

BAB II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Hasil Penelitian Terdahulu

Penelitian ini merujuk pada penelitian terdahulu yang telah dilakukan sebelumnya. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Rohman (Rohman *et al.*, 2015) dengan judul *Analysis of curcumin in Curcuma longa and Curcuma xanthorriza using FTIR spectroscopy and chemometrics*, melakukan penelitian mengenai analisis kandungan kurkumin dalam *Curcuma xanthorriza* dengan menggunakan metode spektrofotometri inframerah dan kalibrasi multivariat. Penelitian ini menghasilkan daerah yang dapat digunakan untuk pembacaan spektra kurkumin pada temulawak terletak pada bilangan gelombang 4000-650 cm^{-1} . Sedangkan hubungan antara *actual values* dari ekstrak etanolik temulawak menggunakan metode HPLC dan *prediksi value* menggunakan spektroskopi FTIR yang dikombinasi dengan PLS (*Partial Least Square*) secara kuantitatif menunjukkan kurkumin berada pada rentang bilangan gelombang 2000-950 cm^{-1} .

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Gisele Mara Silva Gonçalves tahun 2014 pada *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences* yang berjudul *Use of Curcuma longa in cosmetics : extraction of curcuminoid pigments, development of formulations, and in vitro skin permeation studies* telah melakukan penelitian dengan membuat sediaan krim menggunakan zat aktif berupa kurkumin dari kunyit. Tujuan dari penelitian tersebut adalah untuk mendapatkan ekstrak kaya kurkuminoid, mengembangkan formulasi topikal, menilai stabilitas, dan absorbsinya pada kulit (Mara *et al.*, 2014).

Penelitian yang akan dilakukan berbeda dengan penelitian sebelumnya. Penelitian ini melanjutkan penelitian dari (Rohman *et al.*, 2015) tetapi ekstrak kurkumin dari tanaman temulawak yang diperoleh akan diaplikasikan dalam formulasi krim simulasi yang digunakan sebagai pembanding dalam menentukan autentifikasi dalam sediaan krim temulawak. Sediaan krim temulawak yang digunakan adalah krim yang terdapat pada toko kosmetik di Purwokerto, untuk dianalisis kandungan kurkumin dilakukan dengan

menggunakan metode spektroskopi inframerah yang dikombinasikan dengan analisis kalibrasi multivariat PCA dan PLS.

2.2 Landasan Teori

A. Temulawak



Gambar 2.1 Rimpang Temulawak

(sumber : (Rohman *et al.*, 2015)

Temulawak (*Curcuma xanthorrhiza*) adalah salah satu tumbuhan Indonesia yang banyak digunakan sebagai obat atau bahan obat karena temulawak merupakan komponen penyusun hampir setiap jenis obat tradisional di Indonesia, baik sebagai simplisia tunggal maupun ramuan. Temulawak termasuk dalam famili *Zingiberaceae*, genus *Curcuma* dan spesies *Curcuma xanthorrhiza*. Tanaman ini mampu beradaptasi dengan berbagai kondisi lingkungan di daerah tropis. Temulawak dapat tumbuh di dataran rendah dan tinggi, bahkan sampai 1800 meter di atas permukaan laut (Afifah, 2003).

Menurut Wijayakusuma (2007) klasifikasi temulawak adalah sebagai berikut :

- Divisi : Spermatophyta
- Sub divisi : Angiospermae.
- Kelas : Monocotyledonae.
- Ordo : Zingiberales.
- Keluarga : Zingiberaceae.
- Genus : Curcuma.
- Spesies : Curcuma xanthorrhiza Roxb.

Bagian yang berkhasiat dari temulawak merupakan rimpangnya yang mengandung berbagai komponen kimia, diantaranya adalah zat kuning kurkumin, protein, pati, dan minyak atsiri. Pati merupakan salah satu komponen terbesar temulawak yang sering digunakan sebagai makanan bayi karena mudah dicerna. Minyak atsirinya mengandung senyawa phelandren, kamfer, borneol, sineal, xanthorhizol. Kandungan xanthorizol dan kurkumin ini yang menyebabkan temulawak sangat berkhasiat. Beberapa aktivitas biologis rimpang temulawak diketahui sebagai antioksidan, mengatasi inflamasi, immunostimulan (antikanker), anti jamur candida, dan anti bakteri patogen mulut selain itu dapat digunakan sebagai komponen pengatur haid dan mengatasi keputihan, serta sebagai bahan kosmetik.

Tabel 2.1 Komposisi Kandungan Kimia Temulawak dan Manfaatnya

No	Kandungan Kimia	Khasiat untuk kesehatan
1.	Zat tepung	Meningkatkan kerja ginjal,
2.	Kurkumin	<i>acnevulgaris</i> , antiinflamasi (antiradang),
3.	Minyak atsiri	antihepatotoksik (antikeracunan empedu),
4.	Kurkuminoid	antikolestrol, anemia, antioksidan, antikanker,
5.	Fellandrian	antimikroba, sakit limpa, asma, produksi ASI,
6.	Turmerol	meningkatkan nafsu makan, obat jerawat, sakit pinggang, sakit kepala, sakit cangkrag, cacar air, sariawan, asma, sakit perut waktu haid.
7.	Kamfer	
8.	Glukosida	
9.	Foluymetik	
10.	Karbinol	

Sumber : BPPT, 2002 dalam Istafid 2006

B. Temukunci



Gambar 2.2 Rimpang Temukunci

Temukunci (*Boesenbergia rotunda* (L.) Mansf.) ditemukan tumbuh liar di Jawa terutama di hutan jati di Jawa Tengah dan Jawa Timur. Tumbuh baik pada iklim panas dan lembab pada tanah yang relatif subur dengan pertukaran udara dan tata air yang baik. Pada tanah yang kurang baik tata airnya (sering tergenang air atau becek) pertumbuhan akan terganggu dan rimpang akan cepat busuk.

Sistematika tumbuhan temukunci menurut LIPI (2012) adalah sebagai berikut:

- Divisi : Spermatophyta
- Sub divisi : Angiospermae
- Kelas : Monocotyledoneae
- Ordo : Zingiberales
- Famili : Zingiberaceae
- Genus : Boesenbergia
- Spesies : *Boesenbergia rotunda* (L.) Mansf.

Rimpang temukunci (*Boesenbergia rotunda* (L.) Mansf.) merupakan tumbuhan yang termasuk dalam famili *Zingiberaceae*, yang mengandung minyak atsiri berupa 1,8-sineol, kamfer, borneol, pinmen, seskuiiterpen, zingiberon, curcumin, dan zeodarin. Kandungan lainnya berupa kardamonin, pinosembrin (5,7-dihidroksiflavon), pinostrobin (5-hidroksi-7-metoksiflavon), panduratin A, dan 4-hidroksipanduratin. Rimpang temukunci sebagai obat tradisional di Indonesia pada umumnya banyak digunakan sebagai obat batuk kering, sariawan, gangguan pada usus besar, perut membengkak, susah kencing pada anak-anak, radang selaput lendir pada mulut rahim, disentri, dan tumor/kanker (Parwata *et al.*, 2014).

Selain itu menurut penelitian Rukmana (2008) secara umum rimpang temukunci berkhasiat dalam mengobati penyakit rematik, radang lambung, radang selaput lender, peluruh air seni, malaria, sariawan, batuk kering, diare, cacingan, perut kembung, gangguan pada usus besar, penyakit kulit dan tonikum. Selain di Indonesia, negara lain seperti Thailand telah banyak memanfaatkan temukunci sebagai bumbu masak, obat peningkat gairah, kolik, disentri, antiinflamasi, antibakteri, antitumor, diare, antikembung,

serta menjaga kesehatan tubuh (Tewtrakul, Subhadirasakul, Karalai, Ponglimanont, & Cheenpracha, 2009).

C. Temuireng atau temu hitam



Gambar 2.3 Rimpang Temuireng

Temuireng dalam bahasa daerah dikenal dengan beberapa nama, antara lain : temu hitam (Minang), koneng hideung (Sunda), temu ireng (Jawa), temu ereng (Madura), dan temu erang (Sumatra). Tanaman ini berasal dari Burma, kemudian menyebar ke daerah-daerah tropis lainnya, terutama di wilayah IndoMalaya, termasuk Indonesia (Rahmat, 2004 :12-14).

Tanaman temu ireng merupakan tumbuhan yang memiliki klasifikasi dan karakteristik morfologi sebagai berikut.

Divisi : Magnoliophyta
Kelas : Liliopsida
Ordo : Zingiberales
Famili : Zingiberaceae
Genus : Curcuma
Spesies : Curcuma aeruginosa Roxb.

Tanaman temu hitam merupakan tanaman semak-semak yang berumur tahunan. Batangnya berwarna hijau dan agak lunak karena merupakan batang semu yang tersusun atas kumpulan pelepah daun, tinggi tanaman ini dapat mencapai 2 meter dengan bentuk daun lanset yang lebar. Temuireng merupakan salah satu tanaman tradisional Indonesia yang mengandung saponin, flavonoid, amilum, lemak, zat pahit, zat warna biru, tannin, polifenol, serta minyak atsiri 0,3-2% (Syamsulhidayat dan Hutapea, 1991). Sedangkan komponen utama yang terkandung dalam minyak rimpang

temuireng menurut Rahmat (2004) terdiri atas terpen, alkohol, ester, mineral, minyak atsiri, lemak, damar, dan kurkumin (Rahmat, 2004: 12-14).

D. Ekstraksi

1. Pengertian Ekstraksi

Menurut Departemen Kesehatan RI (2006), ekstraksi adalah proses penarikan kandungan kimia yang dapat larut dari suatu serbuk simplisia, sehingga terpisah dari bahan yang tidak dapat larut.

2. Jenis Metode Ekstraksi

Beberapa metode yang banyak digunakan untuk ekstraksi bahan alam antara lain:

a. Maserasi

Maserasi adalah proses ekstraksi simplisia menggunakan pelarut dengan beberapa kali pengadukan pada suhu ruangan. Prosedurnya dilakukan dengan merendam simplisia dalam pelarut yang sesuai dalam wadah tertutup. Pengadukan dilakukan dapat meningkatkan kecepatan ekstraksi. Kelemahan dari maserasi adalah prosesnya membutuhkan waktu yang cukup lama. Ekstraksi secara menyeluruh juga dapat menghabiskan sejumlah besar volume pelarut yang dapat berpotensi hilangnya metabolit. Beberapa senyawa juga tidak terekstraksi secara efisien jika kurang terlarut pada suhu kamar (27°C). Ekstraksi secara maserasi dilakukan pada suhu kamar (27°C), sehingga tidak menyebabkan degradasi metabolit yang tidak tahan panas (Departemen Kesehatan RI, 2006).

b. Perkolasi

Perkolasi merupakan proses mengekstraksi senyawa terlarut dari jaringan selular simplisia dengan pelarut yang selalu baru sampai sempurna yang umumnya dilakukan pada suhu ruangan (Departemen Kesehatan RI, 2006).

c. Soxhletasi

Metode ekstraksi soxhletasi adalah metode ekstraksi dengan prinsip pemanasan dan perendaman sampel. Hal itu menyebabkan

terjadinya pemecahan dinding dan membran sel akibat perbedaan tekanan antara di dalam dan di luar sel. Dengan demikian, metabolit sekunder yang ada di dalam sitoplasma akan terlarut ke dalam pelarut organik. Larutan itu kemudian menguap ke atas dan melewati pendingin udara yang akan mengembunkan uap tersebut menjadi tetesan yang akan terkumpul kembali. Bila larutan melewati batas lubang pipa samping soxhlet maka akan terjadi sirkulasi. Sirkulasi yang berulang itulah yang menghasilkan ekstrak yang baik (Departemen Kesehatan RI, 2006).

d. Refluks

Ekstraksi dengan cara ini pada dasarnya adalah ekstraksi berkesinambungan. Bahan yang akan diekstraksi direndam dengan cairan penyari dalam labu alas bulat yang dilengkapi dengan alat pendingin tegak, lalu dipanaskan sampai mendidih. Cairan penyari akan menguap, uap tersebut akan diembunkan dengan pendingin tegak dan akan kembali menyari zat aktif dalam simplisia tersebut. Ekstraksi ini biasanya dilakukan 3 kali dan setiap kali diekstraksi selama 4 jam (Departemen Kesehatan RI, 2006)

e. Digesti

Digesti adalah maserasi kinetik (dengan pengadukan kontinu) pada suhu yang lebih tinggi dari suhu ruangan, yaitu secara umum dilakukan pada suhu 40-50°C (Departemen Kesehatan RI, 2006).

f. Infusa

Infusa adalah ekstraksi dengan pelarut air pada suhu penangas air (bejana infus tercelup dalam penangas air mendidih), suhu terukur (96- 98°C) selama waktu tertentu (15-20 menit) (Departemen Kesehatan RI, 2006).

g. Dekokta

Dekokta adalah infus pada waktu yang lebih lama dan suhu sampai titik didih air, yaitu pada suhu 90-100°C selama 30 menit (Departemen Kesehatan RI, 2006).

3. Definisi dan Macam-macam Ekstrak

Ekstrak adalah sediaan kering, kental atau cair yang dibuat dengan menyari simplisia nabati atau hewani menurut cara yang paling cocok, di luar pengaruh cahaya matahari langsung (Departemen Kesehatan RI, 1979). Ekstrak berdasarkan sifatnya dapat dibagi menjadi:

- a. Ekstrak encer, sediaan yang masih dapat dituang
- b. Ekstrak kental, sediaan yang tidak dapat dituang dan memiliki kadar air sampai 30%
- c. Ekstrak kering, sediaan yang berbentuk serbuk, dibuat dari ekstrak tumbuhan yang diperoleh dari penguapan bahan pelarut
- d. Ekstrak cair, mengandung simplisia nabati yang mengandung etanol sebagai bahan pengawet.

4. Cairan Penyari atau Pelarut

Farmakope Indonesia menetapkan bahwa sebagai cairan penyari yang aman digunakan adalah air, etanol, etanol-air atau eter (Kementrian Kesehatan RI, 1986). Pemilihan cairan penyari harus mempertimbangkan banyak faktor. Cairan penyari yang baik harus memenuhi kriteria berikut :

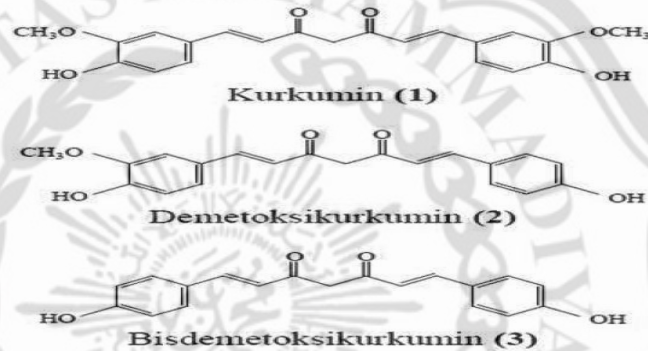
- a. Selektivitas
- b. Kemudahan bekerja dan proses dengan cairan tersebut
- c. Ekonomis
- d. Ramah lingkungan
- e. Keamanan (Kementrian Kesehatan RI, 2000).

Etanol merupakan golongan alkohol dengan jumlah atom karbon dua dan mempunyai nilai kepolaran 0,68. Keuntungan penggunaan etanol sebagai pelarut adalah mempunyai titik didih yang rendah sehingga lebih mudah menguap, oleh karena itu, jumlah etanol yang tertinggal di dalam ekstrak sangat sedikit. Etanol dipertimbangkan sebagai penyari karena lebih selektif, mikrobia sulit tumbuh dalam etanol 20% ke atas, tidak beracun, netral, absorpsinya baik, etanol dapat bercampur dengan air pada segala perbandingan, panas yang diperlukan untuk pemekatan lebih sedikit. Etanol dapat melarutkan alkaloid basa,

minyak menguap, glikosida, kurkumin, kumarin, antrakinon, flavonoid, steroid, damar dan klorofil, dengan demikian zat pengganggu yang terlarut hanya sedikit (Kementrian Kesehatan RI, 1986).

Etanol tidak menyebabkan pembengkakan membran sel dan memperbaiki stabilitas bahan obat terlarut. Keuntungan lain dari etanol mampu mengendapkan albumin dan menghambat kerja enzim. Etanol (70%) sangat efektif dalam menghasilkan jumlah bahan aktif yang optimal, dimana bahan pengganggu hanya skala kecil yang turun kedalam cairan pengestraksi (Kementrian Kesehatan RI, 1986).

E. Kurkuminoid



Gambar 1. Struktur kurkuminoid (Majeed dkk., 1995)

Gambar 2.4 Struktur Kimia (1)Kurkumin, (2) Demethoxycurcumin and (3) Bis-demethoxycurcumin

Sumber : (Ri *et al.*, 2014)

Kurkuminoid adalah suatu zat yang terdiri dari komponen senyawa kurkumin, desmetoksikurkumin, dan bisdemetoksikurkumin. Kurkuminoid yang terdapat pada rimpang temulawak hanya mempunyai 2 dari 3 komponen kurkuminoid utama yaitu kurkumin dan demetoksi kurkumin. Kurkumin sangat potensial sebagai antioksidan. Senyawa fenolik yang terdapat dalam kurkuminoid memiliki aktivitas antioksidan karena dapat mengikat oksigen sehingga oksigen tidak tersedia untuk proses oksidasi, selain itu juga dapat mengikat logam yang mampu mengkatalisis reaksi oksidasi. Perbedaan aktivitas antioksidan disebabkan adanya gugusan aktif pada kurkuminoid yang terletak pada gugus metoksil, karena pada bisdemetoksikurkumin kedua gugus metoksil telah tersubstitusi oleh atom

hidrogen, maka aktivitas antioksidannya paling rendah. Tetrahidroksi kurkumin mempunyai aktivitas yang lebih tinggi dari pada kurkumin dan yang paling rendah aktivitasnya adalah bisdemetoksikurkumin. (Ri *et al.*, 2014).

F. Kosmetik

Menurut Keputusan Kepala Badan Pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia No. HK.00.05.4.1745 tentang Kosmetik, dinyatakan bahwa definisi kosmetik adalah bahan atau sediaan yang dimaksudkan untuk digunakan pada bagian luar tubuh manusia (epidermis, rambut, kuku, bibir dan organ genital bagian luar) atau gigi dan mukosa mulut terutama untuk membersihkan, mewangikan, mengubah penampilan dan atau memperbaiki bau badan atau melindungi atau memelihara tubuh pada kondisi baik (BPOM RI, 2003).

Penggolongan kosmetik menurut Peraturan Menteri Kesehatan RI Nomor 045/C/SK/1977 tahun 1977, digolongkan berdasarkan sifat modern atau tradisionalnya, serta menurut kegunaannya bagi kulit, yaitu:

1. Menurut Peraturan Menteri Kesehatan RI, kosmetik dibagi menjadi 13 kelompok:
 - a. Preparat untuk bayi, misalnya minyak bayi dan bedak bayi.
 - b. Preparat untuk mandi, misalnya sabun mandi.
 - c. Preparat untuk mata, misalnya mascara.
 - d. Preparat wangi-wangian, misalnya parfum.
 - e. Preparat untuk rambut, misalnya cat rambut.
 - f. Preparat pewarna rambut, misalnya cat rambut.
 - g. Preparat make – up (kecuali mata), misalnya bedak dan lipstik.
 - h. Preparat untuk kebersihan mulut, misalnya pasta gigi.
 - i. Preparat untuk kebersihan badan, misalnya deodorant.
 - j. Preparat kuku, misalnya cat kuku dan losion kuku.
 - k. Preparat perawatan kulit, misalnya pembersih.
 - l. Preparat cukur, misalnya sabun cukur.
 - m. Preparat untuk sunscreen, misalnya sunscreen foundation.

2. Penggolongan Menurut Sifat dan Cara Pembuatannya dibagi menjadi :
 - a. Kosmetik modern yaitu kosmetik yang diramu dari bahan kimia diolah secara modern.
 - b. Kosmetik tradisional
 - 1) Diolah secara tradisional, misalnya mangir dan lulur yang dibuat dari bahan alam dan diolah menurut resep serta cara turun-temurun.
 - 2) Semi tradisional, diolah secara modern dan diberi bahan pengawet agar tahan lama.
 - 3) Hanya namanya yang tradisional, tanpa komponen yang benar-benar tradisional dan diberi zat warna yang menyerupai bahan tradisional.
3. Penggolongan Menurut Kegunaannya Bagi Kulit
 - a. Kosmetik perawatan kulit (*skin-care kosmetik*), jenis ini digunakan untuk merawat kebersihan dan kesehatan kulit. Termasuk di dalamnya adalah :
 - 1) Kosmetik untuk membersihkan kulit (*cleanser*), misalnya sabun dan penyegar kulit.
 - 2) Kosmetik untuk melembabkan kulit (*moisturizer*), misalnya krim malam.
 - 3) Kosmetik untuk menipiskan atau mengapelas kulit (*peeling*), misalnya scrub cream yang berisi butiran-butiran halus yang berfungsi sebagai pengapelas (*abrasiver*).
 - b. Kosmetik riasan (dekoratif atau *make-up*), jenis ini diperlukan untuk merias dan menutup cacat pada kulit sehingga menghasilkan penampilan yang lebih menarik.
 - c. Manfaat kosmetik dasar dari kecantikan adalah kesehatan. Kulit yang sehat adalah bagian yang langsung dapat kita lihat, karena kulit merupakan organ tubuh yang berada paling luar dan berfungsi sebagai pembungkus tubuh. Dengan demikian pemakaian kosmetik yang tepat akan bermanfaat bagi kesehatan tubuh.

G. Krim

1. Pengertian Krim

Krim adalah sediaan setengah padat yang mengandung satu atau lebih bahan kosmetik terlarut atau terdispersi dalam bahan dasar yang cocok, berupa emulsi kental mengandung tidak kurang 60% air ditujukan untuk pemakaian luar, yang diformulasikan sebagai emulsi air dalam minyak atau W/O seperti penyegar kulit dan minyak dalam air atau O/W seperti susu pembersih (Anief, 2010). Menurut Farmakope edisi V krim adalah bentuk sediaan setengah padat mengandung satu atau lebih bahan obat terlarut atau terdispersi dalam bahan dasar yang sesuai.

Krim lebih disukai dibandingkan salep karena daya tarik estetikanya, mudah menyebar dengan rata, mudah diserap dalam kulit jika digosokkan, mampu melekat pada permukaan kulit dalam waktu cukup lama dan mudah dicuci (Lachman *et al*, 2008). Krim harus memenuhi syarat stabil selama masih dipakai untuk mengobati, krim harus bebas dari inkompatibilitas, stabil pada suhu kamar, dan kelembabannya yang ada di dalam suhu kamar. Lunak semua zat dalam keadaan halus dan seluruh produk menjadi lunak serta homogen. Mudah dipakai, krim tipe emulsi adalah yang paling mudah dipakai dan dihilangkan dari kulit. Terdistribusi secara merata, obat harus terdispersi merata melalui dasar krim padat atau cair pada penggunaannya (Widodo, 2013).

2. Fungsi Krim

Krim berfungsi sebagai pembawa substansi obat untuk pengobatan kulit, dan sebagai pelindung untuk kulit yaitu mencegah kontak permukaan kulit dengan larutan berair dan rangsangan kulit. Krim diformulasikan untuk sediaan yang dapat bercampur dengan sekresi kulit. Sediaan krim dapat diaplikasikan pada kulit atau membran mukosa untuk pelindung, efek terapeutik, atau profilaksis yang tidak membutuhkan efek oklusif (Widodo, 2013).

3. Penggolongan Krim.

Krim digolongkan menjadi 2 tipe yaitu :

- a. Emulsi minyak dalam air merupakan basis yang dapat dicuci dengan air. Basis yang dapat dicuci dengan air akan membentuk suatu lapisan tipis yang semi permeabel, setelah air menguap pada tempat yang digunakan (Lachman *et al.* 1990).
- b. Emulsi air dalam minyak merupakan basis krim pendingin. Emulsi air dalam minyak dari sediaan semi padat cenderung membentuk suatu lapisan hidrofobik pada kulit. Suatu lapisan tipis minyak pelindung tetap berada pada kulit sesuai dengan penguapan air. Penguapan air yang lambat memberikan efek mendinginkan pada kulit (Lachman *et al.* 1990).

4. Keuntungan dan Kerugian Penggunaan Krim

Menurut Widodo (2013), keuntungan penggunaan sediaan krim adalah mudah menyebar rata, praktis, mudah dibersihkan atau dicuci, cara kerja berlangsung pada jaringan sempit, tidak lengket terutama tipe M/A, memberikan rasa dingin terutama tipe A/M, digunakan sebagai kosmetik dan bahan untuk pemakaian topikal, jumlah yang diabsorpsi tidak cukup beracun. Sedangkan kerugian penggunaan krim adalah susah dalam pembuatannya karena krim pembuatan krim harus dalam keadaan panas, gampang pecah karena dalam pembuatan formula tidak pas, serta mudah kering dan rusak khususnya tipe A/M, karena terganggunya sistem campuran, terutama disebabkan oleh perubahan suhu dan perubahan komposisi yang diakibatkan oleh penambahan salah satu fase secara berlebihan.

5. Basis Krim

a. Fase Minyak

Bahan obat yang larut dalam minyak dan bersifat asam. Contohnya, asam stearat, adeplanae, paraffin liquidum, paraffin solidum, minyak lemak, cera, cetaceum, vaselin, setil alkohol, stearil alkohol, dan sebagainya (Widodo, 2013).

b. Fase Air

Bahan obat yang larut dalam air dan bersifat basa. Contohnya Na.tetraborat (borax, Na biboras), trietanolamin/TEA, NaOH, KOH,

Na₂CO₃, gliserin, polieilenglikol/PEG, propilenglikol, dan surfaktan (Na lauril sulfat, Na setostearil alkohol, polisorbato/tween, span dan sebagainya) (Widodo, 2013).

c. Pengemulsi

Bahan pengemulsi yang digunakan dalam sediaan krim disesuaikan dengan jenis dan sifat krim yang akan dibuat atau dikehendaki. Misalnya, emulgide, lemak bulu domba, setaseum, setil alkohol, searil alkohol, trietanolamin stearat, polisorbato atau PEG (Widodo, 2013).

d. Pengawet

Bahan yang digunakan untuk meningkatkan stabilitas sediaan. Bahan pengawet yang digunakan umumnya metil paraben (nipagin) 0,12 – 0,18% dan propil paraben (nipasol) 0,02 – 0,05 % (Widodo, 2013).

e. Pendapar

Bahan yang digunakan untuk mempertahankan pH sediaan (Widodo, 2013).

f. Antioksidan

Bahan yang digunakan untuk mencegah ketengikan akibat oksidasi oleh cahaya akibat minyak tak jenuh.

g. Zat Berkhasiat

Bahan aktif yang terkandung didalam krim yang mempunyai khasiat.

H. Spektrofotometri Inframerah (FTIR)

Spektrofotometri inframerah disebut juga sebagai spektroskopi vibrasi, yang merupakan metode standar farmasi dan kimia analitik yang memberikan gambar getaran senyawa atom (Rakesh *et al.* 2014). Spektroskopi Inframerah adalah salah satu teknik spektroskopi yang paling umum digunakan oleh kimia organik dan anorganik. Spektroskopi IR memungkinkan untuk digunakan dalam deteksi suatu sampel karena spektra tersebut dapat dimanfaatkan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif. (Hof, 2003). Saat ini perkembangan transformasi fourier, spektroskopi FTIR digunakan secara luas dalam bidang farmasi, makanan,

lingkungan dan sebagainya (Che Man *et al.*, 2010). Menurut Rohman (2014), spektra IR dapat dibagi dalam 3 daerah :

Tabel 2.2 Pembagian Spektra IR (Rohman, 2014)

Daerah	Panjang Gelombang (nm)	Bilangan Gelombang (cm-1)
IR Dekat	800-2.500	12.500-4.000
IR Tengah	2.500-4.000	4.000-400
IR Jauh	25.000-1.000.000	400-10

Sumber : Rohman, 2014

Daerah yang paling penting untuk analisis kualitatif sistem organik adalah IR tengah dimana kebanyakan vibrasi dasar ditemukan pada daerah ini. Sementara itu, daerah IR dekat pada umumnya digunakan untuk konfirmasi struktur kimia, sedangkan daerah IR jauh sangat terbatas penggunaannya (Rohman, 2014). Spektrum IR merupakan jenis spektrum yang bersifat (1) spesifik terhadap suatu molekul; (2) sidik jari (*fingerprint*); (3) kuantitatif, yang mana intensitas puncak berkorelasi dengan konsentrasi; (4) non-destruktif (tidak merusak), yang berarti bahwa pada jenis penanganan sampel tertentu seperti dengan *Attenuated Total Reflectance* (ATR), sampel yang telah dianalisis IR dapat dianalisis dengan metode analisis lain; (5) bersifat universal, dalam persyaratan pengambilan sampelnya baik sampel padat, cair, gas, sampel antara padat dan cair atau gas (Stuart, 2004).

Spektrofotometri inframerah merupakan teknik analisis yang cepat, sensitif, tidak merusak (*non destructive*), serta tidak memerlukan preparasi sampel yang rumit. *Spektrofotometer Fourier Transform Infra Red* (FTIR) mempunyai sistem optik yang sama dengan spektrofotometer ultraviolet atau sinar tampak. Perbedaan utama terletak pada sumber energi dan sel. Sinar inframerah mempunyai energi yang lebih rendah dari sinar ultraviolet, sehingga tebal sel yang digunakan pada spektrofotometer lebih tipis daripada spektrofotometer lainnya. Spektrum FTIR dapat digunakan sebagai alat potensial yang memungkinkan seseorang untuk membuat diferensiasi pertama diantara lemak dan minyak karena kemampuan sebagai teknik sidik jari (Rohman *et al.* 2012). Saat ini dengan perkembangan transformasi fourier, spektroskopi FTIR digunakan secara

luas dalam bidang farmasi, makanan, lingkungan dan sebagainya (Che Man *et al.* 2010).

Menurut Tahid (1994) spektrofotometer inframerah terdiri atas 5 bagian utama, yaitu:

1. Sumber sinar, terbuat dari filamen Nerst atau global yang dipanaskan dengan menggunakan listrik sampai temperatur 1000 - 1800°
2. Beam Splitter, berupa material transparan dengan indeks relatif yang menghasilkan 50% radiasi yang akan diteruskan dan 50% radiasi akan direfleksikan.
3. Interferometer merupakan bagian utama dari FTIR dimana fungsinya untuk membentuk interferogram yang akan diteruskan ke detektor.
4. Daerah cuplikan, berkas acuan dan cuplikan masuk ke dalam daerah cuplikan dan masing-masing menembus sel acuan dan cuplikan yang bersesuaian.
5. Detektor adalah alat yang digunakan untuk mengukur energi pancaran yang lewat akibat adanya panas yang dihasilkan. Dua jenis detektor yang biasa digunakan adalah termokopel dan balometer.

Mekanisme yang terjadi pada spektrofotometer FTIR yaitu sinar datang dari sumber sinar yang kemudian diteruskan, lalu akan dipecah oleh pemecah sinar menjadi dua bagian sinar yang saling tegak lurus. Sinar tersebut kemudian dipantulkan oleh dua cermin yakni cermin diam dan cermin bergerak. Kemudian sinar hasil pantulan dari kedua cermin tersebut akan dipantulkan kembali menuju pemecah sinar untuk saling berinteraksi. Sebagian sinar akan diarahkan menuju cuplikan dan sebagian diarahkan menuju sumber. Gerakan cermin yang maju mundur akan menyebabkan sinar pada detektor berfluktuasi. Sinar akan saling menguatkan ketika kedua cermin memiliki jarak yang berbeda. Fluktuasi sinar yang sampai pada detektor akan menghasilkan sinyal pada detektor yang terdapat pada interferometer (Tahid, 1994).

Interferometer berfungsi untuk mengatur intensitas sumber sinar inframerah dengan mengubah dari posisi cermin pemantul yang memantulkan sinar dari sumber sinar ke sampel. Interferometer dengan

beam splitter digunakan untuk membelah sinar radiasi dari sumber inframerah menjadi dua bagian, yaitu bagian yang dipantulkan pada cermin yang tetap dan bagian yang ditransmisikan ke cermin yang bergerak. Adanya interferometer menjadikan spektrometer ini dapat mengukur semua frekuensi tunggal sebelum sinyal mencapai detektor. Hasil scanning berupa interferogram. Selanjutnya interferogram akan diubah menjadi spektrum antara intensitas dan frekuensi dengan bantuan komputer berdasarkan operasi matematika.

Radiasi IR yang dilewatkan melalui suatu cermin diteruskan mengenai senyawa analit organik, jika suatu senyawa menyerap radiasi IR maka molekul akan mengalami transisi vibrasional. Absorbansi radiasi IR merupakan suatu proses kuantitasi. Artinya, hanya frekuensi tertentu yang dapat diserap oleh suatu molekul. Supaya molekul menyerap radiasi IR, maka molekul tersebut harus mempunyai momen dipol yang berubah selama vibrasi (Rohman, 2014).

Macam-macam vibrasi ada dua, antara lain :

1. *Stretching* (vibrasi regang/ ulur)

Stretching merupakan vibrasi sepanjang ikatan sehingga terjadi perpanjangan atau pemendekan ikatan. Dalam *stretching* terdapat 2 macam, yaitu :

a. Uluran simetris (*symmetrical stretching*)

Uluran simetris adalah unit struktur bergerak bersamaan dan searah dalam satu bidang datar.

b. Uluran asimetris (*antisymmetrical stretching*)

Uluran asimetris adalah unit struktur bergerak bersamaan dan tidak searah tetapi masih dalam satu bidang datar.

2. Vibrasi Tekuk (*bending vibration*)

Vibrasi tekuk merupakan vibrasi yang disebabkan oleh sudut ikatan sehingga terjadi pembesaran atau pengecilan sudut ikatan. Vibrasi tekuk terbagi menjadi empat bagian, yaitu :

- a. Vibrasi guntingan (*scissoring*)
Vibrasi guntingan adalah unit struktur bergerak mengayun simetris dan masih dalam bidang datar.
- b. Vibrasi goyangan (*rocking*)
Vibrasi goyangan adalah unit struktur bergerak mengayun asimetris tetapi masih dalam bidang datar.
- c. Vibrasi kibasan (*wagging*)
Vibrasi kibasan adalah unit terstruktur bergerak menibas keluar dari bidang datar.
- d. Vibrasi pelintiran (*twisting*)
Vibrasi pelintiran adalah unit terstruktur berputar mengelilingi ikatan yang menghubungkan molekul induk dan berada di dalam bidang datar (Rohman, 2014).

Salah satu pengembangan yang menarik dari spektrofotometer FTIR adalah adanya teknik reflektan yang sederhana, yaitu sistem *Attenuated Total Reflectance* (ATR). ATR merupakan teknik yang baik dan tangguh untuk sampling inframerah. ATR berguna untuk sampling permukaan bahan yang halus, dimana bahan tersebut sangat tebal atau buram untuk pengukuran inframerah dengan transmisi. Teknik ATR bersifat *non destruktif*, preparasi sampel sedikit atau tidak memerlukan preparasi sampel, serta cepat (Sun, 2008). Teknik ATR digunakan untuk memperoleh spektra zat padat, cair, semipadat, dan lapisan tipis. ATR dilakukan dengan menggunakan aksesori dalam kompartemen sampel spektrofotometer FTIR (Rohman, 2014).

Spektroskopi inframerah ATR menggunakan fenomena pemantulan internal total. Berkas radiasi yang memasuki kristal akan mengalami pemantulan internal total ketika sudut datang pada permukaan antara sampel dan kristal lebih besar dari sudut kritisnya, sudut kritis merupakan fungsi indeks bias dua permukaan. Berkas sinar akan memasuki atau menembus sebagian panjang gelombangnya di luar permukaan yang memantulkan dan ketika suatu bahan yang secara selektif mampu menyerap radiasi yang berada di atas permukaan kristal ATR, berkas sinar akan

kehilangan energi pada panjang gelombang bahan (sampel) menyerap pada panjang gelombang tersebut. Radiasi yang diperkuat yang dihasilkan diukur dan diarahkan sebagai fungsi panjang gelombang dengan spektrofotometer IR dan memberikan peningkatan karakteristik spektra serapan sampel (Rohman, 2014).

I. Kemometrik

Kemometrik adalah cabang ilmu pengetahuan yang mengaplikasikan ilmu statistika dan matematika untuk mengelola data kimia. Kemometrik digunakan sebagai teknik untuk mengurangi data yang berukuran lebih besar dari instrumen seperti spektrofotometer. Kemometrik dalam spektroskopi berfungsi untuk meningkatkan kualitas data. Beberapa jenis kemometrik yang sering digunakan, salah satunya ialah metode kemometrik yang terkait dengan pengelompokan. Ada dua macam pengelompokan dalam kemometrika, yaitu pengelompokan yang disupervisi, seperti analisis diskriminan dan pengelompokan yang tidak disupervisi, seperti analisis komponen utama (PCA). Penjelasan metode tersebut adalah :

1. *Principal Component Analysis* (PCA)

Principal Component Analysis (PCA) merupakan metode analisis untuk membangun model multivariat linier pada data yang kompleks. Pengembangan metode ini dilakukan dengan menggunakan vektor basis ortogonal, atau yang biasa disebut dengan komponen utama (*principal component*). Tujuan utama PCA adalah untuk mengeliminasi komponen utama yang terkait dengan noise, sehingga dapat meminimalkan efek dari kesalahan pengukuran. Komponen utama merupakan komponen yang dapat mengekstrak informasi sebanyak-banyaknya dari suatu data. *First principal component* (PC1) digunakan untuk menunjukkan variasi terbanyak dalam suatu kelompok data. Sementara *second principal component* (PC2) menunjukkan variasi terbesar kedua dari serangkaian variabel, begitu seterusnya (Miller & Miller, 2005).

PCA pada dasarnya merupakan teknik reduksi data multivariat antara variable yang terjadi korelasi (Miller dan Miller, 2005). PCA memudahkan dalam visualisasi pengelompokan data, evaluasi awalan kesamaan antar kelompok, dan menemukan faktor dibalik pola yang teramati melalui korelasi dengan sarana faktor kimia atau fisika-kimia.

2. *Partial Least Square (PLS)*

Partial Least Square (PLS) merupakan salah satu cabang dari metode kemometrik yang menggunakan regresi. Salah satu teknik kalibrasi multivariat ini sangat banyak digunakan dalam analisis kuantitatif data spektroskopi dan elektrokimia. Dalam spektroskopi FTIR, PLS sering digunakan untuk mengekstrak informasi dari spektra yang kompleks, mengandung puncak-puncak yang tumpang tindih, adanya pengotor, serta adanya noise dari instrument yang digunakan untuk mengumpulkan data. Metode *Partial Least Square (PLS)* digunakan untuk memperkirakan serangkaian variabel tak bebas (*repon*) dari variabel bebas (*predictor*) yang jumlahnya sangat banyak, memiliki struktur sistematis linier, dengan atau tanpa data yang hilang, dan memiliki kolinieritas yang tinggi (Miller & Miller, 2005). Metode PLS memperhitungkan kesalahan perkiraan konsentrasi dan kesalahan spektra. Kesalahan perkiraan konsentrasi berasal dari kesalahan pada saat preparasi sampel, seperti kesalahan penimbangan dan pengenceran sampel (Brereton, 2003).

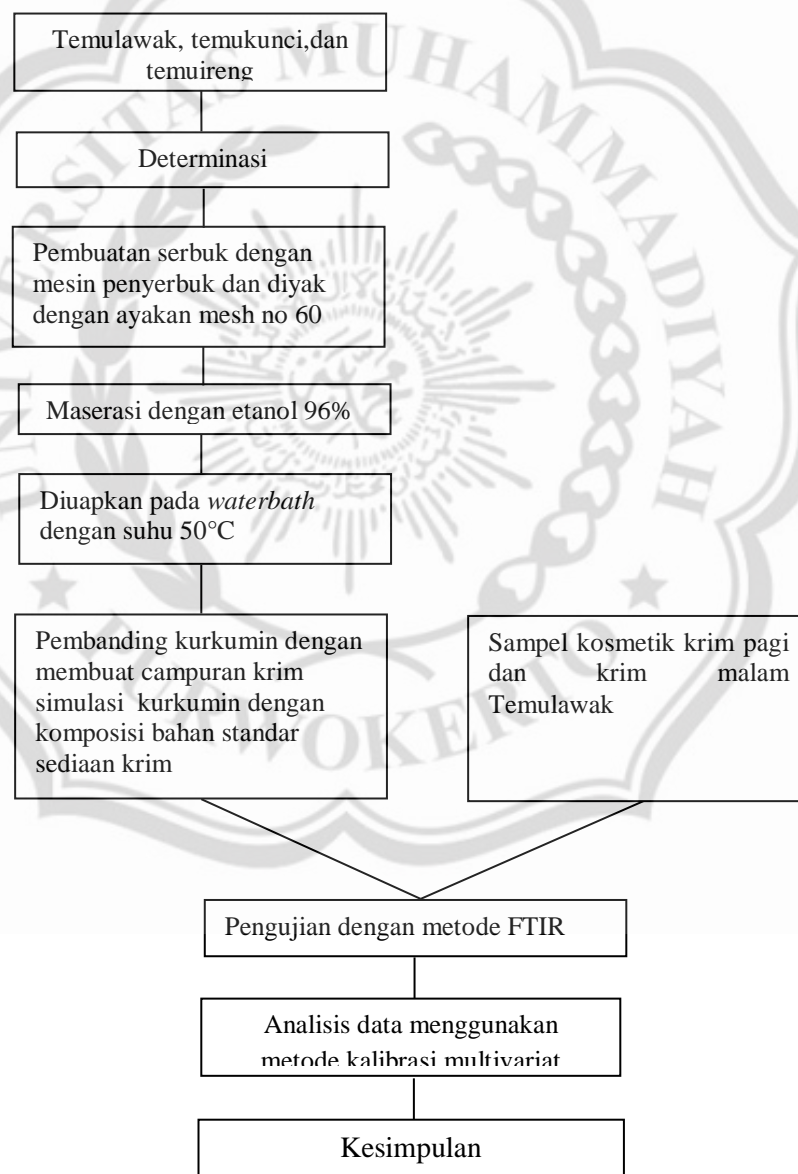
Regresi PLS dihitung dengan menggunakan algoritma kuadrat terkecil yang menghubungkan antara dua matriks, data dan spektra pada matriks X serta nilai acuan pada matriks Y. Metode PLS sering digunakan dalam spektroskopi FTIR untuk mengekstrak informasi dari spektra yang kompleks yang mengandung puncak-puncak yang tumpang tindih, adanya pengganggu, serta adanya derau (*noise*) dari instrumen yang digunakan untuk mengumpulkan data (Syahariza *et al.* 2005).

Kalibrasi PLS dievaluasi menggunakan *root mean square error of calibration (RMSEC)*, *root mean square error of prediction (RMSEP)*

dan koefisien determinasi (R^2). Model PLS kemudian diuji silangkan dengan menggunakan teknik “*leave-one-out*”.

Pada tahun 2015, Rohman *et al.* telah membuktikan bahwa dengan menggunakan teknik PLS dapat meningkatkan hasil akurasi analitik pada wilayah gelombang $2000-950\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan kurkumin pada *Curcuma xanthoriza*. Dengan metode yang sama, diharapkan PLS mampu mengidentifikasi kandungan kurkumin berdasarkan komponen utamanya.

2.2 Kerangka Konsep



Gambar 2.5 Kerangka Konsep

2.3 Hipotesis

Berdasarkan rumusan masalah, tujuan penelitian, dan kerangka konsep pemikiran yang telah dijelaskan, maka hipotesis yang dapat diajukan dalam penelitian ini adalah:

1. Spektrofotometer FTIR pada pola spektrum $4000-650\text{ cm}^{-1}$ dapat digunakan untuk menganalisis kandungan kurkumin yang terdapat pada temulawak (*Curcuma xanthoriza*).
2. Kandungan kurkumin dari temulawak dapat dianalisis dengan menggunakan metode FTIR yang dikombinasikan dengan analisis kemometrik multivariat PLS (*Partial Least Square*) secara kuantitatif menunjukkan spektrum kurkumin pada rentang bilangan $2000-950\text{ cm}^{-1}$

