secara merata pada seluruh permukaan kulit.

2.4 Asam Retinoat

Asam retinoat adalah bentuk asam dan bentuk aktif dari vitamin A (retinol), juga dikenal sebagai tretinoin, asam retinoat sering digunakan sebagai suplemen vitamin A bentuk topikal. Asam retinoat adalah jenis obat keras yang hanya bisa dibeli dengan resep dokter. Asam retinoat merupakan turunan vitamin A dalam bentuk asam, terbentuk dari retinoid dalam bentuk alkohol (Suhartini & Citraningtyas, 2013).

Menurut Farmakope Indonesia Edisi VI, Asam retinoat mengandung tidak kurang dari 97,0% dan tidak lebih dari 103,0% $C_{20}H_{28}O_2$ dihitung terhadap zat kering. Pada krim asam retinoat mengandung tidak kurang dari 90,0% dan tidak lebih dari 120,0% dari jumlah yang tertera pada etiket. Sifat fisika dan kimia asam retinoat yaitu :



Rumus Molekul : $C_{20}H_{28}O_2$

Berat Molekul : 300,44

Pemerian : Serbuk hablur, kuning sampai jingga muda
Kelarutan : Tidak larut dalam air, sukar larut dalam etanol
dan dalam kloroform

Menurut Farmakope edisi VI, baku pembanding asam retinoat *BPFI*; harus disimpan ampul pada suhu dibawah 0° , biarkan mencapai suhu ruang sebelum dibuka dan digunakan isi segera setelah ampul dibuka. (*Catatan : Hindari kontak dengan cahaya kuat dan gunakan alat kaca aktinik rendah pada pelaksanaan prosedur ini*) (Kementrian Kesehatan RI, 2020).

2.4.1 Penggunaan Asam Retinoat

Asam retinoat merupakan zat peremajaan non-eksfoliasi karena bersifat iritan yang menginduksi aktivitas mitosis untuk membentuk stratum korneum yang padat dan halus, meningkatkan kolagen dan glikosaminoglikan pada dermis, membuat kulit tebal dan kencang, serta meningkatkan pembuluh darah kulit. penyebab kulit. menjadi merah dan segar (Menaldi & Linuwih, 2003).

Asam retinoat mampu mengatur pembentukan dan penghancuran sel-sel kulit. Kemampuannya mengatur siklus hidup sel ini juga dimanfaatkan oleh kosmetik anti aging atau efek-efek penuaan (BPOM RI, 2008). Penggunaan Asam Retinoat / tretinoin sebagai obat keras, hanya boleh dengan resep dokter, namun kenyataannya ditemukan dijual bebas kosmetik yang mengandung tretinoin (BPOM RI, 2006).

2.4.2 Efek Samping Asam Retinoat

Asam Retinoat atau Tretinoin mempunyai efek samping bagi kulit yang sensitif,

2.5 Kromatografi Lapis Tipis

Menurut Wulandari (2011) Kromatografi lapis tipis (KLT) merupakan suatu metode yang dapat memisahkan suatu senyawa dari campurannya

dengan menggunakan 2 fase yaitu fase diam dan fase gerak. Fase diam yang digunakan adalah silika gel, sedangkan fase geraknya adalah asam asetat glasial. Fase gerak yang dikenal sebagai pelarut pengembang akan bergerak sepanjang fase diam karena pengaruh kapiler pada pengembangan secara menaik (ascending), atau karena pengaruh gravitasi pada pengembangan secara menurun (descending).

2.5.1 Metode Kromatografi Lapis Tipis

Kromatografi lapis tipis dalam pelaksanaannya lebih mudah dan lebih murah dibandingkan dengan kromatografi kolom. Demikian juga peralatan yang digunakan. Dalam kromatografi lapis tipis, peralatan yang digunakan lebih sederhana dan dapat dikatakan bahwa hampir semua laboratorium dapat melaksanakan setiap saat secara tepat. Beberapa keuntungan lain kromatografi lapis tipis adalah :

1. Kromatografi lapis tipis banyak digunakan untuk tujuan analisis
2. Identifikasi pemisahan komponen dapat dilakukan dengan pereaksi warna, fluoresensi, atau dengan radiasi menggunakan sinar ultra violet
3. Dapat dilakukan elusi secara menaik (ascending), menurun (descending), atau dengan cara elusi 2 dimensi
4. Ketepatan penentuan kadar akan lebih baik karena komponen yang akan ditentukan merupakan bercak yang tidak bergerak.
5. Dalam analisis kualitatif, KLT dapat digunakan untuk uji identifikasi senyawa baku. Parameter pada KLT yang digunakan untuk identifikasi adalah nilai R_f . Dua senyawa dikatakan identik jika mempunyai nilai R_f yang sama jika diukur maka kondisi KLT yang sama. Untuk meyakinkan identifikasi dapat dilakukan dengan menggunakan lebih dari satu fase gerak dan jenis pereaksi semprot. Teknik spiking dengan menggunakan senyawa baku yang sudah diketahui sangat dianjurkan untuk lebih memantapkan pengambilan keputusan identifikasi senyawa.
6. Untuk penetapan secara kuantitatif ada dua cara. Pertama, bercak diukur langsung pada lempeng dengan menggunakan ukuran luas atau dengan teknik densitometry. Cara kedua adalah dengan mengorek

bercak lalu menetapkan kadar senyawa yang terdapat dalam bercak tersebut dengan metode analisis yang lain, misalkan dengan metode spektrofotometri (Syiah et al., 2018).

Dalam analisis kualitatif, KLT dapat digunakan untuk uji identifikasi senyawa baku. Parameter pada KLT yang digunakan untuk identifikasi adalah nilai Rf. Dua senyawa dikatakan identik jika mempunyai nilai Rf yang sama jika diukur maka kondisi KLT yang sama. Untuk meyakinkan identifikasi dapat dilakukan dengan menggunakan lebih dari satu fase gerak dan jenis pereaksi semprot. Teknik spiking dengan menggunakan senyawa baku yang sudah diketahui sangat dianjurkan untuk lebih memantapkan pengambilan keputusan identifikasi senyawa.

2.5.2 Fase Diam Kromatografi Lapis Tipis (KLT)

Fase diam yang digunakan dalam KLT merupakan penjerap berukuran kecil dengan diameter partikel antara 10-30 μm . Semakin kecil ukuran rata-rata partikel fase diam dan semakin sempit kisaran ukuran fase diam, maka semakin baik kinerja KLT dalam hal efisiensinya dan resolusinya. Lempeng KLT disiapkan dengan melapiskan penjerap ke permukaan lapisan kaca, gelas, atau aluminium dengan ketebalan 250 μm . Lempeng KLT telah tersedia di pasaran dengan berbagai ukuran dan telah ditambah dengan reagen fluoresen untuk memfasilitasi deteksi bercak solut. Di samping itu, lempeng KLT yang tersedia di pasaran sudah ditambah dengan agen pengikat, seperti kalsium sulfat (Syiah et al., 2018).

2.5.3 Fase Gerak Kromatografi Lapis Tipis (KLT)

Fase gerak pada KLT dapat dipilih dari pustaka, tetapi lebih sering dengan mencoba-coba karena waktu yang diperlukan hanya sebentar. Sistem paling sederhana ialah campuran 2 pelarut organik karena daya elusi campuran kedua pelarut ini dapat mudah diatur sedemikian rupa sehingga pemisahan dapat terjadi secara optimal. Berikut adalah beberapa petunjuk dalam memilih dan mengoptimasi fase gerak :

1. Fase gerak harus mempunyai kemurnian yang sangat tinggi karena KLT merupakan teknik yang sensitif.
2. Daya elusi fase gerak harus diatur sedemikian rupa sehingga harga Rf terletak antara 0,2-0,8 untuk memaksimalkan pemisahan.
3. Untuk pemisahan dengan menggunakan fase diam polar seperti silika gel, polaritas fase gerak akan menentukan kecepatan migrasi solut yang berarti juga menentukan nilai Rf. Penambahan pelarut yang bersifat sedikit polar seperti dietil eter ke dalam pelarut non polar seperti metil benzena akan meningkatkan harga Rf secara signifikan.
4. Solut-solut ionik dan solut-solut polar lebih baik digunakan campuran pelarut sebagai fase geraknya, seperti campuran air dan metanol dengan perbandingan tertentu. Penambahan sedikit asam etanoat atau amonia masing masing akan meningkatkan solut-solut yang bersifat basa dan asam (Syiah et al., 2018).

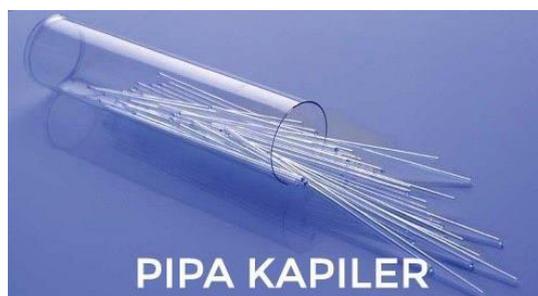
2.5.4 Aplikasi (Penotolan Sampel)

Menurut Wulandari (2011) Pemisahan pada kromatografi lapis tipis yang optimal akan diperoleh hanya jika menotolkan sampel dengan ukuran bercak kecil dan sesempit mungkin. Sebagaimana dalam prosedur kromatografi yang lain, jika sampel yang digunakan terlalu banyak maka akan menurunkan resolusi. Aplikasi sampel pada sorbent lempeng KLT dapat dilakukan secara manual dengan peralatan sederhana dan dapat juga dengan peralatan otomatis. Semakin tepat posisi penotolan dan kecepatan penotolan semakin baik kromatogram yang dihasilkan.

Sebelum aplikasi sampel pada lempeng KLT, posisi awal penotolan diberi tanda berupa titik dengan pensil dan akhir elusi ditandai berupa garis. Sedapat mungkin penandaan tidak merusak sorben KLT. Untuk aplikasi manual, terdapat beberapa alat penotolan sampel (Gambar 2.1). Alat aplikasi manual yang paling banyak digunakan adalah pipet mikro kapiler (microcaps). Dengan cara mencelupkan pipet kapiler mikro, larutan secara otomatis akan mengisi ruang dalam pipet mikro kapiler. Setelah terisi tempelkan pipet pada permukaan lempeng KLT maka larutan sampel akan

berpindah dari pipet kapiler menuju sorbent lempeng KLT. Penggunaan syringe lebih dipilih dibandingkan pipet kapiler pada beberapa kondisi :

1. Bila pelarut yang digunakan memiliki berat jenis tinggi, misalnya kloroform atau metilen klorida, sehingga cairan cenderung keluar dari pipet kapiler ketika pipet kapiler dalam posisi vertikal.
2. Bila pelarut yang digunakan sangat mudah menguap (titik didih 40-60 ° C) misalnya n-heksana, petroleum eter atau dietil eter. Gaya kapiler tidak dapat mengisi ruang pipet kapiler secara reproduibel.
3. Bila sampel mengandung surfaktan yang dapat mengurangi tegangan permukaan pipet kapiler sehingga pengisian ruang dalam pipet kapiler tidak reproduibel
4. Bila sampel berupa cairan kental yang sulit mengalir dalam pipet kapiler. Pengeluaran larutan dari pipet kapiler juga tidak bisa sempurna karena masih ada larutan yang menempel pada dinding dalam pipet kapiler sehingga volume sampel yang dikeluarkan juga tidak reproduibel.
5. Bila pelarut yang digunakan sulit menguap (titik didih $\geq 100^{\circ}\text{C}$) misalnya air. Pengeluaran larutan dari pipet kapiler juga tidak bisa sempurna karena masih ada larutan yang menempel pada dinding dalam pipet kapiler sehingga volume sampel yang dikeluarkan juga tidak reproduibel.



1.1 Gambar 2. 1 Pipa Kapiler

2.5.5 Deteksi Bercak

Bercak pemisahan pada KLT umumnya merupakan bercak yang tidak berwarna. Untuk penentuannya dapat dilakukan secara kimia, fisika, maupun biologi. Cara kimia yang biasa digunakan adalah dengan mereaksikan bercak dengan suatu pereaksi melalui cara penyemprotan sehingga bercak menjadi jelas. Cara fisika yang dapat digunakan untuk menampakkan bercak adalah dengan pencacahan radioaktif dan fluoresensi sinar ultraviolet. Fluoresensi sinar ultraviolet terutama untuk senyawa yang dapat berfluoresensi, membuat bercak akan terlihat jelas. Jika senyawa tidak dapat berfluoresensi maka bahan penyerapnya akan diberi indikator yang berfluoresensi, dengan demikian bercak akan kelihatan hitam sedang latar belakangnya akan kelihatan berfluoresensi (Rohman, 2007).

2.5.6 Metode analisis asam retinoat

Dalam penelitian analisis kandungan asam retinoat pada krim pemutih terdapat beberapa metode selain kromatografi lapis tipis (KLT). Diantaranya yaitu metode Spektrofotometri UV-Vis (Suhartini & Citraningtyas, 2013). Dan juga metode Kromatografi Cair Kinerja Tinggi (KCKT) (Nasiti, 2016). Terdapat daftar tabel publikasi penelitian yang teridentifikasi adanya asam retinoat pada krim pemutih dengan metode kromatografi lapis tipis (KLT

Tabel 2. 1 Publikasi Penelitian Analisis Asam Retinoat pada krim pemutih dengan metode KLT

No.	Sampel	Pengambilan Sampel	Fase Gerak	Hasil
1.	Krim Pemutih (Afifah et al., 2015)	Sampel yang di ambil sebanyak 15 sampel berasal dari pasar tradisional, pasar swalayan Borma dan klinik kecantikan (racikan dokter)	Larutan n-heksan - aseton 6:4	Hasil analisis menunjukkan terdapat 4 sampel yang positif mengandung asam retinoat nilai Rf pembandng : 0,41 nilai Rf hasil positif 0,41 ; 0,39 ; 0,39 dan :0,39
2.	Krim Pemutih Malam. (Wardana et al., 2022)	5 sampel krim pemutih dibeli di pasar Malang	Larutan n-heksan - aseton 6:4	Hasil analisis menunjukkan terdapat 3 sampel yang positif mengandung asam retinoat nilai Rf pembanding : 0,5 nilai Rf hasil positif 0,48; 0,42; 0,48; 0,48
3.	Krim Pemutih (Pradika et al., 2022)	5 sampel krim pemutih dibeli di <i>e-commerce</i> di Kota Jakarta	Larutan n-heksan - aseton 6:4	Hasil analisis menunjukkan terdapat 3 sampel yang positif mengandung asam retinoat nilai Rf pembanding : 0,80 nilai Rf hasil positif 0,80; 0,80; 0,80
4.	Krim pemutih yang dibeli pada Pasar Kota Manado. (Suhartini & Citraningtyas, 2013)	5 sampel krim pemutih dibeli di pasar Manado.	Larutan n-heksan - aseton 6:4	Hasil analisis menunjukkan terdapat 3 sampel yang positif mengandung asam retinoat nilai Rf pembanding : 0,64 nilai Rf hasil positif 0,64; 0,64; 0,64