

# Pembangunan yang berkelanjutan dan "Kimia hijau"



<http://www.oc-praktikum.de>

Di dalam dunia dengan peningkatan populasi secara kontinu dan sumber alam yang terbatas ini, ide pembangunan berkelanjutan sangat penting untuk masa depan di abad ke-21. Hanya penelitian dan inovasi yang memberikan perkembangan ekonomi dan jaringan sosial serta proses-proses yang memenuhi persyaratan kesinambungan. Masa depan harus direncanakan dengan visi, kreativitas, termasuk pendekatan-pendekatan yang benar-benar baru.

Kesinambungan dalam ilmu dan teknologi dimulai ketika kita mulai berfikir bagaimana untuk memecahkan masalah atau bagaimana untuk mengaplikasikan ilmu ke dalam teknologi. Kimia sebagai ilmu dari materi dan transformasinya, berperan penting dalam proses ini dan menjembatani ilmu fisika, material dan hayati. Hanya proses kimia yang telah dicapai melalui optimasi yang hati-hati-maksimum dalam efisiensi, akan membawa pada produksi dan produk yang berkesinambungan. Ilmuwan dan teknokrat, yang menemukan, mengembangkan dan mengoptimasi proses tersebut, oleh karenanya mereka memegang peranan penting. Kepedulian, kreativitas dan pandangan ke depan mereka dibutuhkan untuk menghasilkan reaksi dan proses kimia dengan efisiensi maksimum. Term "Kimia Hijau" telah digunakan untuk usaha-usaha mencapai tujuan ini.

## **Misi Kimia Hijau:**



*Untuk mempromosikan teknologi kimia inovatif yang mengurangi atau menghilangkan penggunaan atau timbulnya bahan kimia berbahaya dalam disain, pembuatan dan penggunaan produk kimia.*

# 1 Latar Belakang

Pendidikan kimia mempunyai sejarah yang panjang. Untuk waktu yang lama, tujuan yang paling penting dari kimiawan adalah untuk membuat suatu senyawa dalam jumlah yang cukup dan kemurnian tinggi dari bahan awal yang tersedia. Pendidikan kimia di jaman itu mempunyai fokus yang kuat pada teknik laboratorium dan metode untuk pemurnian senyawa. Timbul pertanyaan berapa banyak energi yang dibutuhkan untuk reaksi dan berapa banyak limbah yang dihasilkan. Walaupun tujuan dari kimiawan yang bekerja dalam sintesis organik tetap sama untuk membuat suatu senyawa dengan hasil yang baik dan kemurnian tinggi, parameter-parameter tambahan harus dipikirkan dalam pengembangan proses-proses baru sekarang ini. Dalam 20 tahun terakhir di mana perhatian lebih diarahkan pada pengaruh produksi senyawa kimia pada lingkungan, telah mengajari kita satu hal yang jelas: Lebih baik, lebih mudah dan lebih murah untuk mengembangkan proses-proses dan senyawa yang berkesinambungan daripada mengubah proses kimia jelek yang sudah ada atau menghilangkan bahan kimia berbahaya dari lingkungan untuk mengurangi bahaya potensial dan polusi.

Untuk melakukan hal tersebut, kimiawan, biokimiawan, teknorat, ilmuwan bekerja dalam pengembangan obat atau membuat material baru yang berkesinambungan ketika mereka mentransfer idenya ke dalam produk dan proses. Hal ini membawa pada pendidikan kimia yang berbeda yang mengajarkan lebih pada mekanisme reaksi dan teknik eksperimental. Mahasiswa harus belajar untuk menilai kecocokan dari suatu transformasi kimia atau penggunaan senyawa kimia dalam suatu matrik dengan banyak parameter. Ini tidak sekedar menghitung persentase hasil dari reaksi: Bahan awal apa yang dibutuhkan ? Dapatkah dibuat dari sumber terbarukan ? Apakah kita mendapatkan produk samping toksik dan bagaimana menghindarinya ? Berapa banyak limbah yang dihasilkan oleh proses dan apakah energinya efisien ? Bertanya tentang hal ini di awal pengembangan riset dan teknologi kimia akan menghasilkan penggunaan bahan kimia yang lebih efisien dan berkelanjutan. Bertanya tentang hal ini dalam pengajaran teknik lab akan merubah sudut pandang mahasiswa pada reaksi kimia dan mempersiapkan mereka untuk tugas professional yang lebih baik.

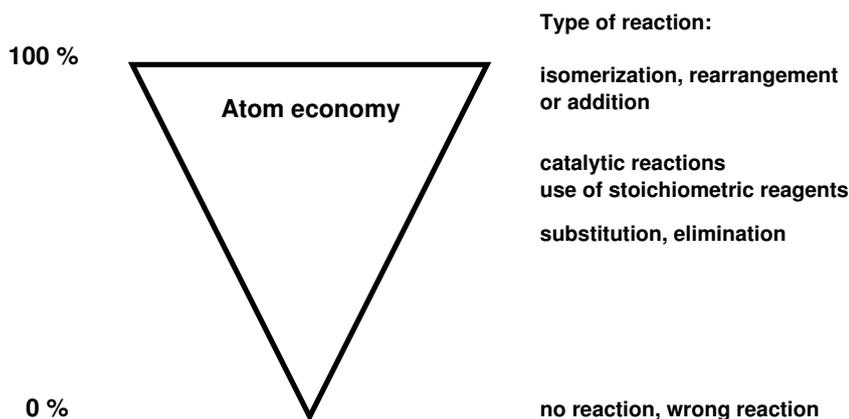
Tidak mengejutkan banyak metode-metode kimia tradisional yang diajarkan di dalam kelas memerlukan pemahaman dan pandangan baru. Uji Beilstein (Gambar 1 1), yang terkenal untuk mendeteksi kandungan halogen dalam senyawa organik adalah contoh menarik. Untuk melakukan uji ini, kawat tembaga bersih dicelupkan ke dalam senyawa yang dianalisis atau larutannya. Kawat kemudian diletakkan dalam nyala dan warna hijau atau hijau kebiruan menunjukkan adanya halogen. Belakangan produk samping prosedur ini diteliti. Analisis menunjukkan bahwa uji Beilstein menghasilkan dioxin. Dioxin merupakan senyawa yang paling toksik yang kita ketahui di bumi. Pencegahan harus dilakukan untuk melindungi praktikan dari produk uji ini atau bahkan lebih baik mengganti uji ini dengan teknik analisis modern [1].

## 2 Reaksi yang baik dan jelek

Sudah pasti, kita tidak dapat menyebut suatu reaksi umumnya baik atau jelek. Hal ini selalu tergantung pada banyak parameter, sebagai contoh skala yang ingin kita lakukan, kemurnian produk yang diinginkan atau ketersediaan bahan awal. Walaupun demikian, untuk menilai



**Figure 1:** Uji klasik Beilstein



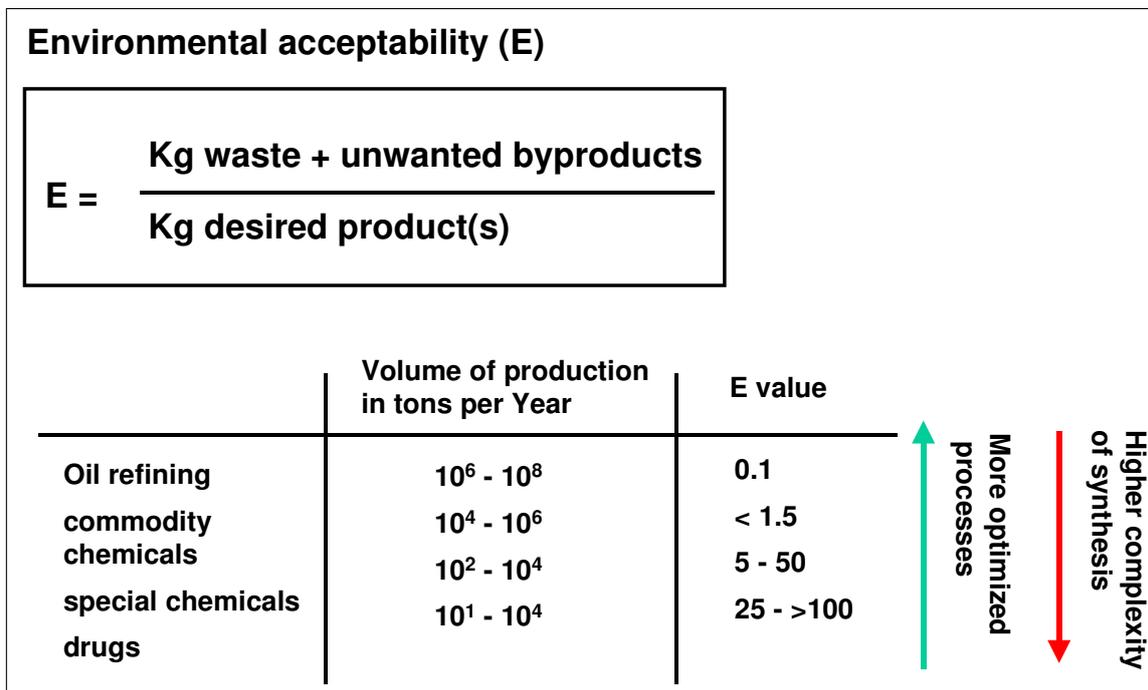
**Figure 2:** Klasifikasi reaksi-reaksi organik berdasarkan ekonomui atomnya

efisiensi dari suatu transformasi kimia secara umum kita dapat menggunakan konsep ekonomi atom (cf. Gambar 2 2) sebagai tambahan terhadap perolehan hasil kimia yang didapatkan. Konsep tersebut dikenalkan oleh Trost [2]. Untuk mengukur ekonomi atom dari suatu reaksi, kita menjumlahkan massa dari atom-atom dari semua bahan dan pereaksi awal sesuai dengan persamaan stoikiometri dan membandingkannya dengan jumlah massa dari semua atom yang ada dalam produk yang diinginkan. Atom-atom dari produk samping yang tidak diinginkan dan reaksi samping dihitung sebagai limbah. Metode ini memberikan ukuran umum dari efisiensi suatu reaksi. Konsep tersebut membawa pada kesimpulan bahwa reaksi adisi menunjukkan ekonomi atom yang lebih baik daripada reaksi kondensasi atau substitusi, yang menghasilkan sejumlah stoikiometri dari produk yang tidak diinginkan.

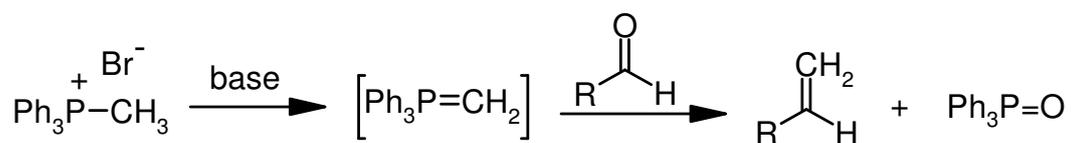
Pada saat ekonomi atom hanya difokuskan pada reaksi saja, ukuran yang lain, seperti faktor Akseptabilitas Ekonomi Sheldon E (Gambar 3 3) [3] atau protokol yang baru saja dikembangkan untuk uji reaksi [4], membutuhkan pelarut, konsumsi energi dan toksisitas bahan kimia. Jika proses produksi bahan kimia yang sudah baku dianalisis dengan metode ini, akan ada korelasi antara penerimaan lingkungan dan skala produksi.

Contoh yang paling jelas dari suatu reaksi organik penting adalah mempunyai nilai ekonomi atom rendah pada beberapa kasus adalah Olefinasi Wittig (Gambar 4 4). Pada konversi suatu gugus karbonil ke dalam gugus metilen dengan garam fosfonium (berat molekul 357 g/mol) hanya gugus  $\text{CH}_2$  dengan berat molekul 14 g/mol di akhir produk. Hasil samping yang tidak dapat dihindari trifenilfosfin oksida dengan berat molekul 278 g/mol, satu ekuivalen HBr dan basa masuk dalam kotak sampah.

Ini tidak berarti bahwa reaksi Wittig merupakan reaksi yang jelek! Reaksi tersebut merupakan salah satu reaksi yang paling bernilai dan ampuh dalam sintesis organik untuk secara selektif menghasilkan ikatan rangkap dari senyawa karbonil. Walaupun demikian, jika digunakan dalam skala besar seseorang harus berfikir tentang daur ulang dari fosfin oksida (yang dilakukan dalam industri) atau mengembangkan prosedur alternatif (seperti methate-



**Figure 3:** Definisi Akseptabilitas Lingkungan Sheldon E dan nilai E dari beberapa proses industri kimia



**Figure 4:** Olefinisasi Wittig sebagai contoh nilai ekonomi atom yang rendah

sis alkena).

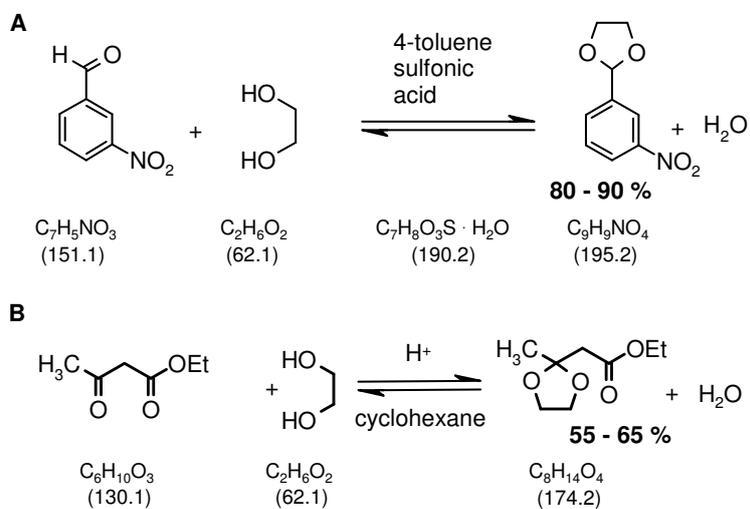
### 3 Satu kasus untuk Sherlock Holmes

Mari kita kembali pada contoh-contoh kasus dari laboratorium pendidikan kimia organik. Konversi gugus karbonik menjadi asetal merupakan agenda dari sebagian besar kelas laboratorium. Prosedur perlindungan merupakan hal umum yang penting dalam sintesis organik, menggambarkan dengan indah reaktivitas gugus karbonil dan mengenalkan penggunaan peralatan seperti perangkap Dean Stark, untuk menghilangkan air dari campuran reaksi untuk menggeser keseimbangan kimia. Dua reaksi yang ditunjukkan pada gambar 5 5 ditemukan pada banyak manual untuk praktikum laboratorium. Kedua reaksi tersebut baik dari sisi ekonomi atomnya : hanya satu ekuivalen air yang dihasilkan. Metode penghilangan air, pemilihan katalis, dan prosedur kerja berpengaruh besar pada efisiensi secara keseluruhan. Tetapi ada perbedaan yang mencolok diantara 2 reaksi tersebut : jika reaksi A menghasilkan produk kimia yang terisolasi 80-90 % tergantung pada keahlian operator, reaksi B menghasilkan asetal hanya 55-65 %. Dalam semua buku teks yang dipelajari di seluruh dunia yang mensitasi percobaan tersebut, hasil reaksi B secara signifikan lebih rendah bila dibandingkan dengan A. Oleh karena itu harus ada alasan kimiawi untuk perbedaan tersebut.

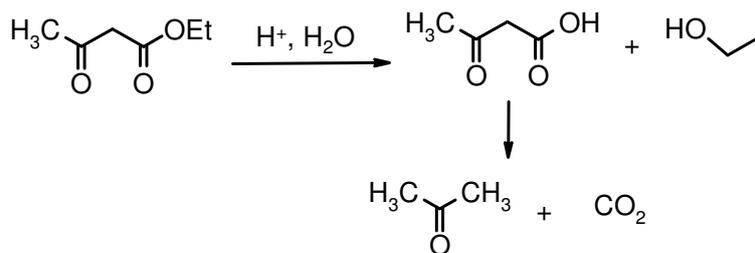
Yang menarik adalah analisis produk-produk reaksi A dan B dengan teknik-teknik, seperti NMR atau GC secara jelas menunjukkan reaksi yang bersih pada kedua kasus tersebut. Hanya produk yang diinginkan dan runtuhan dari bahan awal yang tidak bereaksi yang terdeteksi. Seperti detektif, kita dapat mencari jalan yang tersembunyi dan keluaran yang tidak diinginkan, dan karenanya dimungkinkan untuk menjebak karbondioksida yang dihasilkan dari reaksi dan mendeteksi aseton dalam fase reaksi aqueous (Gambar 6 6). Sekarang kasusnya menjadi lebih jelas. Ini merupakan petunjuk yang baik untuk reaksi samping dari bahan awal kita. Dengan menggunakan pengetahuan mekanisme reaksi organik, jalan reaksi yang tidak diketahui dengan mudah dapat ditemukan. Ester SS-keto dihidrolisis dalam kondisi asam untuk menghasilkan SS-keto asam karboksilat. Senyawa ini diketahui akan pecah menjadi karbondioksida jika dipanaskan. Dalam reaksi ini akan menjadi karbondioksida dan aseton. Urutan reaksi ini, yang berkompetisi dengan asetalisasi membutuhkan sekitar separuh bahan awal, sehingga jelas mengurangi produk reaksi yang diinginkan. Sekarang kita sudah mengerti permasalahannya, kita dapat mulai berfikir bagaimana mengerjakan lebih baik dan mengubah reaksi menjadi proses yang lebih efisien. Katalis yang lain, kondisi reaksi yang berbeda, atau pelarut yang lain adalah hal pertama yang bisa dicoba.

### 4 Masalah energi !

Mari kita kembali pada reaksi A. Kimia dari proses ini bekerja baik memberikan produk yang diinginkan dengan hasil yang tinggi dan murni. Tetapi ada beberapa jalan untuk melakukan reaksi secara eksperimental. Apakah ada perbedaan jika kita memanaskan wadah reaksi kita dengan pemanas minyak, jika menggunakan lapisan pemanas (heating mantle) atau oven microwave? Sudah pasti ya! Walaupun kita mengharapkan produk yang sama dihasilkan dalam



**Figure 5:** Dua reaksi klasik dari laboratorium praktikum organik ...



**Figure 6:** ... tetapi B mempunyai reaksi kompetisi yang menghasilkan produk samping yang tidak terlihat.

semua kasus, konsumsi energi per jumlah bahan jelas berbeda signifikan. Gambar 7 7 menunjukkan tiga susunan percobaan dan konsumsi energi terukur untuk reaksi pada ketiga kasus tersebut. Oven microwave dengan jelas memenangkan kompetisi tersebut.

Tetapi ada parameter-parameter lain yang mendefinisikan energi yang dibutuhkan dari suatu reaksi dan yang biasanya tidak dikenali secara sekilas. Beberapa pelarut organik dapat digunakan pada reaksi A untuk menghasilkan produk yang sama, tetapi kapasitas panasnya memberi kontribusi pada kebutuhan energi. Hal ini merupakan parameter yang perlu dipikirkan jika reaksi harus dilakukan pada skala besar.

Kehilangan energi dapat dideteksi dengan gambar infra merah. Gambar 8 8 menunjukkan susunan percobaan untuk reaksi A dengan pemanas minyak dan heating mantle. Hal ini menandakan mengapa dalam susunan tersebut lebih banyak energi yang dibutuhkan untuk pemanasan dibandingkan dengan oven microwave. Bagian yang terisolasi dari alat dapat mengurangi lepasnya energi dan dengan sukses dapat dimonitor dengan gambar infra merah serta perubahan pada energi yang diambil.

Perbedaan dalam konsumsi energi untuk percobaan laboratorium tidak signifikan pada sejumlah kasus. Maksud dari eksperimen ini bukan mengurangi energi yang dibutuhkan dalam kelas laboratorium, tetapi untuk membuat setiap orang yang bekerja dalam ilmu sains dan teknik sadar akan isu-isu tersebut, yang memang membuat perbedaan yang nyata pada skala besar.

## 5 Katakan pada saya : Apakah Anda berbahaya ?

Bekerja dengan bahan kimia selalu penuh dengan potensi bahaya untuk manusia dan lingkungannya. Setiap orang yang menggunakan bahan kimia dalam kehidupan profesionalnya seharusnya mampu menangani bahaya senyawa-senyawa tersebut dengan aman, mendapatkan informasi tentang toksisitas dan menguji implikasi dari suatu reaksi atau senyawa untuk lingkungan dari data tersebut. Penggunaan, pengertian dan interpretasi data toksisitas harus merupakan bagian esensial dari pendidikan kimia. Reaksi yang mengikuti, merupakan contoh yang khas dari buku teks kimia organik dan sering dilakukan dalam kelas sebagai contoh ilustratif. Nitration toluena menghasilkan beberapa produk reaksi pada jumlah yang berbeda. Analisis produk campuran mentah menunjukkan bahwa di samping produk ortho- dan para, yang diharapkan dari aturan selektivitas substitusi elektrofilik aromatik, sejumlah produk lain juga terbentuk. Jumlah relatifnya bervariasi sesuai kondisi reaksi, tetapi reaksi yang menghasilkan produk substitusi tunggal sulit diperoleh. Prosedur kerja standar memungkinkan pemisahan dan pemurnian senyawa tunggal. Walaupun demikian, untuk pengujian bahaya potensial dari suatu reaksi, kita harus menggunakan semua reaksi dalam perhitungan, reaksi yang diinginkan dan yang tidak diinginkan, karena semuanya dihasilkan dan terkena ke manusia.

Pengukuran pengaruh keseluruhan dari senyawa kimia terhadap manusia dan lingkungan adalah sulit. Suatu model faktor pengaruh, yang diturunkan dari suatu data toksisitas akut dan kronis, memungkinkan kita untuk menguji resiko komparatif dari bahan kimia dan campuran, walaupun beberapa data toksisitas tidak dapat ditentukan. Kami menggunakan model TRGS 440 [5] yang secara resmi digunakan untuk menguji bahaya relatif dari bahan kimia di tempat kerja. Sebagai tambahan, kami memperluas pengujian kami dengan mempertimbangkan juga



microwave



oil bath



heating mantle

Energy consumption of the syntheses

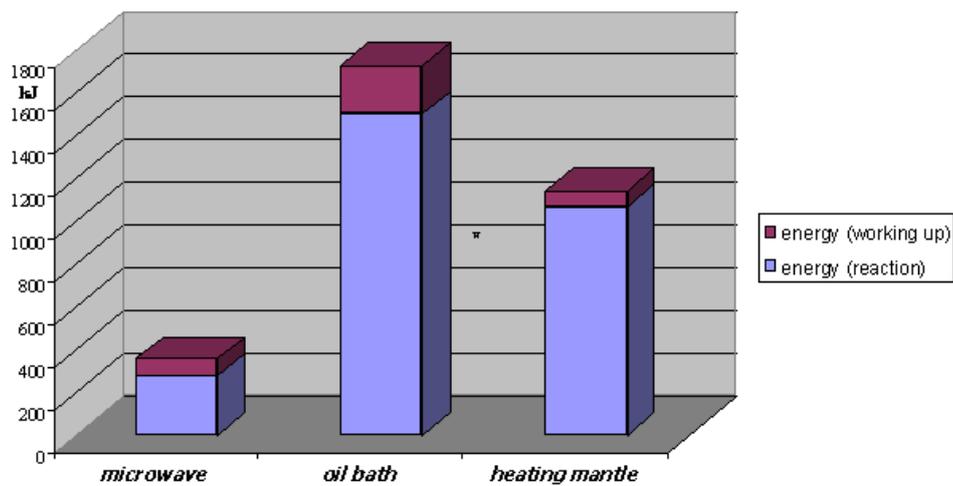
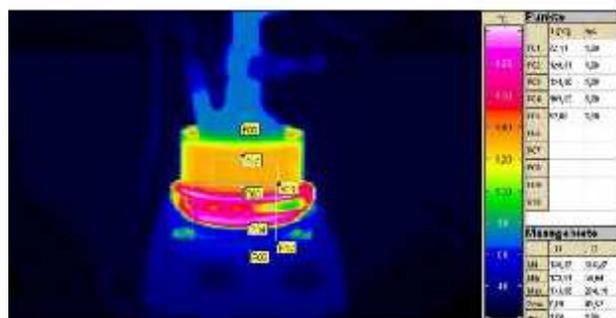
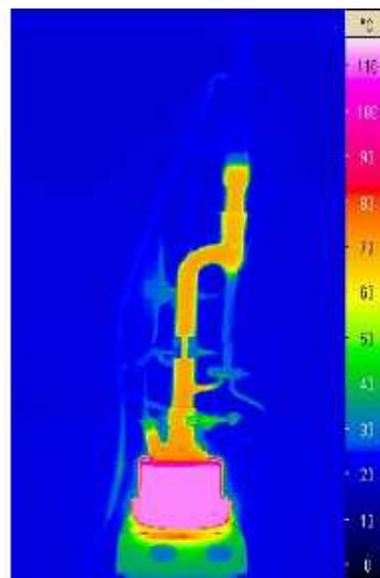


Figure 7: Tiga jalan agar reaksi berlangsung, tetapi energi yang dibutuhkan berbeda !



oil bath

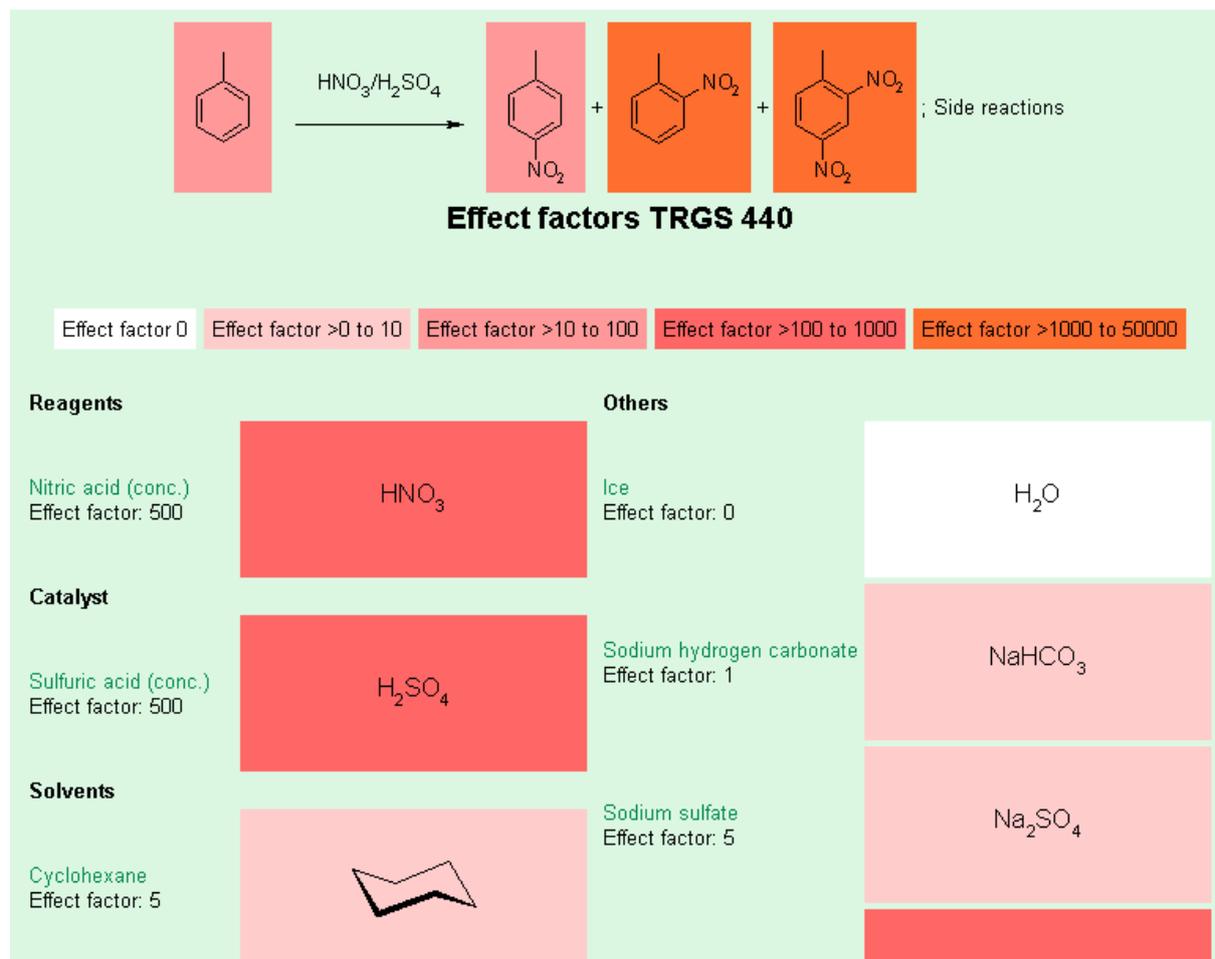


heating mantle

**Figure 8:** Gambar infra merah menghasilkan energi emisi yang dapat terlihat

kemudahan suatu senyawa terdistribusi di lingkungan, berapa lama degradasinya dan seberapa kuat pengaruhnya misalnya dalam kehidupan akuatik. Gambar 9 9 menunjukkan senyawa yang digunakan dan dihasilkan dari reaksi yang sedang diteliti dengan faktor-faktor pengaruh yang diberi kode berwarna sehingga memudahkan deteksi senyawa-senyawa yang berbahaya. Tidak semua data senyawa-senyawa tersedia dan senyawa-senyawa baru belum diuji. Untuk kasus ini, kita harus melihat struktur unsur-unsur yang mungkin memberikan sinyal sifat-sifat berbahaya. Hubungan struktur-toksitas disediakan dan didiskusikan dalam contoh-contoh. Dengan bahan ini, setiap orang yang mempelajari kuliah praktikum kimia organik akan dapat memperkirakan potensi bahaya kimia dari suatu reaksi.

Pengaruh dari suatu reaksi kimia pada lingkungan tidak berakhir di pintu laboratorium, walaupun dalam kuliah praktikum sebagian besar memang demikian karena sedikitnya jumlah bahan kimia dan limbah yang digunakan. Untuk memperluas pandangan (Gambar 10) 10) dari waktu ke waktu dapat menyediakan wawasan baru dan mengajar pelajaran-pelajaran yang menarik. Latihan dimulai dari reaksi itu sendiri. Kemudian kita dapat memperluasnya dengan pertimbangan selangkah demi selangkah (step by step). Bagaimanakah bahan awal kita terbuat? Dapatkah kita menelusurinya kembali ke sumber-sumber yang terbaru? Apa yang terjadi dengan limbahnya? Dari mana kita mendapatkan energi yang dibutuhkan untuk reaksi dan bagaimana menghasilkannya? Apakah perlu untuk menghasilkan peralatan reaksi sendiri? Akhirnya, kita akan mendapatkan gambaran menyeluruh bagaimana reaksi tersebut berinteraksi dengan lingkungan. Pada sebagian besar kasus, sulit untuk menentukan semua parameter dalam ukuran eksak, tetapi walaupun dengan perkiraan kasar memungkinkan untuk mengidentifikasi masalah-masalah dan peluang-peluang untuk perbaikan dan sinergi.



**Figure 9:** Nitration toluena dengan senyawa faktor-faktor berpengaruh yang diberi kode berwarna

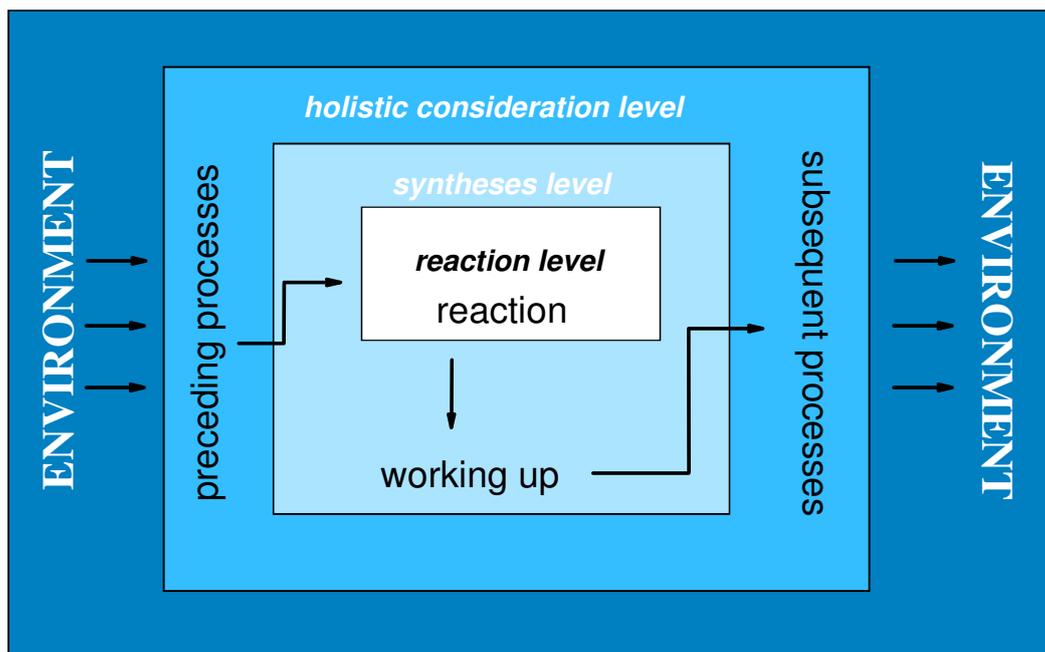


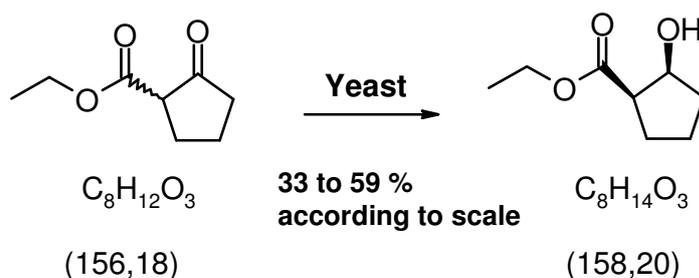
Figure 10: Pengujian pengaruh dari suatu reaksi terhadap lingkungan

## 6 Beberapa bantuan dari alam

Transformasi enzimatis (seperti gambar 11 11) merupakan bagian yang tetap dari daftar sintesis organik modern, yang menekankan pada selektivitas yang sangat tinggi dan meningkatnya fasilitas-fasilitas aplikasi praktis yang tersedia secara komersial. Oleh karena itu, biotransformasi seharusnya merupakan bagian dari setiap kuliah praktikum kimia organik dan kami menyediakan beberapa protokol yang dapat dipercaya untuk percobaan dalam basis data kami. Pada pengamatan sekilas, biotransformasi muncul sebagai kimia yang berkelanjutan secara sempurna, tetapi cukup sering hal ini keliru. Khususnya pada produksi dengan jumlah produk yang lebih besar, kerja dari campuran reaksi dalam air dapat menghasilkan energi yang sangat besar. Beberapa enzim dapat digunakan dalam pelarut-pelarut organik untuk memecahkan masalah ini, tetapi cakupan dan selektivitas mungkin terbatas. Selektivitas suatu reaksi merupakan parameter penting, tetapi harus seimbang dengan parameter-parameter yang lain untuk mendapatkan efisiensi maksimum dalam transformasi kimia. Hal ini dapat dipertimbangkan dengan biotransformasi juga. Perbandingan dari reaksi-reaksi enzimatis dengan proses katalisis dari sintesis organik modern selalu bernilai suatu upaya dalam menemukan proses dengan keberlanjutan yang tertinggi.

## 7 Informasi tambahan

Untuk memungkinkan cakupan dari semua issue keberlanjutan dalam pendidikan kimia, tim kami **team** mengembangkan basis data, yang mengandung sekitar 100 percobaan laborato-



**Figure 11:** biotransformasi untuk laboratorium pendidikan, reduksi enantio-selektif dinamis dari suatu SS-keto ester

rium. Di samping protokol eksperimen yang lengkap, petunjuk-petunjuk keselamatan dan variasi data analitis dari bahan tambahan disediakan yang menunjukkan aspek-aspek yang berbeda dari kesinambungan/keberlanjutan. Bahan secara individu diadaptasi untuk setiap kuliah praktikum kimia atau digunakan untuk proyek-proyek di dalam dan di luar kelas. Semua bahan tersedia bebas **available** di internet. Proyek ini yang bergabung dengan usaha-usaha dari Universitas di Jerman, didanai oleh German Environmental Foundation).

## References

- [1] B. M. Scholz-Boettcher, M. Bahadir, and H. Hopf. *Angew. Chem.*, 104:477–479, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 31, 443–444, 1992.
- [2] B. M. Trost. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34:259 – 281, 1995.
- [3] R. Sheldon. *Chemtech*, 24(3):38 – 47, 1994.
- [4] M. Eissen and J. O. Metzger. Environmental performance metrics for daily use in synthetic chemistry. *Chem. Eur. J.*, 8(16):3580 – 3585, 2002.
- [5] F. Kalberlah and H. Wriedt. *Bewertung und Fortentwicklung der Gesetzgebung: Anwendbarkeit der TRGS 440*. Schriftenreihe der BAuA.

*update April 24, 2008*