GREEN CHEMISTRY DENGAN KIMIA KATALISIS

M. Pranjoto Utomo^[1]

[1] Jurusan Pendidikan Kimia FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta

Abstrak

Green chemistry muncul karena adanya pergeseran paradigma tradisional lsuatu proses produksi yang hanya berfokus pada produk yang ekonomis tanpa memperhatikan limbah yang dihasilkan menjadi berfokus pada produk yang secara ekonomis mampu mengurangi pemakaian bahan yang bersifat toksik dan atau berbahaya. Tujuan utama dari konsep green chemistry adalah teknologi berkesinambungan (sustainable technology). Reaksi katalisis merupakan salah satu cara pengejawantahan green chemistry, karena reaksi katalisis menyediakan rute reaksi yang lebih pendek daripada rute reaksi kimia trisional. Dengan reaksi katalisis, pemakaian bahan dan reagen kimia dapat diminimalkan dan konsep lebih baik mencegah daripada mengobati dapat dilaksanakan.

Kata kunci: green chemistry, limbah, katalisis, rute reaksi

PENDAHULUAN

Isu tentang polusi, limbah, pemanasan global sering diberitakan dalam media masa. Di era modern ini, isu-isu tersebut menjadi isu yang sensitif. Peningkatan kadar polutan yang relatif besar, membuat pembuat kebijakan, aktivis lingkungan dan juga masyarakat umum mulai memikirkan masa depan bumi ini. Hal ini melahirkan istilah ramah lingkungan. Dewasa ini, hampir setiap kegiatan, baik kegiatan sosial maupun industri, dituntut untuk memenuhi kriteria ramah lingkungan.

Green chemistry adalah suatu falsafah atau konsep yang mendorong desain dari sebuah produk ataupun proses yang mengurangi ataupun mengeliminir penggunaan dan produksi zat-zat (substansi) toksik dan atau berbahaya. Konsep green chemistry berkaitan dengan Kimia Organik, Kimia Anorganik, Biokimia, dan Kima Analitik. Bagaimanapun juga, konsep ini cenderung mengarah ke aplikasi pada sektor industri. Patut digarisbawahi di sini, bahwa green chemistry berbeda dengan environmental chemistry (Kimia Lingkungan). Green chemistry lebih berfokus pada usaha untuk meminimalisir penghasilan zat-zat berbahaya dan memaksimalkan efisiensi dari penggunaan zat-zat (substansi) kimia. Sedangkan, environmental chemistry lebih menekankan pada fenomena lingkungan yang telah tercemar oleh substansi-substansi kimia (Nurma, 2008).

Pertumbuhan industri kimia yang ramah lingkungan semakin dibutuhkan. Kecenderungan tersebut dikenal dengan istilah *green chemistry* atau teknologi berkesinambungan. *Green chemistry* muncul karena adanya pergeseran paradigma konsep tradisional tentang efisiensi konsep yang berfokus utama pada hasil reaksi kimia, yang secara ekonomis bisa mengeliminasi limbah dan menghindari pemakaian material yang bersifat toksik dan atau berbahaya.

Aktivitas *green chemistry* diformulasikan sebagai usaha pemakaian bahan dasar (terutama yang dapat diperbaharui) secara efisien, penghilangan limbah dan penghindaran pemakaian reagen dan pelarut yang bersifat toksik dan atau berbahaya dalam industri dan aplikasi produk kimia.

PEMBAHASAN

Prinsip dasar dari *green chemistry* didesain pada produk dan proses produksi yang ramah lingkungan. Konsep *green chemistry* (http://portal.acs.org/) terdiri dari 12 prinsip, yaitu:

- 1. Lebih mengedepankan usaha mencegah timbulnya limbah dibanding usaha menangani limbah yang dihasilkan dalam proses produksi.
- 2. Efisiensi atom
- 3. Mengurangi pemakaian bahan kimia barbahaya dan atau toksik
- 4. Mendesain produk yang lebih ramah lingkungan
- 5. Meningkatkan usaha penggunaan pelarut dan bahan kimia lain yang tidak berbahaya

- 6. Mendesaian pemakaian energi yang efisien
- 7. Lebih mengutamakan penggunakan bahan dasar yang dapat diperbaharui.
- 8. Melakukan proses sintesis yang relatif lebih pendek (menghindari proses penurunan hasil sintesis)
- 9. Mengutamakan reaksi katalisis dibandingkan reaksi stoikiometrik
- 10. Mendesain produk yang dapat didegradasi (didaur ulang)
- 11. Melakukan metode analitik pada usaha pencegahan polusi
- 12. Minimalisasi potensi kecelakan kerja.

Berdasar prinsip tersebut, fokus utama *green chemistry* yang juga menjadi fokus utama penelitian dewasa ini adalah (http://en.wikipedia.org/):

- 1. Rute alternatif proses sintesis yang didasarkan pada efisiensi atom, dapat dicapai dengan pemakaian katalis dan biokatalis, proses sintesis alami (misalnya fotokimia dan elektrokimia)
- 2. Kondisi reaksi alternatif yang didasarkan pada pemakaian pelarut yang mempunyai dampak kecil terhadap lingkungan, menaikkan selektifitas dan menurunkan jumlah limbah dan emisi yang dihasilkan.
- 3. Desain, penggunaan dan produksi bahan kimia yang relatif tidak toksik yang bisa menurunkan potensi kecelakaan.
- 4. Pemakaian bahan dasar dan reagen yang bisa meninggalkan ketergantungan pada bahan bakar minyak.
- 5. Evaluasi bahaya yang ditimbulkan oleh proses kimia, produk kimia dan reagen serta produk samping.

Green chemistry ditujukan pada dampak produk dan proses industri terhadap lingkungan. Prinsip utama dalam green chemistry adalah "mencegah lebih baik daripada mengobati", sehingga tujuan Green chemistry adalah mencegah timbulnya polusi daripada menangani limbah yang terjadi.

Definisi alternatif *green chemistry* yang lebih disukai oleh kalangan idustri adalah teknologi berkesinambungan (*sustainable technologies*). Teknologi berkesinambungan bertujuan untuk mempertemukan kebutuhan masa kini tanpa mengurangi kemampuan generasi mendatang untuk memenuhi kebutuhannya. Teknologi berkesinambungan merupakan tujuan utama dari konsep *green chemistry*.

Faktor E dan Efisiensi Atom

Menurut Bashkin (2009), ada dua alat ukur yang bisa digunakan untuk mengukur kemampuan lingkungan menerima proses kimia adalah faktor E dan efisiensi atom. Faktor E didefinisikan sebagai rasio massa limbah terhadap produk yang diinginkan. Efisiensi atom didefinisikan sebagai rasio massa molar produk yang diinginkan terhadap massa molar semua hasil reaksi pada reaksi stoikiometrik. Masalah utama dalam limbah industri kimia timbul dari faktor E di berbagai segmen industri kimia. Faktor E pada berbagai industri ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel	1. Faktor	· E Bebera	pa Industri	Kimia
-------	-----------	------------	-------------	-------

No.	Segmen Industri	Produk (ton) ^{a)}	Limbah (kg/kg produk) ^{b)}
1	Pemurnian minyak	$10^6 - 10^8$	<1
2	Bulk chemical	$10^4 - 10^6$	<1-5
3	Fine chemical	$10^2 - 10^4$	5 ->50
4	Farmasi	$10 - 10^3$	25 ->100

- a) volum produk per tahun
- b) semua yang dihasilkan kecuali produk yang diinginkan (termasuk garam anorganik, hilangnya pelarut dan lain-lain).

Faktor E merupakan jumlah nyata dari limbah yang dihasilkan dalam proses industri atau dengan kata lain semua material yang dihasilkan selain produk yang diinginkan.

$$Faktor E = \frac{massa \ limbah}{massa \ produk \ yang \ diinginkan}$$

Faktor E mencakup semua hasil kimia termasuk reagen, pelarut yang hilang, semua bahan bantu (secara prinsip juga mencakup bahan bakar, walaupun sulit dihitung jumlahnya). Satu pengecualian yang tidak termasuk dalam faktor E adalah air. Sebagai contoh, pada saat dilakukan

pengaliran uap air, hanya garam-garam anorganik dan senyawa organik yang berada dalam aliran air tersebut yang dihitung. Air tidak masuk dalam perhitungan. Hal ini menyebabkan tingginya faktor E yang dihasilkan, sehingga tidak dapat dipakai untuk membandingkan satu proses dengan proses yang lain.

Semakin tinggi faktor E yang didapatkan berarti semakin banyak limbah yang dihasilkan dalam suatu proses. Konsekensinya, proses tersebut semakin memberi dampak negatif terhadap lingkungan. Faktor E ideal adalah nol. Contoh sederhana perhitungan faktor E, misalkan terdapat beberapa kilogram bahan dasar dimasukkan ke dalam proses, jika dikurangi produk yang diinginkan dan dibagi dengan kilogram produk yang dihasilkan. Secara sederhana, faktor E dapat dihitung dari jumlah massa bahan dasar yang dibeli dan jumlah produk yang dijual untuk produk tertentu atau produk samping. Hal yang mengejutkan adalah banyaknya kalangan industri yang tidak sadar akan faktor E proses produksinya. Secara umum dapat dikatakan penentuan faktor E tidak meliputi air yang digunakan, tetapi mencakup air yang dihasilkan dalam proses produksi.

Seperti nampak pada Tabel 1, jumlah limbah yang dihasilkan sangat besar, terutama garamgaram anorganik seperti natrium klorida, natrium klorida dan amonium sulfat, terbentuk pada reaksi. Faktor E secara dramatis meningkat dari industri *bulk chemical* menuju *fine chemical* dan farmasi, terutama karena industri terakhir merupakan industri sintesis dengan langkah kerja yang banyak dan juga karena industri tersebut lebih mengutamakan reaksi stoikiometrik dibandingkan penggunaan katalis.

Pemanfaatan atom, efisiensi atom atau konsep ekonomi dari atom merupakan sarana yang sangat berguna untuk mempercepat evaluasi jumlah limbah yang dihasilkan pada proses alternatif. Efisiensi atom dihitung dari massa molekul produk dibagi dengan jumlah total massa molekul senyawa yang terbentuk pada kondisi reaksi stoikiometrik yang terlibat.

Sebagai contoh, efisiensi atom pada kondisi stoikiometrik dari reaksi CrO₃ pada reaksi oksidasi alkohol sekunder menjadi keton terkatalisis oleh H₂SO₄ (Gambar 1).

3 PhCH(OH)CH₃ + 2 CrO₃ + 3 H₂SO₄
$$\longrightarrow$$
 3 PhCOCH₃ + Cr₂(SO₄)₃ + 6 H₂O atom efficiency = 360 / 860 = 42 %

Ph CH(OH)CH₃ + 1/2 O₂ $\xrightarrow{\text{catalyst}}$ Ph COCH₃ + H₂O atom efficiency = 120 / 138 = 87 %

Gambar 1. Efisiensi Atom Kondisi Stoikiometrik pada Reaksi OksidasiAlkohol.

Berbeda dengan faktor E, efisiensi atom merupakan angka teoritis yang diasumsikan sebagai hasil 100% dan jumlah secara stoikiometrik. Secara teoritis, faktro E dapat dihitung dari efisiensi atom. Misalnya efisiensi atom adalah 40% sehingga faktor E yang dihasilkan 1,5 (60/40). Secara praktis, faktor E memiliki harga yang lebih tinggi bila produk yang dihasilkan kurang dari 100%, menggunakan reagen yang berlebihan, pelarut yang hilang dan garam yang dihasilkan selama proses dimasukkan dalam perhitungan.

Salah satu contoh menarik untuk melukiskan konsep faktor E dan efisiensi atom adalah industri floroglucinol dari 2,4,6-trinitro toluena, seperti terlihat pada Gambar 2.

Gambar 2. Sintesis Floroglucinol dari TNT

Proses pada Gambar 2 mempunyai efisiensi atom <5% dan faktor E = 40 yang didapatkan dari 40 kg limbah yang mengandung Cr₂(SO₄)₃, NH₄Cl, FeCl₂ dan KHSO₄ tiap 1 kilogram floroglucinol yang dihasilkan (air tidak masuk dalam hitungan). Perhitungan di atas hanya berdasar pada semua matrik massa limbah yang dihasilkan. Hal yang terpenting yang harus diperhatikan adalah dampak limbah tersebut terhadap lingkungan. Dampak dari 1g kilogram natrium klorida tentunya tidak sama dengan 1 kg garam kromium. Enviromental qoutient (EQ) dicari dari perkalian faktor E dengan faktor Q. Faktor Q untuk NaCl adalah 1 dan garam-garam logam berat (misalnya garam kromium) berkisar 100 – 1000, tergantung toksisitas dan kemampuannya didaur ulang. Harga faktor Q sampai sekarang masih menjadi perdebatan dan sulit ditentukan harganya. Tetapi secara pirinsip, penaksiran kuantitatif dari dampak proses kimia terhadap lingkungan adalah hal yang mungkin dilakukan. Catatan yang juga perlu diperhatikan adalah Q untuk zat tertentu bisa tergantung pada volum dan dipengaruhi oleh lokasi fasilitas produksi. Sebagai contoh, 100 – 1000 ton NaCl yang dihasilkan dalam suatu proses produksi tidak akan menimbulkan masalah limbah sehingga Q diberi harga nol. Bila NaCl yang dihasilkan 10.000 ton dan mungkin menimbulkan masalah limbah, maka Q harus diberi harga lebih dari nol. Tetapi ada kemungkinan bila NaCl yang dihasilkan sangat besar, harga Q turun, karena kemungkinan proses daur ulang secara elektrolisis menjadi proporsi yang secara kontinu dimanfaatkan pada proses industri propilena melalui rute klorohidrin. Harga Q dari limbah tertentu ditentukan dari mudah tidaknya limbah dibuang atau didaur ulang.

Asam bromida bisa menghasilkan harga Q yang lebih rendah dari asam klorida karena kemudahannya didaur ulang menjadi gas bromin. Dalam beberapa kasus, produk limbah mungkin mempunyai nilai ekonomis yang tinggi. Contoh, amonium sulfat yang dihasilkan sebagai limbah dalam industri kaprolaktam dapat dijual sebagai bahan pembuatan pupuk.

Peran Katalisis

Limbah yang dihasilkan pada industri senyawa organik terutama mengandung garam-garam anorganik. Hal ini merupakan konsekuensi langsung dari pemakaian reagen anorganik secara stoikiometrik dalam sintesis organik. Secara khusus, industri *fine chemical* dan farmasi yang sangat berkembang dan masih menggunakan cara perhitungan stoikiometri kuno. Contoh: reduksi stoikiometri dengan logam (Na, Mg, Zn, Fe) dan reagen logam hidrida (LiAlH4, NaBH4), oksidasi dengan reagen permanganat, mangan oksida dan kromium(VI) dan berbagai macam reaksi misalnya sulfonasi, nitrasi, halogenasi, diazolisasi dan alkilasi Friedel-Craft, termasuk juga jumlah stoikiometrik dari asam mineral (H2SO4, HF, H3PO4) dan asam Lewis (AlCl3, ZnCl2, BF3). Cara alternatif yang bisa digunakan untuk mengatasi permasalahan metodologi stoikiometrik kuno adalah dengan menggunakan katalis (Clark, 2001).

Tantangan utama dalam industri *fine chemical* adalah proses yang dikembangkan yang didasarkan pada H₂, O₂, H₂O₂, CO, CO₂ dan NH₃ sebagai sumber langsung dari H, O, C dan N.

Reaksi katalisis hidrogenasi, oksidasi dan karbonilasi seperti tersaji pada Gambar 3 merupakan contoh penerapan efisiensi atom yang baik dan pembentukan garam yang rendah.

Contoh teknologi tradisional dan modern (katalisis) dari pembentukan senyawa aromatis tersubstitusi tersaji pada Gambar 4 dan Gambar 5.

PhCOCH₃ + H₂
heterogeneous

PhCH(OH)CH₃ +
$$\frac{1}{2}$$

PhCH(OH)CH₃ + $\frac{1}{2}$

PhCOCH₃ + H₂O

(2 H₂O₂)

homo-/heterogeneous

PhCH(OH)CH₃ + CO

catalyst
(120*100/138 = 87% (120*100/156 = 77%)

PhCH(OH)CH₃ + CO

catalyst
PhCH(CH₃)CO₂H

homogeneous

Gambar 3. Reaksi Hidrogenasi, Oksidasi dan Karbonilasi

RX AICI₃

HNO₃

H₂SO₄

X₂

NaOH /
$$\Delta$$
 T

diazotization

Gambar 4. Teknologi Tradisonal pada Reaksi Pembentukan Senyawa Aromatis Tersubstitusi.

Gambar 5. Teknologi Modern pada Reaksi Pembentukan Senyawa Aromatis Tersubstitusi.

Contoh lain teknologi modern dapat dilihat pada industri hidroquinon, seperti tampak pada Gambar 6.

Gambar 6. Dua Rute Reaksi Pembuatan Hidroquinon

Secara tradisional, hidroquinon diproduksi dari oksidasi anilin dengan mangan dioksida menghasilkan benzoquinon, yang diikuti dengan reduksi dengan besi dan asam klorida (reduksi Bèchamp). Anilin diturunkan dari benzena melalui proses nitrasi dan reduksi Bèchamp. Proses keseluruhan menghasilkan lebih dari 10 kg garam anorganik (MnSO₄, FeCl₂, aCl dan Na₂SO₄) tiap 1 kg hidroquinon yang terbentuk.

Proses pembentukan hidroquinonn secara tradisional tersebut diganti dengan proses yang lebih modern yang melibatkan autooksidasi dari *p*-diisopropylbenzena (diproduksi dengan alkilasi Friedel Craft dari benzena) yang diikuti pengaturan ulang bis-hidroperoksida dengan katalis asam. Dengan proses ini, dihasilkan garam anorganik kurang dari 1 kg tiap 1 kg hidroquinon yang terbentuk. Alternatif yang bisa ditempuh adalah produksi hidroquinon bersama dengan katekol dari reaksi hidroksilasi fenol dengan hidrogen peroksida dan terkatalisis titanium silikalit (TS-1).

Biokatalis mempunyai banyak keuntungan dalam konteks *green chemistry*, misalnya reaksi dapat dijalankan pada kondisi umum dan meliputi langkah yang lebih pendek daripada proses kimia konvensional, karena adanya proteksi dan deproteksi dari gugus fungsional sering tidak dibutuhkan. Konsekuensinya, prosedur kimia konvensional sering diganti dengan pemakaian biokatalis dalam industri *fine chemical*.

PENUTUP

Limbah merupakan masalah serius yang bisa mengancam kualitas kesehatan manusia dan lingkungan. Fokus penanganan limbah mestinya tidak lagi pada usaha pengolahan limbah tetapi pada usaha pengurangan sumber limbah. Konsep tersebut yang ditawarkan oleh *green chemistry*. Dalam *green chemistry*, pemakaian bahan dan reagen kimia yang berpotensi menimbulkan limbah dikurangi atau diganti. Pemakaian katalis dalam reaksi kimia lebih diutamakan karena bisa memperpendek rute reaksi sehingga limbah yang dihasilkan juga menurun.

Salah satu pengejawantahan *green chemistry* yang bisa dilakukan di dunia pendidikan tinggi adalah dengan menggalakkan penelitian yang berbasis katalis. Dengan demikian pemakaian bahan dan reagen kimia dapat diminimalkan dan konsep lebih baik mencegah daripada mengobati dapat dilaksanakan.

DAFTAR PUSTAKA

Nurma. 2008. Green Chemistry. http://nurma.staff.fkip.uns.ac.id/ (diakses pada tanggal 6 Mei 2010, pukul 03.50 WIB)

Bashkin, JK. 2009. *Chemistry for a sustainable world*. http://greenchemistry.wordpress.com. (diakses pada tanggal 6 Mei 2010, pukul 04.25 WIB)

Clark J H. 2001. Catalysis for green chemistry. Pure Appl.Chem. Vol.73. No 1. pp 103 – 111.
Principles of Green Chemistry and Green Engineering http://portal.acs.org/ . (diakses pada tanggal 6 Mei 2010, pukul 04.40 WIB)
Green chemistry. http://en.wikipedia.org/ diakses pada tanggal 6 Mei 2010, pukul 04.30 WIB)