

CHEMISTRY FOR COSMETIC SCIENCE (MIF 2227)

PEWARNA



apt. Dra. Shelly Taurhesia, PhD.

SEJARAH PEWARNA

- Sejak zaman prasejarah, telah digunakann *Ochres* dan besi oksida yang merupakan pigmen alami
- Para arkeolog menemukan alat penghalus *paint* berusia antara 350.000 dan 400.000 tahun, disebuah gua di Twin Rivers, dekat Lusaka, Zambia.
- Sebelum Revolusi Industri, warna yang tersedia untuk seni dan dekoratif, amat terbatas. Sebagian besar pigmen yang digunakan adalah pigmen mineral dan mineral bumi, atau pigmen asal biologis.
- Sumber pigmen, mulai dari bahan botani hingga sumber yang tidak umum/etis seperti kotoran hewan, serangga, dan moluska. Pigmen telah diperdagangkan jarak jauh.
- Pigmen biologi sulit untuk diperoleh, dan cenderung dirahasiakan oleh produsennya. **Tirus Purple** merupakan pigmen yang terbuat dari lendir beberapa siput spesies ***Murex***. Produksi Tirus Purple untuk digunakan sebagai pewarna kain dimulai sejak 1200 SM oleh Fenisia, dan dilanjutkan oleh orang-orang Yunani dan Romawi sampai 1453 M.

Lanjutan Sejarah

- Proses pembuatan yang kompleks dan mahal menyebabkan warna tsb dikaitkan dengan kekuasaan dan kekayaan. Bahkan warna Biru dan Ungu sampai dihubungkan dengan Kerajaan
- Satu-satunya cara untuk mendapat warna **deep rich blue** (seperti warna ultra marine) adalah dari batu semi mulia **lapis lazuli**. Abad 15, seorang pelukis terkenal Jan van Eyck , jarang melibatkan warna biru dalam lukisannya
- Pigmen yang mula-mula dikenal adalah mineral alami. Oksida besi alam memberikan berbagai warna dan banyak digunakan pada lukisan yang ditemukan di gua Paleolitik dan Neolitik.

Contoh: Red Ochre anhidrat (Fe_2O_3) dan Kuning Ochre terhidrasi ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

- Arang atau karbon hitam juga telah digunakan sebagai pigmen hitam sejak zaman prasejarah.

PIGMEN SINTETIS

- Revolusi Industri dan Sains mendorong lahirnya pigmen sintetis yaitu pigmen yang diproduksi atau dirafinasi dari bahan alami, untuk penggunaan pada manufaktur ataupun seni. Berbagai usaha dilakukan untuk menemukan pigmen biru yang lebih murah, mengingat mahalnya ongkos produksi pigmen biru alami dari **Lapis Lazuli**
- Pigmen sintetis yang pertama kali dan sering digunakan adalah timah putih dasar timbal karbonat, $(\text{PbCO}_3)_2\text{Pb}(\text{OH})_2$ dan **Blue Frit** (Biru Mesir).

Samb PIGMEN SINTETIS

- Timah putih dibuat dari Timah yang digabungkan dengan Cuka (asam asetat, CH_3COOH) dengan adanya CO_2 .
- Blue frit adalah silikat kalsium tembaga dan terbuat dari kaca berwarna dengan bijih tembaga, seperti perunggu (malachite). Pigmen ini digunakan pada awal milenium SM kedua
- Sebelum Revolusi Industri, **nama pigmen** sering dikaitkan dengan **nama lokasi**, seperti pigmen berbahan dasar mineral dan *clay* (tanah liat) ditambahkan dengan nama kota/daerah tempat bahan tsb ditambang.

Contoh :

- ***Raw Sienna*** dan ***Burnt Sienna*** berasal dari Siena - Italia,
- ***Raw Umber*** dan ***Burnt Umber*** berasal dari Umbria.
- Faktor yang menentukan aplikasi pigmen :
 - *Lightfastness* dan kepekaan terhadap paparan cahaya UV
 - Kestabilannya terhadap suhu tinggi
 - Toksisitas
 - Kekuatan Tinting (mewarnai)
 - Noda (staining)
 - Sifat Dispersi
 - Opasitas dan Transparansi
 - Ketahanan terhadap kondisi alkalis dan asam
 - Reaksi ataupun interaksi diantara pigment



PIGMENT & DYES

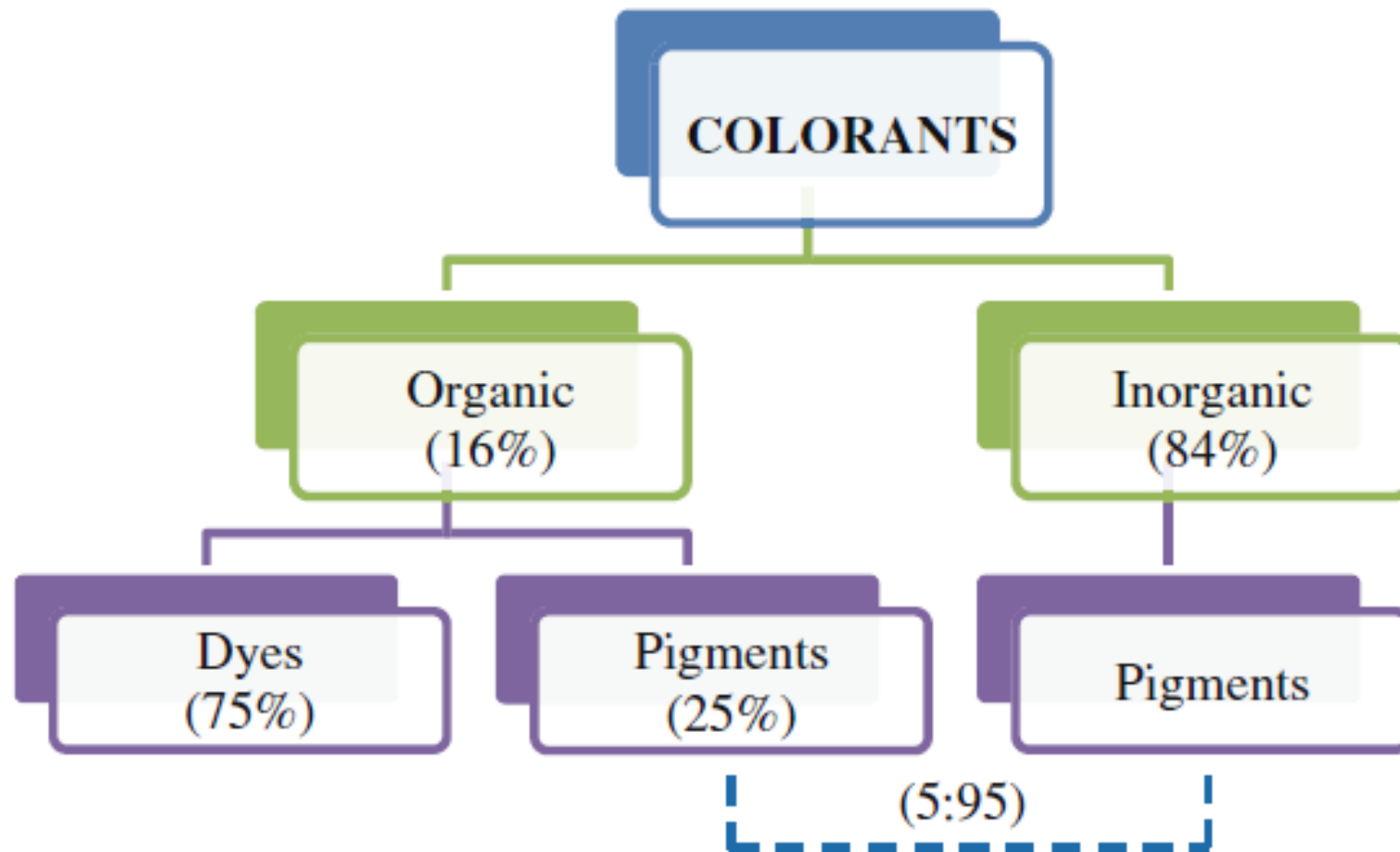
- Pewarna sintesis dan alami. Umumnya pewarna sintesis berasal dari turunan minyak bumi, sedangkan pewarna alami diperoleh dari bahan tumbuhan, hewan dan mineral
- Pewarna dikenal sebagai **Pigmen & Dyes** tergantung dari pembawanya
 - Pigmen biasanya **tidak larut dalam pembawanya** dan membentuk suspensi
 - Dyes dapat **berbentuk cair atau larut dalam pembawanya** dan berbentuk solusi
- ***Lake pigment*** adalah pigmen yang dibuat dengan mengendapkan “soluble dyes” dengan garam logam.
- Pigmen terutama merujuk pada garam anorganik dan oksida, seperti oksida besi dan kromium, yang biasanya terdispersi dalam bentuk kristal atau bubuk dalam medium aplikasi.
- Sifat warna yang terdispersi bergantung pada ukuran partikel dan bentuk pigmen.

Samb. PENDAHULUAN

- Warna dari **Pigmen cenderung tahan lama, tahan panas, tahan pelarut, *lightfast*** dan bermigrasi dengan cepat, tetapi tidak cemerlang/tidak kuat
- **Pigmen Biologi** : semua pewarna yang tidak bergantung dari kelarutannya
- **Pigmen Fugitive**: pigmen yang tidak permanen dan adanya paparan cahaya akan memudar dari waktu ke waktu bahkan beberapa akan menjadi hitam
- **Dyes atau dyestuff** merujuk pada molekul organik yang terlarut sebagai molekul kromofor didalam medium aplikasi.
- Warna dyestuff pada larutan bergantung pada sifat elektronik molekul **kromofor**
- Warna *Dyestuff* cenderung memiliki warna yang Cemerlang dan Kuat, dan biasanya mudah diproses tetapi tidak tahan lama, tidak tahan panas dan stabilitas pelarut, dan kecepatan migrasi yang tinggi

Contoh: pewarna azo, pewarna coumarin, dan pewarna perylene

- **Nano-colorant** adalah jenis pewarna baru, yang dapat menggabungkan kelebihan pigmen dan dyes
- Di alam, nanocolorant masuk dalam kelas nano-komposit yang mengikat dyes kembali, berperan sebagai bahan esensial dan matriks polimer yang sesuai. Tujuannya untuk mengintegrasikan sifat kromatis yang baik, yaitu sifat dyes yang mudah diproses dengan daya tahan pigmen organik yang baik.



Gambar 1 - Pangsa pasar Pewarna terdiri dari Organik dan Anorganik

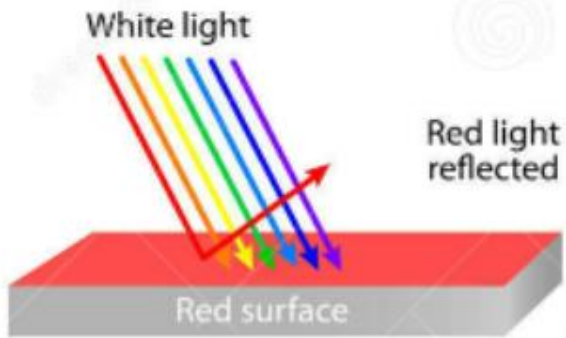
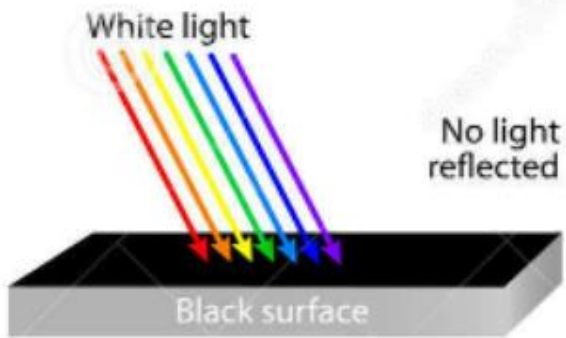
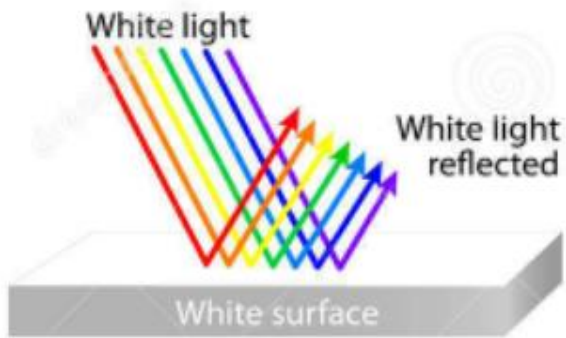
PROSES TERLIHATNYA WARNA

Warna-Warna pada Spektrum Cahaya Tampak



Warna	Panjang Gelombang	Frekuensi	Energi Foton
ungu	380–450 nm	668–789 THz	2.75–3.26 eV
biru	450–495 nm	606–668 THz	2.50–2.75 eV
hijau	495–570 nm	526–606 THz	2.17–2.50 eV
kuning	570–590 nm	508–526 THz	2.10–2.17 eV
jingga	590–620 nm	484–508 THz	2.00–2.10 eV
merah	620–750 nm	400–484 THz	1.65–2.00 eV

- **Pigment** adalah bahan yang dapat merubah warna sinar yang direfleksikan atau ditransmisikan pada panjang gelombang tertentu. Berbeda dengan proses fluoresensi, fosforesensi ataupun luminesens
- Pigmen akan menimbulkan warna karena bahan tsb akan **merefleksikan dan menyerap** beberapa panjang gelombang dari *visible light* secara selektif
- Cahaya putih merupakan campuran dari seluruh spektrum *visible light* yang berkisar pada panjang gelombang antara 375 - 400 nm sampai 760 - 780 nm
- Ketika cahaya putih mengenai bahan pigmen :
 - sebagian spektrum akan diserap oleh **ikatan kimia terkonjugasi** dari pigmen
 - sebagian lain spectrum (dengan panjang gelombang tertentu) akan terefleksikan/ tersebar.
 - Pigmen umumnya merupakan *charge transfer complex*, seperti senyawa logam transisi yang mempunyai pita penyerapan yang luas, sehingga akan mengurangi sebagian besar warna cahaya putih.
 - **Warna akan terjadi akibat refleksi spektrum cahaya**



MEKANISME :

Ketika pigmen terpapar dengan berbagai panjang gelombang (contoh: merah, hijau dan biru), cahaya merah dan hijau akan diserap oleh pigmen tsb, dan warna biru akan direfleksikan maka terjadilah **warna biru**.



PERBEDAAN PIGMEN & FLUORESENSI

Pigmen	Fluoresensi/Fosforesensi/ Luminesens
hanya dapat mengurangi panjang gelombang dari sumber cahaya, tidak pernah menambahkan yang baru	Bila suatu zat dikenai cahaya terjadi pemendaran cahaya. Hal ini disebabkan karena suatu zat jika mendapat rangsangan berupa cahaya akan langsung memancarkan cahayanya sendiri dan berhenti jika rangsangan itu dihilangkan

Perbandingan **Dyes** (Malachite green) vs **Pigmen** green 36

	Malachite green (basic green 4)	Pigment green 36 (phthalocyanine green YS)
CAS No	569-64-2	14302-13-7
Chemical structure		
Class	Triarylmethanes	Phthalocyanines
Chemical Formula	$C_{23}H_{25}N_2Cl$	$C_{32}Br_6Cl_{10}CuN_8$
Solubility	Very soluble in water	Insoluble in water
Physical form	Green crystals	Yellowish green powder

KOMPONEN YANG MEMPENGARUHI WARNA

KROMOGEN adalah senyawa kimia yang berwarna atau dapat memberikan warna apabila ditempelkan substituen yang sesuai. Kromofor dan auxochrome adalah bagian dari Kromogen

KROMOFOR adalah kelompok kimia yang bertanggung jawab atas munculnya warna pada senyawa (kromogen) tempat senyawa ini berada

Kadang2 pewarna dapat diklasifikasikan berdasarkan kromofor utamanya (misal zat warna azo mengandung kromofor $-N=N-$).

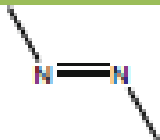
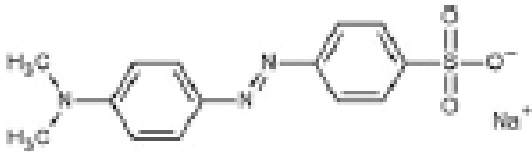
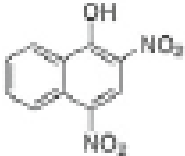
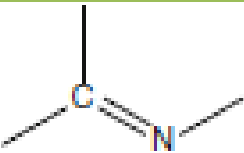
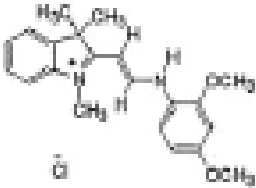
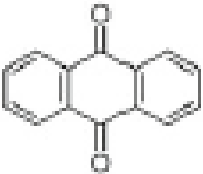
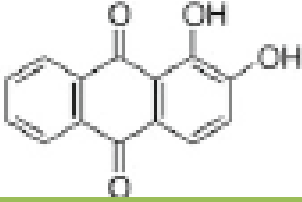
AUXOCHROME adalah kelompok substituen yang ditemukan dalam kromogen yang mempengaruhi warnanya. Sedangkan, kelompok kromofor (chromophoric) bertanggung jawab untuk kromogen yang akan diwarnai. Kromofor itu sendiri tidak mampu menentukan warna dan rona (*hue*) tertentu.

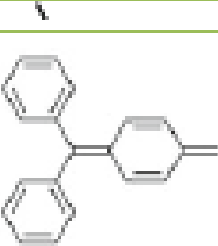
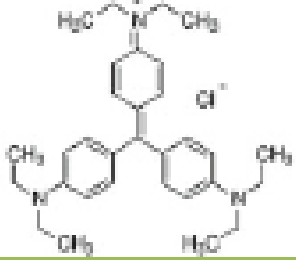
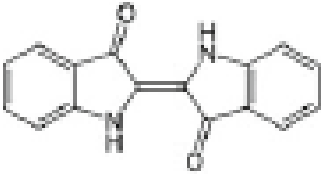
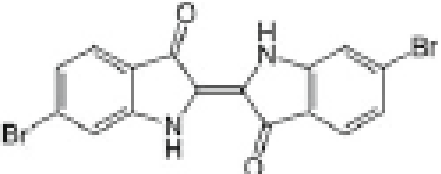
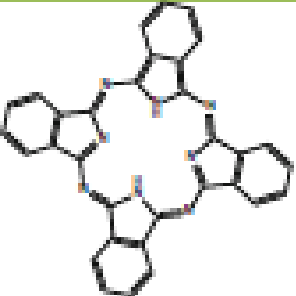
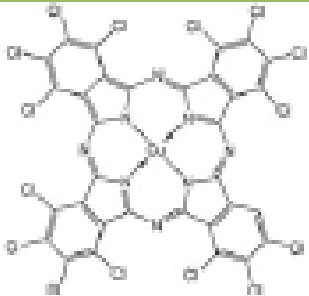
Gurr membagi

1. Koligators, yang bertanggung jawab untuk interaksi zat warna-substrat dan yang bersifat ionik misalnya (asam: $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COOH}^-$) atau (basa : $-\text{N}^+$, $-\text{NH}_2$) atau non-ionic; dan

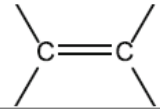
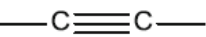
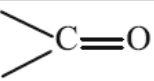
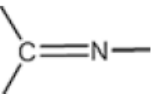
2. Non-koligator yang memodifikasi warna.

Table 1 Gugus Kromofor yang terdapat dalam Dyes organik

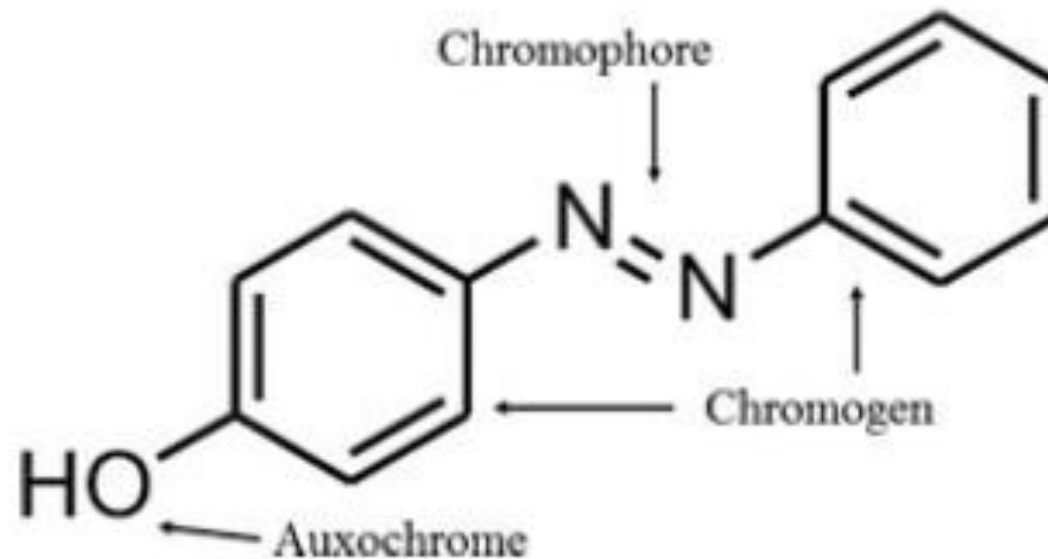
Chromophoric Groups	Sample Dye
	
Azo	Methyl orange
	
Nitro	Martius Yellow
	
Methine	Basic Yellow 11
	
Anthraquinone	Alizarin (Turkey Red)

Chromophoric Groups	Sample Dye
	
Triarylmethane	Ethyl Violet
	
Indigo	Tyrian purple
	
Phtalocyanine	Pigment green 7

Tabel 2. Ciri Kromofor (umumnya tidak terkonyugasi)

Chromophore	Example	λ_{max}	ϵ_{max}	Transition	Solvent
	Ethylene	171	15,530	$\pi \rightarrow \pi^*$	Vapor
	Acetylene	150 173	~ 10,000 6000	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	Hexane Vapor
	Acetaldehyde	160 180 290	20,000 10,000 17	$n \rightarrow \sigma^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	Vapor Vapor Hexane
	Acetone	166 188 279	16,000 900 15	$n \rightarrow \sigma^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	Vapor Hexane Hexane
	Acetic acid	204	60	$n \rightarrow \pi^*$	Water
	Acetamide	178 220	9500 63	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	Hexane Water
	Ethyl acetate	211	57	$n \rightarrow \pi^*$	Ethanol
	Nitromethane	201 274	5000 17	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	Methanol Methanol
	Acetoxime	190	5000	$n \rightarrow \pi^*$	Water
	Acetonitrile	167	Weak	$\pi \rightarrow \pi^*$	Vapor
	Azomethane	338	4	$n \rightarrow \pi^*$	Ethanol

- Bila Gugus jenuh kovalen menempel pada kromofor, dan menyebabkan perubahan pada panjang gel dan intensitas maksimum absorpsi, maka gugus tsb disebut **auxochrome** (misalnya NH₂, OH, SH, halogen dll).
- Auxochromes umumnya meningkatkan nilai λ_{max} juga ϵ_{max} dengan memperpanjang konjugasi melalui resonansi, yang disebut sebagai gugus **peningkat warna**.
- Auxochrome sendiri tidak menunjukkan penyerapan di atas 200 nm. **Kombinasi kromofor dan auxochrome membentuk kromofor baru** yang memiliki nilai λ_{max} dan ϵ_{max} yang berbeda.
 - Benzen menunjukkan λ_{max} 256 nm, ϵ_{max} 200
 - Fenol menunjukkan λ_{max} 270 nm, ϵ_{max} 1450
 - Gugus OH adalah Auxochrome, memperpanjang konjugasi yang melibatkan pasangan elektron pada atom oksigen sehingga meningkatkan nilai λ_{maks} dan ϵ_{maks} .



Gambar 1. Solvent Kuning 7 (4-Hydroxyazobenzene)

Tidak seperti kebanyakan senyawa organik, warna yang ditampilkan oleh pewarna karena :

- menyerap cahaya pada spektrum VIS (400-700 nm),
- Memiliki setidaknya satu kromofor (*color-bearing group*)
- memiliki sistem terkonjugasi, yaitu sebuah struktur dengan ikatan ganda dan tunggal bergantian, dan
- menunjukkan resonansi elektron, yang merupakan gaya stabilisasi pada senyawa organik.

REGULASI PEWARNA DALAM KOSMETIK

- Pewarna dapat dikelompokkan menjadi organik dan anorganik. Awalnya Pewarna organik dikenal dengan nama “**coal tar**” atau **anilin** karena berasal dari turunan *coal*.
- Di Amerika Serikat, pewarna yang disetujui ditandai dengan FD&C, D&C atau Ext D&C yang artinya :
 - **FD&C** : bersertifikat dan digunakan dalam pangan, obat dan cosmetic
 - **D&C** : bersertifikat dan digunakan pada obat dan Kosmetik termasuk yang kontak dengan membrane mukosa ataupun tertelan
 - **External D&C** : bersertifikat dan digunakan pada obat dan Kosmetik yang **tidak** kontak dengan membran mukosa ataupun tidak tertelan
- Tidak seperti pewarna organik, pewarna anorganik tidak disertifikasi karena tidak memiliki keberbahayaan, tapi sayangnya pewarna anorganik hanya memiliki *shades* yang terbatas, dan tidak larut sehingga aplikasinya terbatas.
- Pewarna anorganik terdiri dari senyawa metalik yang tidak larut baik yang berasal dari alam (seperti *china clay, carbon deposit*) ataupun disintesa.

Contoh pigmen anorganik yang sering digunakan dalam Kosmetik :

Pigmen	Ciri-Ciri dan Penggunaannya
Iron Oxides	Tiga warna dasar: hitam, kuning dan merah sering digunakan dalam <i>foundation</i> cair, bedak wajah, dan <i>blushers</i> .
Chromium Dioxides	Shades/warna berkisar dari hijau zaitun kusam ke hijau biru, atau hijau terang, sering digunakan dalam sebagian besar sediaan kosmetik, tetapi dilarang untuk digunakan dalam sediaan untuk bibir di USA
Ultramarines	Shade/warna berkisar dari biru terang ke ungu (violet), pink dan hijau Di Amerika Serikat dilarang untuk sediaan bibir.
Manganese Violet	Shade/warna ungu (purple).
Iron Blue	Warna biru tua, penggunaannya luas dalam berbagai sediaan
White Pigments • Titanium Dioxide • Zinc Oxide	Pigment putih yang digunakan luas dalam Kosmetik, karena memiliki <i>covering power</i> yang baik, <i>inert</i> dan stabil terhadap suhu dan cahaya
Mica	Mica memberikan <i>translucence</i> yang alami apabila digunakan pada bedak wajah dan <i>blushers</i> .

Sedangkan Pigmen organik digunakan bersama dyes yang larut air ataupun minyak. Contoh dyes yang larut air adalah :

Dye	C.I Number	<u>Colours</u>
Carotene PS 300	75130	
<u>Annato Hydrosouble</u>	75120	
<u>Carmin of Cochineal</u>	75470	

PEWARNA ALAM

Selain pewarna anorganik, pewarna alam juga dikecualikan dari Sertifikasi.

Contoh peawarna alam antara lain :

- Pewarna Caramel dan Carrot oil
- Beet extract
- Henna
- Juice dari Buah dan Sayuran

REGULASI PEWARNA KOSMETIK DI INDONESIA

PerKa BPOM No. 23/2019 tentang Persyaratan Teknis Bahan Kosmetika, pasal 1 (3) **Bahan Pewarna** adalah bahan atau campuran bahan yang digunakan untuk memberi dan /atau memperbaiki warna pada Kosmetik

Lampiran 2. DAFTAR BAHAN PEWARNA YANG DIIZINKAN DALAM KOSMETIKA

NO	COLOUR INDEX (CI) NO	NAMA BAHAN ⁽¹⁾	WARNA	AREA PENGGUNAAN				KADAR MAKSIMUM DAN PERSYARATAN LAIN
				1	2	3	4	
1	10006	Pigment Green 8	Hijau				X	
2	10020	D&C Green No.1 Ext	Hijau			X		
3	10316 ⁽²⁾	D&C Yellow No.7 Ext	Kuning		X			
4	11680	Pigment Yellow 1	Kuning			X		
5	11710	Pigment Yellow 3	Kuning			X		
6	11725	Pigment Orange 1	Oranye				X	
7	11920	Solvent Orange 1	Oranye	X				
8	12010	Solvent Red 3	Merah			X		
9	12085 ⁽²⁾	D&C Red No.36	Merah	X				Kadar maksimum dalam Kosmetika sebesar 3%
10	12120	D&C Red No. 35	Merah				X	
11	12370	Pigment Red 112	Merah				X	
12	12420	Pigment Red 7	Merah				X	
13	12480	Pigment Brown 1	Coklat				X	
14	12490	Pigment Red 5	Merah	X				
15	12700	Solvent Yellow 16	Kuning				X	
16	13015	Acid Yellow 9	Kuning	X				
17	14270	Acid Orange 6	Oranye	X				
18	14700	FD&C Red No. 4	Merah	X				
19	14720	Acid Red No. 14	Merah	X				
20	14815	Food Red 2, garam disodium	Merah	X				
21	15510 ⁽²⁾	D&C Orange No. 4	Oranye		X			
22	15525	Pigment Red 68, garam calcium sodium	Merah	X				
23	15580	Pigment Red 51	Merah	X				
24	15620	Acid Red 88, garam monosodium	Merah				X	
25	15630 ⁽²⁾	Pigment Red 49, garam monosodium	Merah	X				Kadar maksimum dalam Kosmetika sebesar 3%
26	15800	D&C Red No.31	Merah			X		
27	15850 ⁽²⁾	D&C Red No. 6	Merah	X				

AREA PENGGUNAAN:

1. Semua Kosmetik
2. Kecuali disekitar mata
3. Kecuali yang kontak dengan membran mukosa
4. Hanya kosmetik Bilas

NO	COLOUR INDEX (CI) NO	NAMA BAHAN ⁽¹⁾	WARNA	AREA PENGGUNAAN				KADAR MAKSIMUM DAN PERSYARATAN LAIN
				1	2	3	4	
28	15865 ⁽²⁾	Pigment Red 48, garam disodium	Merah	X				
29	15880	D&C Red No.34	Merah	X				
30	15980	Food Orange 2, garam disodium	Oranye	X				
31	15985 ⁽²⁾	FD&C Yellow No. 6	Kuning	X				
32	16035	FD&C Red No.40	Merah	X				
33	16185	FD&C Red No.2	Merah	X				
34	16230	Food Orange 4	Oranye			X		
35	16255 ⁽²⁾	Acid Red 18, garam trisodium	Merah	X				
36	16290	Acid Red 41, garam tetrasodium	Merah	X				
37	17200 ⁽²⁾	D&C Red No.33	Merah	X				
38	18050	D&C Red No.11 Ext	Merah			X		
39	18130	Acid Red 155, garam disodium	Merah				X	
40	18690	Acid Yellow 121	Kuning				X	
41	18736	Acid Red 180	Merah				X	
42	18820	Acid Yellow 11, garam sodium	Kuning				X	
43	18965	Acid Yellow 17, garam disodium	Kuning	X				
44	19140 ⁽²⁾	FD&C Yellow No.5	Kuning	X				
45	20040	Pigment Yellow 16	Kuning				X	Kadar maksimum 3,3'-dimethylbenzidine dalam bahan pewarna sebesar 5 ppm
46	20470	Acid Black 1, garam disodium	Hitam				X	
47	21100	Pigment Yellow 13	Kuning				X	Kadar maksimum 3,3'-dimethylbenzidine dalam bahan pewarna sebesar 5 ppm
48	21108	Pigment Yellow 83	Kuning				X	Kadar maksimum 3,3'-dimethylbenzidine dalam bahan pewarna sebesar 5 ppm
49	21230	Solvent Yellow 29	Kuning			X		
50	24790	Acid Red 163	Merah				X	
51	26100	D&C Red No.17	Merah			X		Kriteria kemurnian: aniline $\leq$ 0.2% 2-naphtol $\leq$ 0.2% 4-aminoazobenzene $\leq$ 0.1% 1-(phenylazo)-2-naphtol $\leq$ 3% 1-[2-(phenylazo)phenylazo]-2-naphtalenol $\leq$ 2%
52	27755	Food Black 2, garam tetrasodium	Hitam	X				
53	28440	Brilliant Black 1	Hitam	X				
54	40215	Direct Orange 39	Oranye				X	
55	40800	Food Orange 5	Oranye	X				
56	40820	Food Orange 6	Oranye	X				
57	40825	Food Orange 7	Oranye	X				
58	40850	Food Orange 8	Oranye	X				
59	42045	Acid Blue 1, garam sodium	Biru			X		

NO	COLOUR INDEX (CI) NO	NAMA BAHAN ⁽¹⁾	WARNA	AREA PENGGUNAAN				KADAR MAKSIMUM DAN PERSYARATAN LAIN
				1	2	3	4	
138	77489	Ferrous Oxide	Oranye	X				
139	77491	Pigment Brown 6 & 7	Merah	X				
140	77492	Pigment Yellow 42 & 43	Kuning	X				
141	77499	Pigment Black 11	Hitam	X				
142	77510	Pigment Blue 27	Biru	X				Bebas dari ion sianida ⁽⁶⁾
143	77713	Magnesium carbonate	Putih	X				
144	77742	Pigment Violet 16	Ungu	X				
145	77745	Manganous phosphate	Merah	X				
146	77820	Silver	Putih	X				
147	77891 ⁽⁶⁾	Pigment White 6 ⁽⁶⁾	Putih	X				
148	77947	Pigment White 4	Putih	X				Tidak digunakan pada kosmetika yang dalam penggunaannya dapat menyebabkan paparan terhadap paru-paru melalui inhalasi
149	-	Acid Red 195	Merah			X		
150	-	Aluminium, Zinc, Magnesium and Calcium stearate	Putih	X				
151	-	Anthocyanins	Merah	X				
152	-	Beetroot Red	Merah	X				
153	-	Bromocresol Green	Hijau				X	
154	-	Bromothymol Blue	Biru				X	
155	-	Capsanthin, Capsorubin	Oranye	X				
156	-	Caramel	Coklat	X				
157	-	Guaiacol	Biru		X			
158	-	Lactoflavin	Kuning	X				

- (1) Nama Bahan Pewarna pada CI No. tidak terbatas pada Lampiran Peraturan Badan ini dan hanya dicantumkan sebagai referensi.
- (2) Barium, strontium dan zirconium yang tidak larut dalam bentuk *lakes*, garam dan pigmennya diizinkan apabila bahan-bahan tersebut memenuhi *insolubility test* sesuai metode analisis yang berlaku.
- (3) Cemaran tidak lebih dari 0,075% ion kromat dalam 2% NaOH.
- (4) Cemaran tidak lebih dari 0,1% ion kromat dalam 2% NaOH.
- (5) Cemaran tidak lebih dari 10 ppm untuk ion sianida.
- (6) Penggunaan titanium dioxide sebagai Bahan Tabir Surya, lihat Lampiran IV Peraturan Badan ini.

KEPALA BADAN PENGAWAS OBAT DAN MAKANAN,

ttd.

PENNY K. LUKITO



Komposisi Eyeshadow Wardah 3 Warna

- Sericite, methylhydrogen polysiloxane, mica, glyceryl, trioctanoate, diisostearyl malate, talc, zinc myristate.
- Dimethicone, polymethyl methacrylate, zinc stearate, dimethiconol stearate, squalane, titanium dioxide.
- Methyl methacrylate crosspolymer, polydimethylsiloxane fluid (dimethicone), quaternium-15, aluminum starch octenylsuccinate.
- Isopropyl titanium triisostearate, isopropyl myristate, synthetic fluorphlogopite.
- **CI77019, CI77499, CI77891, CI19140, CI75470, CI15850:1, CI77492, CI45410:2, CI77510, CI77288, CI77007, CI42090, CI77742, CI15850, CI15850:2**

APAKAH LAMPIRAN 2 JUGA MENGATUR PEWARNA RAMBUT ?

- Lampiran 2 (Daftar Pewarna) BPOM No. 23/2019, **tidak mengatur** untuk sediaan Pewarna Rambut
- Pewarna Rambut diatur dalam Lampiran 1 - Daftar Bahan yang diperbolehkan Digunakan Dalam Kosmetika dengan Pembatasan dan Persyaratan Penggunaan

NO	NOMOR ACD	NAMA BAHAN	PEMBATASAN			PENANDAAN / PERINGATAN
			KEGUNAAN	KADAR MAKSIMUM	PERSYARATAN LAIN	
	a	b	c	d	e	f
15	187	Butoxydiglycol (INCI) CAS 112-34-5 Diethylene glycol monobutyl ether (DEGBE)	Pelarut pada sediaan pewarna rambut	9%	Dilarang untuk sediaan aerosol (spray)	
16	188	Butoxyethanol (INCI) CAS 111-76-2 Ethylene glycol monobutyl ether (EGBE)	(a) Pelarut pada sediaan pewarna rambut oksidasi (b) Pelarut pada sediaan pewarna rambut non oksidasi	(a) 4% (b) 2%	(a) Dilarang untuk sediaan aerosol (spray) (b) Dilarang untuk sediaan aerosol (spray)	

Sediaan Pewarna Rambut : Oksidasi atau Non Oksidasi

Annex III – ASEAN Cosmetic Directive

Ref #	Substance	Restrictions			Conditions of use and warning which must be printed on the labels
		Field of application and/or use	Maximum authorised concentration in the finished cosmetic product	Other limitations and requirements	
A	B	C	D	E	F
8a	p-Phenylenediamine and its salts ⁽⁵⁾ CAS No 106-50-3 p-Phenylenediamine HCl CAS No 624-18-0 p-Phenylenediamine sulphate CAS No 16245-77-5	Hair dye substance in oxidative hair dye products; 1. General use 2. Professional use		1. and 2. After mixing under oxidative conditions the maximum concentration applied to hair must not exceed 2 % calculated as free base.	 1. Hair colorants can cause severe allergic reactions. Read and follow instructions. This product is not intended for use on persons under the age of 18. Temporary "black henna" tattoos may increase your risk of allergy. Do not colour your hair if: • you have a rash on your face or sensitive, irritated and damaged scalp, • you have ever experienced any reaction after colouring your hair, • you have experienced a reaction to a temporary "black henna" tattoo in the past The mixing ratio is printed on the label. Contains phenylenediamines. Wear suitable gloves. Do not use to dye eyelashes or eyebrows.  2. Hair colorants can cause severe allergic reactions. Read and follow instructions. This product is not intended for use on persons under the age of 18. Temporary "black henna" tattoos may increase your risk of allergy. Do not colour your hair if: • you have a rash on your face or sensitive, irritated and damaged scalp, • you have ever experienced any reaction after colouring your hair, • you have experienced a reaction to a temporary "black henna" tattoo in the past For professional use only. The mixing ratio is printed on the label. Contains phenylenediamines. Wear suitable gloves.

	e	f	g	h	i	
						*For professional use only.  This product can cause severe allergic reactions. Read and follow instructions. This product is not intended for use on persons under the age of 16. Temporary 'black henna' tattoos may increase the risk of allergy. Eyelashes shall not be coloured if the consumer: — has a rash on the face or sensitive, irritated and damaged scalp, — has experienced any reaction after colouring hair or eyelashes, — has experienced a reaction to a temporary 'black henna' tattoo in the past. Rinse eyes immediately if product comes into contact with them. "

a	b	c	d	e	f	g	h	i
'2a	Thioglycolic acid and its salts	Thioglycolic acid	68-11-1	200-677-4	(a) Hair waving or straightening products	(a) (i) 8 % (ii) 11 %	(a) (i) General use ready for use pH 7 to 9,5 (ii) Professional use ready for use pH 7 to 9,5	Conditions of use: (a) (b) (c) (d) Avoid contact with eyes Rinse eyes immediately if product comes into contact with them. (a) (c) (d) Wear suitable gloves Warnings to be printed on the label: (a)(i) (b) (c) Contains thioglycolate
					(b) Depilatories	(b) 5 %	(b) ready for use pH 7 to 12,7	Follow the instructions Keep out of reach of children (a)(ii) (d)
					(c) Other hair rinse-off products	(c) 2 %	(c) ready for use pH 7 to 9,5	For professional use only Contains thioglycolate Follow the instructions'
					(d) Products intended for eyelash waving	(d) 11 % The abovementioned percentages are calculated as thioglycolic acid	(d) For professional use ready for use pH 7 to 9,5	

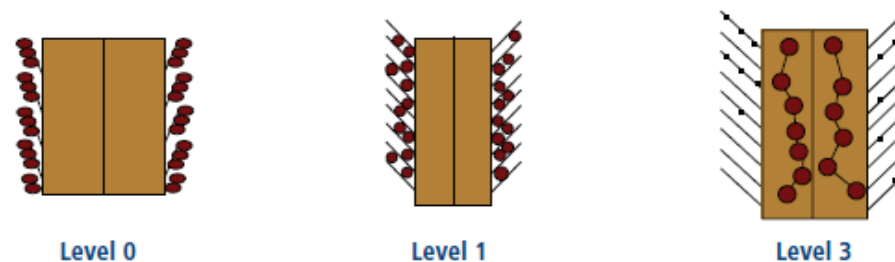
Senyawa dalam Pewarna rambut, digunakan untuk Bulu mata di EU, tetapi di Indonesia tidak boleh

PEWARNA RAMBUT

Dibedakan Menjadi 3 Kategori :

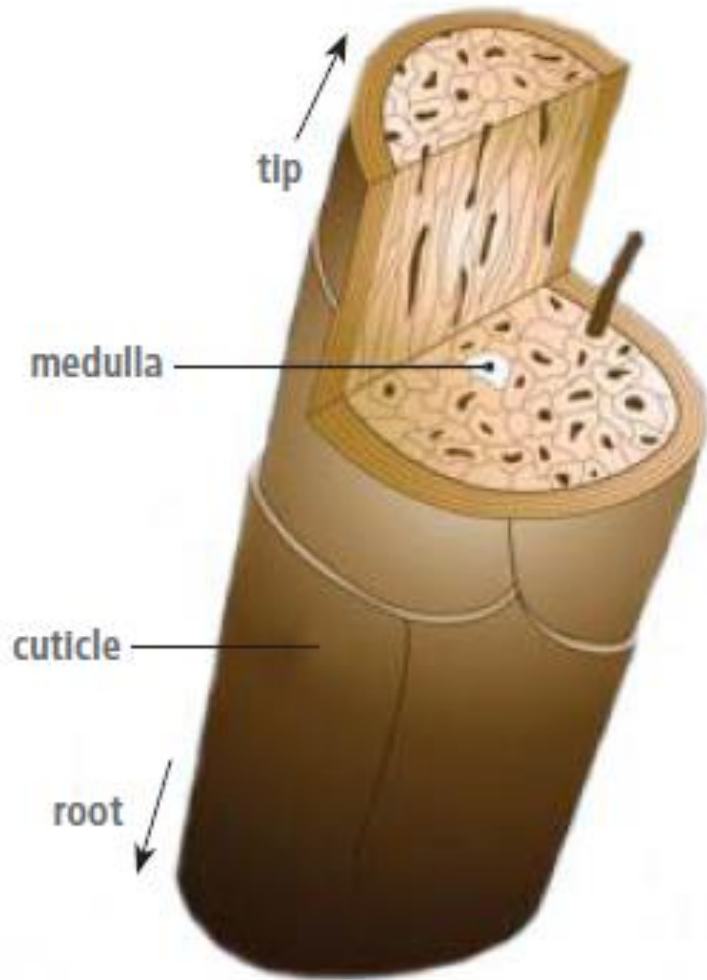
- a) temporary hair dye substances (Level 0)
 - b) semi-permanent hair dye substances (Level 1),
 - c) permanent hair dye substances (Level 3)
- Kategori a) dan b) merupakan molekul pewarna **non-oxidatif** yang dikenal juga sebagai molekul pewarna yang langsung atau non-reaktif
 - a) **Pewarna temporer** mewarnai rambut dengan cara mendepositkan molekul warna dengan BM besar pada permukaan rambut, tanpa penetrasi. Dengan 1-2 kali pencucian, pewarna temporer bisa hilang
 - b) **Senyawa Pewarna Semi-Permanent** mengandung senyawa nitro, e.g. molekul kecil yang berpenetrasi ke Korteks tetapi dengan pencucian beberapa kali secara perlahan akan larut (luntur setelah 6-8 pencucian dengan shampoo)
 - c) **Senyawa Pewarna Permanen** terdiri dari molekul pewarna rambut yang bersifat oksidatif (molekul warna pengoksidasi). Warna akan tahan terhadap berapa kali pencucian, hingga tumbuhnya rambut baru.

Demi-permanent (level 2) dan Permanent (level 3) melibatkan pencampuran pewarna yang akan teroksidasi secara kimia, sebelum diaplikasikan ke rambut



Pigment deposition across different levels of hair dye

MEKANISME KERJA PEWARNA RAMBUT



Hair follicle composition

- Rambut terdiri dari 3 lapisan: kutikula, korteks, dan medulla.
- **Kutikula** terdiri dari sel yang padat, tumpang tindih dan tidak berwarna.
- **Korteks** terdiri dari 2 warna pigment alami dalam jumlah yang bervariasi, yang dapat menentukan warna rambut seseorang, serta mendukung sifat fisik/mekanis yang mempengaruhi kekuatan tensil dan tekstur
- **Medulla** : rongga pada batang rambut
- Untuk merubah warna rambut secara permanen, pewarna rambut harus berpenetrasi dan disimpan atau menghilangkan warna asli pada korteks

Formula pewarna Oxidative

- Formulasi pewarna oxidative mengandung 2 atau lebih bahan-bahan yang berperan sebagai **prekursor** atau **pengkopel** warna. Umumnya terdiri dari **p-diamin** dan **p-aminophenols**.
- Prekursor akan teroksidasi menjadi senyawa antara yang aktif, setelah penetrasi pada batang rambut. Kemudian senyawa antara ini bereaksi dengan bahan pengkopel warna, membentuk warna yang tahan dicuci.
- Pengkopel merubah warna yang dihasilkan dari senyawa precursor yang teroksidasi
- Pewarna oksidative yang konvensional terdiri 2 komponen yang langsung dicampur, sebelum diaplikasikan ke rambut
- **Prekursor Pewarna/ Pengalkali/ Sistem Pengental** – komponen ini terdiri dari beberapa bahan, yang masing2 mempunyai fungsi yang berbeda. Semua bahan dikemas bersama karena bahan tsb dapat tersatukan secara sempurna dan harus dipisahkan dari senyawa pengoksidasi (hidrogen peroksida)
- **Komponen pertama** adalah senyawa **pengalkali** (umumnya ammonia dan/atau pengganti ammonia seperti MEA (monoethanolamine)).
- Peran senyawa pengalkali dalam proses pewarnaan rambut adalah sbb :
 - Membuat rambut menjadi *swollen*, dan membantu difusi precursor pewarna
 - Meningkatkan pH internal rambut dan menjamin bahwa seluruh campuran pewarna memiliki nilai pH yang tinggi
 - Membantu pembentukan warna dalam rambut dan mengkatalisa pemucatan melanin
- **Komponen kedua** adalah campuran precursor pewarna. Bahan2 ini bereaksi didalam serat rambut, menghasilkan pembentukan warna
- **Komponen ketiga** adalah surfaktan (dan polimer bila diperlukan) sistem pengental membantu kelarutan dari dua komponen yang pertama (umumnya pewarna), ketika dicampur dengan komponen H_2O_2 menyebabkan viskositas akhir kental yang dapat menjaga agar produk tetap berada pada rambut, tidak berantakan dan tidak masuk ke mata, bahkan bila diperlukan dapat disesuaikan dengan alat pencampur

FUNGSI SETIAP BAHAN DALAM PEWARNA RAMBUT

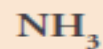
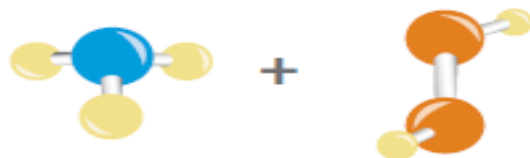
Common Hair Colorant Ingredients & Their Functions		
Component	Function	Sample Ingredients
Solvent	Dye vehicle	Water, Propylene glycol, Ethanol, Glycerin
Surfactant	Foaming, thickening	Sodium lauryl sulfate, Ceteareth-25, Cocoamide MEA, Oleth-5
Alkali	Swell hair, bleaching	Ammonia, Monoethanolamine
Buffer	Stabilize, reproducible	Disodium phosphate, Citric acid
Dye precursors	Impart color	P-Aminophenol, 1-Naphtol, P-Phenyl-enediamine, 4-Amino-2-hydroxytoluene
Fatty alcohols	Emmolients	Glyceryl stearate, Cetearyl alcohol
Quaternary compounds	Conditioning	Polyquaternium, Cetrimonium chloride
Peroxide	Oxidant, bleaching	Hydrogen peroxide

OLD CHEMISTRY

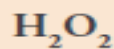
DYE PRECURSORS

+

BLEACH ENGINE



ammonia



hydrogen peroxide

pH 10-11

20-30
Minutes

COLOR FORMATION

+

BLEACH MELANIN & LIGHTEN HAIR

+

FIBER DAMAGE



HOO^-
perhydroxyl
anion

HO^*
hydroxyl
radical

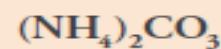
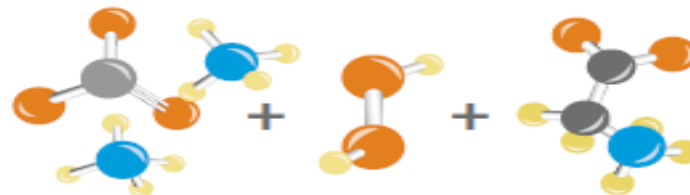
- f-layer removal and significant fiber damage, which affect surface feel
- hydroxyl radical is damaging without a radical scavenger
- harsh higher pH

NEW CHEMISTRY

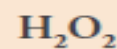
DYE PRECURSORS

+

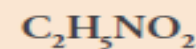
BLEACH ENGINE



ammonium
carbonate



hydrogen
peroxide



amino acid
sodium glycinate

pH 9.0

10 Minutes

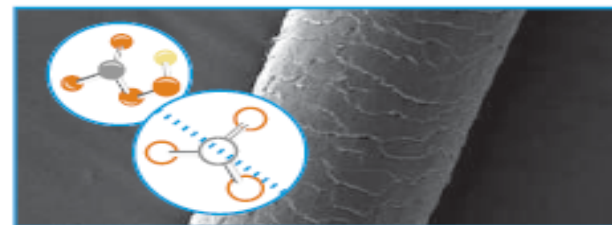
COLOR FORMATION

+

BLEACH MELANIN & LIGHTEN HAIR

+

REDUCED FIBER DAMAGE



HCO_4^-
peroxymono-
carbonate

$[\text{CO}_3^{*-}]$
inactivated
carbonate
radical

- reduces f-layer and hair fiber damage, leading to improved hair feel
- radical scavenger protects fiber integrity
- gentle lower pH

**Pengembangan Krim Pewarna Rambut Permanen
Mengandung Ekstrak Daun Ketapang (*Terminalia catappa* L.)
dan Ekstrak Daun Jambu Biji (*Psidium guajava* L.)**

Development of Permanent Hair Dye Cream Containing Ketapang (*Terminalia catappa* L.) and Guava (*Psidium guajava* L) Leaves Extracts

Erny Marleny Effendy*, Shelly Taurhesia, Anny Victor Purba

Program Magister Ilmu Kefarmasian, Fakultas Farmasi, Universitas Pancasila
Jl. Raya Lenteng Agung No. 56-80, RT 1/RW 3, Srengseng Sawah,
Jagakarsa 12630, Jakarta Selatan, Indonesia

*Corresponding author email: erny_ef@yahoo.com

Received 11-11-2019 Accepted 12-12-2019 Available online 30-12-2019

ABSTRAK

Tabel 7. Hasil uji warna terhadap formula ekstrak daun jambu biji dengan variasi konsentrasi ekstrak daun ketapang

F0	F3		F4		F5	
	60 menit 1x cuci	120 menit 1x cuci	60 menit 1x cuci	120 menit 1x cuci	60 menit 1x cuci	120 menit 1x cuci
						

Tabel 1. Formula pewarna rambut permanen

No	Nama Bahan	Formula					
		F0	F1	F2	F3	F4	F5
1	Ekstrak kental daun ketapang	0	0	12,5	10	12,5	15
2	Ekstrak kental daun jambu biji	0	12,5	0	12,5	12,5	12,5
3	Carbomer	2	2	2	2	2	2
4	Sodium lauryl sulfat	25	25	25	25	25	25
5	Cocamide DEA	3	3	3	3	3	3
6	Sodium sulfat	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
7	EDTA 2 Na	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
8	Phenoxyethanol	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
9	Ammonium hidroksida 20%	10	10	10	10	10	10
10	Purified water Ad	100	100	100	100	100	100

Keterangan: F0=formula krim tanpa ekstrak daun ketapang dan ekstrak daun jambu biji (kontrol negatif); F1=formula krim dengan ekstrak tunggal jambu biji 12,5%; F2=formula krim dengan ekstrak tunggal daun ketapang 12,5%; F3=formula krim dengan ekstrak daun ketapang 10% dan ekstrak jambu biji 12,5%. F4=formula krim dengan ekstrak daun ketapang 12,5% dan ekstrak jambu biji 12,5%; F5=formula krim dengan ekstrak daun ketapang 15% dan ekstrak jambu biji 12,5%.

Tabel 2. Formula krim basis developer

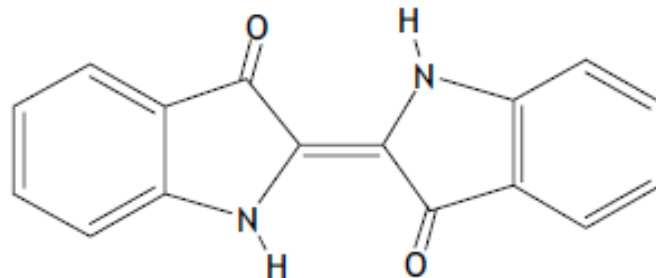
No	Nama Bahan	Formula					
		F0	F1	F2	F3	F4	F5
1	Setyl alkohol	2	2	2	2	2	2
2	Glyceril monostearate	5	5	5	5	5	5
3	Sodium pirophosphate	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
4	Phenoxyethanol	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
5	Hidrogen peroksida 30%	20	20	20	20	20	20
6	EDTA 2 Na	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
7	Phosphoric acid	1	1	1	1	1	1
8	Purified water ad	100	100	100	100	100	100

PEWARNA HASIL BIOTEKNOLOGI

- Bahan baku dari proses fermentasi dianggap bahan alami

INDIGO

- Kecenderungan mengganti pewarna kimia/sintetis dengan pewarna alami yang berasal dari (mikro)biologis.
- **Indigo (E312)** adalah salah satu warna biru alami tertua. Sejak sekitar tahun 1500 SM diketahui bahwa mumi dibungkus dengan pakaian yang diwarnai dengan indigo/nila. Di Eropa Barat, indigo/nila diperoleh secara tidak langsung dari woad (*Isatis tinctoria*) dan mulai abad ke-16 dari tanaman tropis *Indigofera tinctoria*. Dalam daunnya mengandung prekursor indigo/nila tak berwarna, yaitu **isatan B dan indican**.
- *Murex brandaris* (sejenis kerang) juga menghasilkan pewarna ungu yang disebut ungu Tyrian.
- Semua warna indogoid ini berasal dari **indigotine** (Gbr. 5).



Gb 6. Struktur Indigotine

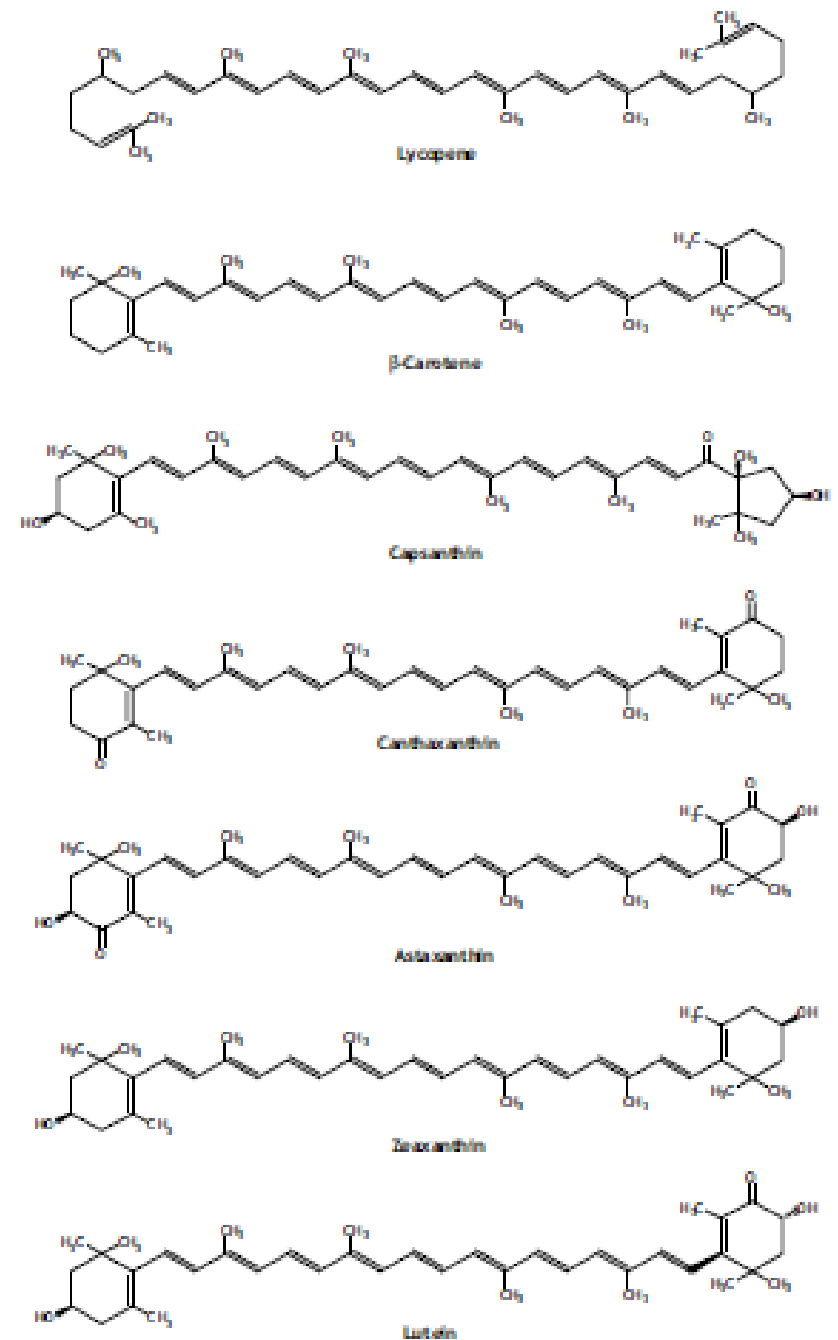
- Fermentasi daun oleh mikroba menghasilkan “indigo/nila putih” berwarna kekuningan yang larut dalam air. Warna akan berubah menjadi indigo/nila biru yang larut dalam air akibat udara. Reduksi kimia atau mikroba akan merubah indigo/nila biru kembali menjadi nila putih.
- Contoh : Kain jeans biru (bahan katun jeans) direndam dan diwarnai dalam indigo putih. Melalui oksidasi udara, saat dikeluarkan dari rendaman kain tsb berubah warna, perubahan warna dari kuning menjadi hijau yang lalu menjadi “biru jeans” terjadi secara perlahan
- Rumus kimia indigo/nila diketahui pada tahun 1870, sehingga upaya sintesis kimia dimulai dan berhasil pada tahun 1896. Indigo/nila biru disintesis secara kimia dalam skala besar sejak tahun 1920 an, dari anilin, formaldehida, dan natriumsianida, namun “proses ini tidak ramah lingkungan”. Indigo/nila sintetis hampir sepenuhnya menggantikan nila alami.
- Kini Indigo dapat diproduksi secara bioteknologi dari glukosa menggunakan bakteri, seperti *E. coli*, *Serratia sp.* dapat menghasilkan asam amino L-triptofan dari glukosa melalui jalur fermentasi. Selanjutnya L-triptofan akan dipecah menjadi **indol** oleh enzim triptofanase. Setelah transfer genetik gen *Pseudomonas* yang mengkode naftalena dioksigenase, maka strain rekombinan *E. coli* dapat mengubah L-triptofan melalui senyawa perantara indol, yang secara spontan teroksidasi menjadi indigo. Namun secara ekonomi, bioproses bakteri indigo dari glukosa masih tidak menarik.

PIGMENT SINTETIS VS BIOPIGMENT

- Warna sintetis semakin banyak digantikan oleh warna biologis atau mikrobiologis. Banyak mikroorganisme (bakteri, ragi, jamur, dan mikro-alga) diketahui mampu menghasilkan berbagai warna lain (phenazin, prodigiosin, violacein, porfyrine, chrysogenin, pulcherrimin, melanin, dll), namun masih belum diketahui kemungkinan untuk diproduksi serta penerapannya.
- Kenyataan bahwa produk-produk tersebut berasal dari biologis jelas memberikan keuntungan, karena baik produsen dan konsumen semakin sadar akan kesehatan dan lingkungan.
- **Kekurangan teknis warna alami antara lain :**
 - seringkali diperlukan konsentrasi yang lebih tinggi (2 - 50 kali lipat) untuk menghasilkan efek warna yang sama dengan warna kimia
 - Seringkali warna alami hanya tersebar dalam air, bukan larut;
 - Warna alami lebih sensitif terhadap cahaya.
 - Meskipun uji toksisitas telah dilakukan pada hewan di Lab atas bahan kimia dan biocolor alami, namun apakah hasilnya dapat diterapkan pada manusia masih menjadi perdebatan.
 - Tergantung pada aplikasinya, kepekaan terhadap suhu dan pH, serta adanya bahan atau aditif lain juga memainkan peran penting dalam efek warna yang diinginkan.

Sintesis Mikrobiologis β -Karoten, Astaxanthin, dan Karotenoid Oranye-Merah Lainnya

- β -karoten murni digunakan tidak hanya sebagai prekursor vitamin A dan antioksidan tetapi juga sebagai pigmen oranye-merah dalam industri makanan, farmasi, dan kosmetik (Gbr. 6).
- Pada tahun 1980-an, telah dikembangkan bioproses komersial melalui budidaya terkendali mikro-alga hijau yang menyukai garam di cekungan, danau, dan laguna yaitu di wilayah dengan kondisi klimatologi yang menguntungkan (banyak sinar matahari, suhu tinggi, dan kandungan garam tinggi: 20–30% NaCl), seperti di Australia, Chili, Tiongkok, Israel, Meksiko, Spanyol, Federasi Rusia, Amerika Serikat, dan Afrika Selatan.
- Sel alga yang dipanen mengandung hingga 14% β -karoten sebagai massa kering, dengan gliserol dan bubuk alga kaya protein sebagai produk sisanya.



Gb 6. Struktur pigmen Karotenoid

- Proses mikroba lainnya menggunakan kultur jamur *Blakeslea trispora* dalam fermentor besar yang dilakukan oleh DSM (Belanda). Kultur campuran dari dua bentuk seksual jamur ini menghasilkan β -karoten hingga 10 kali lebih banyak akibat induksi asam trisporat, suatu “hormon” yang merangsang biosintesis β -karoten.
- Proses ini diterapkan secara industri untuk produksi β -karoten murni serta miselium jamur kaya β -karoten, yang kemudian digunakan dalam pakan ternak.
- **Astaxanthin** (3,30-dihydroxy-4,40-diketo-b-carotene) adalah pigmen yang memberikan **warna merah** muda pada salmon, trout, krustasea tertentu dan bulu unggas.
- Astaxanthin sering ditambahkan ke dalam pakan peliharaan burung, ikan dan crustaceae, agar hewan tsb berwarna merah jambu. Dapat juga digunakan Astaxanthin sintetis dan cantaxanthin (4,40-diketo- β -karoten). Lutein dan zeaxanthin (dari jagung) pewarna ayng serupa, juga digunakan dalam pakan ikan dan unggas.
- DSM (Belanda) telah merancang proses fermentasi untuk menghasilkan (3R, 3R0)-astaxanthin dalam jumlah yang relatif besar dari ragi *Xanthophyllomyces dendrorhous* (sebelumnya *Phaffia rhodozyma*). Proses serupa telah dikembangkan oleh Sensient Technologies Corp. dan oleh Igene di Amerika Serikat, perusahaan yang memasarkan sediaan ragi kaya astaxanthin.
- Astaxanthin ditemukan juga pada bakteri pencinta garam, misalnya *Halobacterium salinarum*. Juga mikro-alga, seperti *Haematococcus sp.*, dan sekarang dibudidayakan dalam skala besar untuk menghasilkan karotenoid

- Pada tahun 1995, semua gen yang mengkode biosintesis asthaxanthin telah diidentifikasi dan dikloning pada sel inang bakteri *E. coli*.
- Beberapa karotenoid kini dapat diproduksi melalui modifikasi genetik dari ragi makanan *Candida utilis*.
- Masih menjadi pertanyaan apakah intervensi “spektakuler” ini akan mengarah pada proses fermentasi industri, mengingat ketidakpercayaan konsumen terhadap organisme hasil rekayasa genetika (GMO).
- Sebaliknya, bakteri *Flavobacterium* mampu membentuk pigmen “jagung” kuning zeaxanthin (3,30-dihidroksi- β -karoten) dalam jumlah tinggi