

# Kinetika Reaksi pada Pembuatan Glifosat dari N-PMIDA (Neophosphonomethyl Iminodiacetic Acid) dan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dengan Katalisator Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Irmawaty Sinaga<sup>1,\*</sup>, Edia Rahayuningsih<sup>2</sup>, I Made Bendiyasa<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Medan  
Jl. Gedung Arca No. 52 Medan 20219

<sup>2</sup> Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Gadjah Mada  
Jl. Grafika 2 Kampus UGM Yogyakarta 55281

## Abstract

The need of glyphosate in Indonesia is increasing by about 0.75% annually. Nowadays, Indonesia imports the compound from China. In order to decrease the amount of imported glyphosate, it is necessary to produce it locally. This research aims at achieving primary reaction rate of producing glyphosate from neophosphonomethyl iminodiacetic Acid (NPMIDA) and hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), and secondary reaction rate of aminomethylphosphonic acid (AMPA) at various reactant ratios and temperatures. Palladium supported alumina (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was used as catalyst. Five grams of NPMIDA was added into a 500 mL three neck flask, and 85 mL aquadest was poured into it. Then, 1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was added into the three neck flask every 20 minutes. The product was vacuum-filtered and reacted with 130 mL ethanol. Separation of glyphosate was performed by filtering and washing it with ethanol and diethyl ether. The purity of glyphosate product was analyzed using UV/Vis spectrometer. Experimental results can be expressed in the Arrhenius equation as follows:

$$k_1 = 2.34 \times 10^8 \exp\left(\frac{-70,711.85}{RT}\right), \text{ L/mol.minute}$$

$$k_2 = 8.27 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-91,467.01}{RT}\right), \text{ L/mol.minute}$$

**Keywords:** glycine, oxidation, noble metal catalyst

## Abstrak

Kebutuhan *glyphosate* di Indonesia meningkat sebanyak 0,75% per tahun. Saat ini, Indonesia mengimpor bahan ini dari Cina. Untuk mengurangi jumlah *glyphosate* impor, dibutuhkan *glyphosate* hasil produksi lokal. Penelitian ini bertujuan untuk mencapai kecepatan reaksi primer dalam memproduksi *glyphosate* dari *neophosphonomethyl iminodiacetic acid* (NPMIDA) dan hidrogen peroksida (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), dan kecepatan reaksi sekunder AMPA pada variasi rasio reaktan dan suhu. Katalisator yang digunakan adalah palladium pada alumina (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Lima gram NPMIDA dimasukkan ke dalam sebuah labu leher tiga 500 mL, dan 85 mL akuades ditambahkan ke dalamnya. Kemudian, 1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ditambahkan ke dalam labu tersebut setiap 20 menit. Produk dari reaksi di saring dengan penyaringan vakum dan direaksikan dengan 130 mL etanol. Pemisahan *glyphosate* dilakukan dengan menyaring dan mencucinya dengan etanol dan dietil eter. Kemurnian produk *glyphosate* dianalisa menggunakan spektrometer UV/Vis. Hasil eksperimen dapat diekspresikan dalam persamaan Arrhenius sebagai berikut:

$$k_1 = 2,34 \times 10^8 \exp\left(\frac{-70.711,85}{RT}\right), \text{ L/mol.menit}$$

$$k_2 = 8,27 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-91.467,01}{RT}\right), \text{ L/mol.menit}$$

**Kata kunci:** glisin, oksidasi, katalisator logam mulia

## Pendahuluan

Pertambahan penduduk dunia semakin meningkat dari tahun ke tahun. Laju pertumbuhan penduduk dunia yang semakin

pesat harus diikuti dengan pemenuhan kebutuhan pangan bagi umat manusia. Salah satu cara pemenuhan kebutuhan bahan pangan adalah dengan intensifikasi pertanian. Penggunaan herbisida sebagai obat pemberantasan gulma adalah salah satu usaha dalam intensifikasi pertanian tersebut. Bahan aktif yang paling banyak digunakan untuk herbisida di dunia saat

\* Alamat korespondensi:

Email: irmawati\_sinaga@yahoo.com

ini adalah glifosat. Kebutuhan senyawa glifosat di Indonesia selalu meningkat sekitar 0,75% setiap tahunnya (Biro Litbang PT Petrosida, 2003).

Sampai saat ini seluruh kebutuhan senyawa glifosat masih diimpor dari Cina. Di Indonesia senyawa glifosat diformulasikan oleh PT Petrosida sebelum dijual ke pasaran. Formulasi glifosat adalah proses pengenceran herbisida teknis menjadi konsentrasi tertentu yang siap dijual sebagai *end product* (siap pakai).

Selama ini pembuatan glifosat terhalang oleh lisensi yang mahal sehingga perlu penelitian agar dapat dibangun unit produksi glifosat sendiri. Berdasarkan studi pustaka yang telah dilakukan, proses pembuatan senyawa glifosat berdasarkan proses Monsanto dan proses pada US Patent memiliki rute yang sama. Informasi yang diperoleh dari keduanya merupakan informasi yang sederhana dan makroskopis.

Bahan baku utama pembuatan senyawa glifosat ada 2 macam yaitu dibuat dari *glycine* dan IDA (*Iminodiacetic Acid*). Perbandingan dari kedua proses pembuatan glifosat tersebut dinyatakan dalam Tabel I (Biro Litbang PT Petrosida, 2003).

**Tabel 1. Perbandingan Proses Pembuatan Senyawa Glifosat**

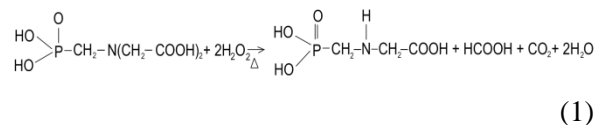
Kriteria	Rute	
	<i>Glycine</i>	IDA
Yield	Rendah	Tinggi
Effluent treatment	Sangat Kompleks	Sederhana
Tinjauan ekonomi	Marginal	Profit
Peralatan	Normal	Sederhana
Bahan Baku	<i>Glycine</i>	IDA / NPMIDA
	DMHP : ijin khusus karena dipakai militer	O <sub>2</sub> atau peroksida

Berbagai macam proses telah dikembangkan dan diteliti dalam pembuatan glifosat dari NPMIDA (*N-phosphonomethyliminodiacetic acid*) dengan pelarut air, diantaranya:

a. Mereaksikan NPMIDA dengan hidrogen peroksida (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) menggunakan katalis asam (US Patent No. 3954848, 4002672, 498376 ). Katalisator asam yang digunakan bisa asam organik ataupun anorganik antara lain asam sulfat, hidroflorat, fosfat, florosulfat, nitrat, asetat, formiat, propionat, para-toluen sulfonat, *benzene* sulfonat dll. Suhu reaksi yang dipakai adalah 70-100°C dan tekanan atmosferis atau lebih tinggi. Perbandingan reaktan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / NPMIDA yang digunakan 4,2-4,5 mol/mol dan jumlah katalisator asam

adalah 0,2-0,3 mol per mol produk yang dihasilkan.

- b. Mereaksikan NPMIDA dengan hidrogen peroksida (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) menggunakan katalis logam (Mo, Fe, Zn, V, Pt, Pd, Rho) (US Patent No. 3950402, 5043475, 5095140). Kondisi operasi yang digunakan adalah suhu 60-125°C.
- c. Mereaksikan NPMIDA dengan hidrogen peroksida (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) menggunakan katalis karbon aktif. Kondisi operasi yang digunakan adalah suhu 60-80°C dan tekanan atmosferis. Perbandingan reaktan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / NPMIDA yang digunakan 2-2,5 mol/mol, konsentrasi hidrogen peroksida yang digunakan 30-60% dan jumlah katalisator yang digunakan adalah 0,1-0,4 berat NPMIDA yang direaksikan. Persamaan reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :

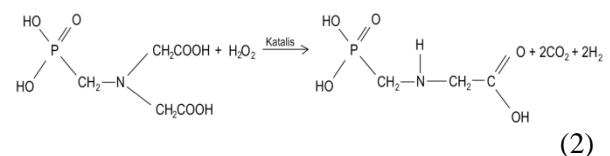


Seperti terlihat pada uraian di atas, terdapat berbagai macam cara untuk membuat glifosat dengan mengoksidasi NPMIDA. Tentunya setiap teknik memiliki kelebihan dan kelemahan.

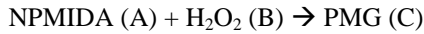
Penelitian ini bertujuan untuk mencari nilai konstanta kecepatan reaksi pembuatan glifosat dari NPMIDA (*Neophosphonomethyl Iminodiacetic Acid*) dan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dengan katalisator Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada berbagai suhu.

**Landasan teori**

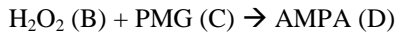
Reaksi kimia dapat digolongkan menjadi dua, yaitu reaksi homogen dan reaksi heterogen. Reaksi homogen yaitu reaksi yang hanya melibatkan satu fase sedangkan reaksi heterogen adalah reaksi yang melibatkan lebih dari satu fase. Pada penelitian ini, katalisator padat yang dikontakkan ke dalam larutan dianggap satu fase dengan reaktan, sehingga dapat disebut sebagai reaksi homogen semu. Hal ini didasari oleh NPMIDA dan katalis padat dengan pelarut air dicampur sehingga melarut dengan adanya pengadukan. Hidrogen peroksida yang ditambahkan berupa cairan sehingga reaksi yang terjadi berada di fase cair. Persamaan reaksi yang terjadi pada pembuatan glifosat dapat dituliskan sebagai berikut.



Bila dinyatakan dalam lambang sederhana dapat ditulis sebagai berikut:

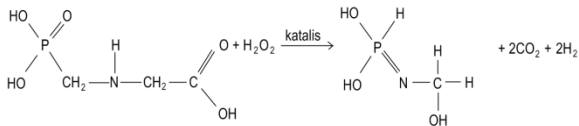


Persamaan reaksi lanjut yang terjadi dapat dituliskan seperti dalam persamaan (3). Dalam lambang sederhana dapat ditulis sebagai berikut:



Adapun asumsi yang digunakan sebagai berikut:

- Volume larutan konstan
- Pengadukan sempurna, sehingga konsentrasi larutan hanya fungsi waktu



(3)

Pada reaksi ini, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diberikan secara terus menerus dengan jumlah 1 ml (0,0106 mol) untuk setiap 20 menit selama 2 jam, sedangkan senyawa NPMIDA dimasukkan sekali sebanyak 5 gram (0,022 mol) pada awal reaksi. Jumlah mol kelarutan NPMIDA jauh lebih besar dibandingkan dengan jumlah mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yang diberikan setiap 20 menit. Untuk itu dapat dinyatakan bahwa konsentrasi NPMIDA dalam larutan tetap. Perubahan komposisi reaktan dan hasil selama reaksi berlangsung dapat dinyatakan dengan persamaan sebagai berikut:

	NPMIDA (A) +	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (B) →	PMG (C)
Awal	N <sub>A0</sub>	N <sub>B0</sub>	
Reaksi	(-N <sub>B0</sub> X <sub>B</sub> )	(-N <sub>B0</sub> X <sub>B</sub> )	(+N <sub>B0</sub> X <sub>B</sub> )
Akhir	N <sub>A0</sub> -N <sub>B0</sub> X <sub>B</sub>	N <sub>B0</sub> -N <sub>B0</sub> X <sub>B</sub>	N <sub>B0</sub> X <sub>B</sub>

Berdasarkan persamaan reaksi tersebut pada waktu tertentu dapat diperoleh nilai N<sub>C</sub> = N<sub>B0</sub> X<sub>B</sub> dan N<sub>B</sub> = N<sub>B0</sub>(1-X<sub>B</sub>), selanjutnya konsentrasi B dan C dapat ditentukan dengan persamaan sebagai berikut :

$$C_B = \frac{N_{B0}(1 - X_B)}{V} \tag{4}$$

$$C_C = \frac{N_C}{V} = \frac{N_{B0}X_B}{V} \tag{5}$$

Neraca massa glifosat pada larutan dapat dinyatakan dengan persamaan sebagai berikut :

*Rate of Input* – *Rate of Output* + *Rate of Reaction* = *Rate of Accumulation*

$$0 - 0 + (k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_B)V = \frac{dC_c V}{dt} \tag{6}$$

$$\frac{dC_c}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_B$$

Substitusi persamaan (4) dan (5) ke persamaan (6), diperoleh persamaan sebagai berikut:

$$\frac{dC_c}{dt} = k_1 C_A (C_{B0} - C_c) - k_2 C_C (C_{B0} - C_c) \tag{7}$$

Pada awal percobaan atau pada saat glifosat belum terbentuk, dapat dianggap reaksi lanjut belum terjadi. Oleh karena itu kecepatan reaksi pembentukan glifosat dapat dinyatakan dengan persamaan berikut:

$$\frac{dC_c}{dt} = k_1 C_A (C_{B0} - C_c) \tag{8}$$

Karena nilai C<sub>A</sub> dapat dianggap tetap, bila persamaan (8) diintegrasikan dapat diperoleh hasil sebagai berikut:

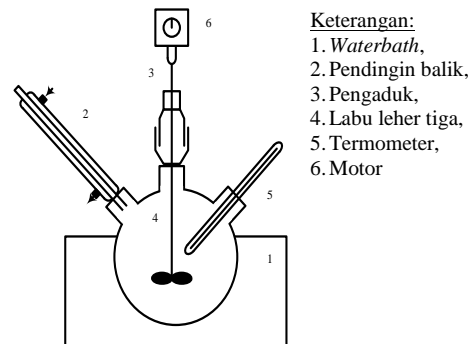
$$C_{Ct+1} = C_{B0} - \frac{(C_{B0} - C_C)}{\exp(k_1 C_A \Delta t)} \tag{9}$$

Untuk itu, bila tersedia data konsentrasi glifosat sebagai fungsi waktu dari pengamatan laboratorium maka nilai k<sub>1</sub> untuk percobaan tersebut dapat ditentukan. Nilai k<sub>1</sub> yang memenuhi *run* percobaan tersebut bila nilai jumlah kuadrat selisih (SSE) antara C<sub>C data</sub> dan C<sub>C hitung</sub> dengan persamaan (9) minimum.

Adapun nilai k<sub>2</sub> dapat ditentukan bila jumlah glifosat sudah cukup banyak dengan nilai k<sub>1</sub> diikutsertakan dalam perhitungan (persamaan 7).

### Metode penelitian

Penelitian menggunakan NPMIDA (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>7</sub>P) 98%, Hidrogen Peroksida (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30%, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) 70 % , Dietil eter(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O), *Aquadest*. Penelitian dilakukan dengan rangkaian alat dapat dilihat pada Gambar 1.



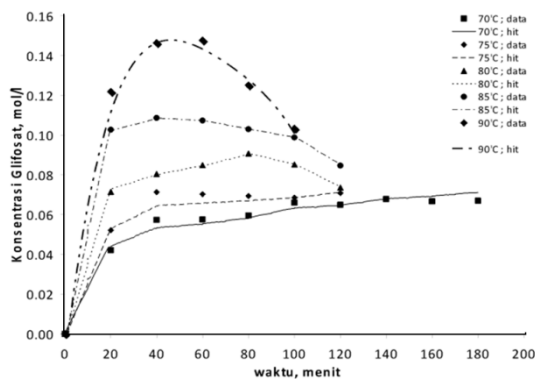
Gambar 1. Rangkaian alat percobaan pembuatan glifosat

Serbuk NPMIDA sebanyak 5 gram, katalis Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sebanyak 0,3 gram, *aquadest* sebanyak 85 mL dimasukkan ke dalam labu leher tiga. Larutan diaduk dan dipanaskan sampai suhu

tertentu. Penambahan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dapat dimulai bila suhu termometer di dalam labu leher tiga telah mencapai suhu yang diinginkan. Penambahan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dilakukan sebanyak 1 mL setiap 20 menit selama 2 jam. Pada saat penambahan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yang terakhir, larutan dibiarkan beberapa saat agar terjadi penyempurnaan reaksi. Larutan hasil reaksi dibiarkan mendekati suhu ruangan dan ditambahkan etanol sebanyak 130 mL. Larutan disimpan di dalam kotak penyimpanan selama satu malam agar terbentuk kristal. Larutan disaring dengan kertas saring kasar yang sudah ditimbang sebelumnya untuk memisahkan kristal dan *mother liquor*. Kristal dicuci dengan etanol 30 mL dan eter 30 mL, setelah itu dioven dan ditimbang. Percobaan ini memvariasikan suhu reaksi 70-90°C dengan kecepatan pengadukan 350 rpm.

**Hasil dan Pembahasan**

Pengaruh suhu reaksi divariasikan dari 70-90°C, pada Gambar 2 dapat dilihat bahwa jumlah glifosat terbentuk akan semakin besar tetapi pada waktu tertentu jumlah glifosat yang terbentuk akan menurun. Penurunan hasil glifosat disebabkan adanya reaksi lanjut antara glifosat dengan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Waktu awal reaksi yang berlangsung antara 20 sampai 40 menit menunjukkan kecenderungan glifosat terbentuk berbanding lurus dengan suhu reaksi. Hal ini diakibatkan gerakan molekul-molekul reaktan semakin besar yang memperbesar terjadinya tumbukan antar molekul reaktan untuk bereaksi. Adanya reaksi lanjut menyebabkan glifosat terbentuk tidak semakin besar seiring semakin lama waktu reaksi. Konsentrasi glifosat yang semakin besar, secara langsung akan memperbesar frekuensi tumbukan yang akan memperbesar reaksi lanjut.



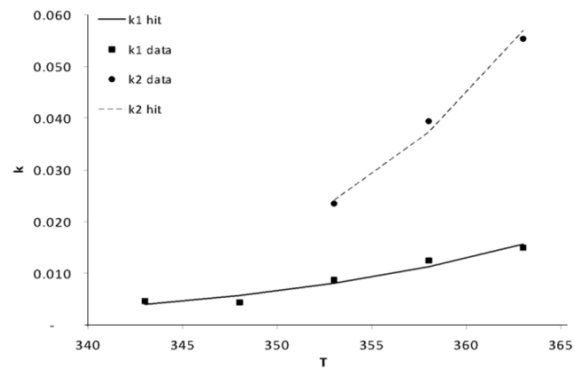
Gambar 2. Hubungan konsentrasi glifosat dengan waktu pada berbagai suhu

Sehingga akan diperoleh nilai k<sub>1</sub> dan k<sub>2</sub> yang tertera pada tabel di bawah ini:

**Tabel 2. Nilai k<sub>1</sub> dan k<sub>2</sub> Pada Berbagai Suhu**

T		k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>
°C	K	(L/mol.menit)	(L/mol.menit)
70	343	0,00458	-
75	348	0,00435	-
80	353	0,00869	0,02350
85	358	0,01242	0,03940
90	363	0,01497	0,05530

Grafik hubungan k dengan suhu dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Hubungan k dengan suhu

Hubungan nilai k<sub>1</sub> dengan suhu dalam persamaan Arrhenius yang diperoleh:

$$k_1 = 2,3428 \times 10^8 \exp\left(\frac{-70711,8511}{RT}\right), \text{ L/mol.menit} \quad (10)$$

Hubungan nilai k<sub>2</sub> dengan suhu dalam persamaan Arrhenius yang diperoleh:

$$k_2 = 8,2667 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-91467,0062}{RT}\right), \text{ L/mol.menit} \quad (11)$$

**Kesimpulan**

Pada pengaruh suhu, nilai konstanta kecepatan reaksi (k<sub>1</sub>) pada pembuatan glifosat semakin meningkat dengan semakin besarnya suhu, begitu juga dengan nilai konstanta kecepatan reaksi lanjut (k<sub>2</sub>) yang diperoleh. Hubungan antara nilai konstanta kecepatan reaksi dengan suhu mengikuti persamaan :

$$k_1 = 2,3428 \times 10^8 \exp\left(\frac{-70711,8511}{RT}\right), \text{ L/mol.menit}$$

$$k_2 = 8,2667 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-91467,0062}{RT}\right), \text{ L/mol.menit}$$

**Daftar Notasi**

$N_{A0}$	:	jumlah NPMIDA awal, mol
$N_{B0}$	:	jumlah $H_2O_2$ awal, mol
$X_A$	:	konversi NPMIDA
$C_A$	:	konsentrasi NPMIDA di larutan, mol/L
$C_{B0}$	:	konsentrasi $H_2O_2$ awal, mol/L
$V$	:	volume larutan, L
$C_c$	:	konsentrasi glifosat terbentuk, mol/L
$C_B$	:	konsentrasi $H_2O_2$ setiap 20 menit, mol/L
$T$	:	suhu reaksi, K
$t$	:	waktu reaksi, menit
$k_1$	:	konstanta kecepatan reaksi utama, L/mol.menit
$k_2$	:	konstanta kecepatan reaksi lanjut, L/mol.menit

**Daftar Pustaka**

- Biro Litbang PT. Petrosida, 2003. Studi Awal Pembuatan Glysophate Teknis dari NPMIDA”, Biro Litbang PT. Petrosida, Gresik.
- Franz, J. E., 1976. Process for Producing N-phosphonomethyl Glycine, U.S. Patent 3, 950, 402.
- Franz, J. E., 1976. Process for Producing N-phosphonomethyl Glycine, U.S. Patent 3, 954, 848.
- Fields, D. L., 1991. Peroxide Process for Producing N-phosphonomethylglycine, U.S. Patent 5, 043, 475.
- Fields, D. L., 1992. Peroxide Process for Producing N-phosphonomethylglycine, U.S. Patent 5, 095, 140.
- Pelyva, et. al., 1991. Process for Preparing N-phosphonomethyl Glycine, U.S. Patent 4, 983, 764.
- Smith, R. L., 1977. Process for Producing N-phosphonomethyl Glycine, U.S. Patent 4, 002, 672.