

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Penelitian Sebelumnya

Pudjiastuti (2011) meneliti tentang Jenis-Jenis Bahan Berubah Fasa dan Aplikasinya. Dia menjelaskan bahwa teknologi *phase change materials* merupakan teknologi baru dan sangat menarik untuk dikembangkan. Dengan berbagai sifat yang dimiliki masing-masing bahan, PCMs dapat diaplikasikan dalam berbagai kebutuhan manusia terutama untuk mengantisipasi krisis energi tak terbarukan yang melanda dunia sehingga PCMs adalah salah satu alternatif pilihan. PCMs dapat diaplikasikan untuk bangunan, *ice storage*, perlindungan dan transportasi produk yang rentan terhadap suhu, *green house*, dan lain-lain.

Selain itu Chuah *et al*, (2006) dalam jurnalnya yang berjudul *Fatty Acids used as Phase Change Materials (PCMs) for Thermal Energy Storage in Building Material Applications*, mengatakan bahwa asam lemak memiliki potensi karakteristik termal yang baik sebagai PCM karena telah memenuhi kriteria termodinamika dan kinetika untuk penyimpanan panas laten suhu rendah. Keuntungan tambahannya adalah bahwa asam lemak yang berasal dari minyak nabati dan minyak hewan menyediakan jaminan pasokan yang kontinyu. Namun, dalam situasi pasar saat ini, investasi asam lemak sebagai penyimpanan PCM dalam bahan bangunan mungkin tidak ekonomis, dibenarkan jika hanya penghematan energi yang dipertanggungjawabkan.

Penelitian tentang bahan PCM dari asam lemak juga diteliti oleh Firman (2015). Dari disertasi yang berjudul *Asam Lemak dari Minyak Jarak (Castor Oil) sebagai Material Penyimpan Kalor Laten*. Pada penelitian diketahui asam risinoleat dalam minyak kastor (jarak) memiliki gugus hidroksil (OH) pada rantai hidrokarbonnya. Gugus hidroksil tersebut menyebabkan terjadinya separasi fasa, akan tetapi tidak menyebabkan terjadinya supercooling. Selain itu gugus hidroksil menyebabkan titik beku atau titik lebur asam lemak dari minyak jarak lebih rendah, sehingga penyimpanan dan pelepasan kalor laten berlangsung pada temperature yang lebih rendah pula.

Kemudian penelitian tentang asam lemak yang terbaru adalah Rasta (2016), dalam disertasinya melakukan penelitian tentang peran campuran minyak nabati dalam air sebagai *phase change materials* (PCM) temperatur rendah. Dalam penelitian tersebut diperoleh hasil yaitu, jenis minyak (kandungan asam lemak minyak jagung dan minyak

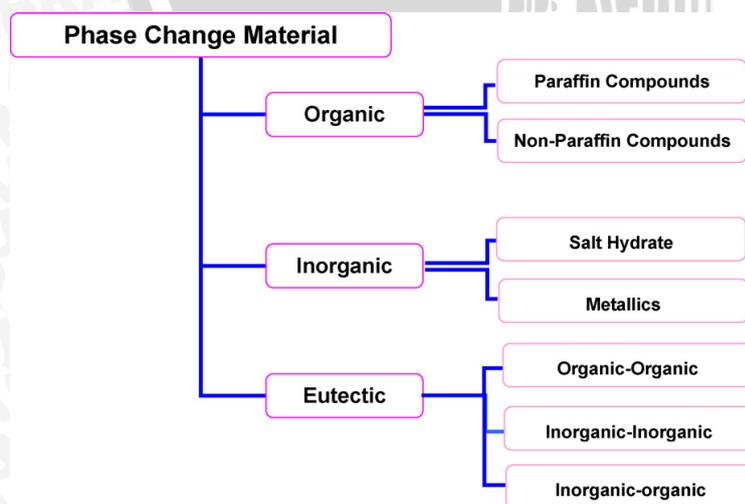
kedelai) mempengaruhi karakteristik bahan PCM. Semakin banyak kandungan asam lemak tak jenuh pada minyak nabati akan mengakibatkan semakin rendah suhu leleh. Selain itu prosentase (% volume) komposisi campuran minyak nabati dalam air juga mempengaruhi karakteristik calon bahan PCM. Dimana semakin tinggi prosentase minyak nabati (ester minyak jagung dan ester minyak kedelai) dalam air, maka semakin rendah suhu leleh dari sampel PCM.

2.2 Phase Change Material (PCM)

Pada awalnya, PCM padat-cair bekerja seperti sensible heat storage (SHS); dimana suhunya naik karena menyerap panas. Namun tidak seperti bahan SHS konvensional, ketika PCM mencapai suhu dimana mereka berubah fase (suhu lelehnya), PCM akan menyerap panas dalam jumlah yang cukup besar pada suhu hampir konstan. Suhu akan konstan sampai proses pelelelan selesai. Ketika suhu lingkungan turun, maka PCM menjadi padat, saat itulah PCM melepas panas laten. Sejumlah PCM tersedia pada rentang suhu yang diperlukan dari -5 sampai 190 °C (Kenisarin & Mahkamov, 2007). Dalam rentang suhu 20-30 °C, beberapa PCM sangat efektif. PCM dapat menyimpan panas per satuan volume lebih banyak 5-14 kali dari pada material penyimpanan konvensional seperti air atau batu (sharma *et al*, 2009).

Klasifikasi bahan PCM :

PCM diklasifikasikan menjadi organik, anorganik dan kombinasi dari keduanya (eutectic).



Gambar 2.1 klasifikasi PCM

Sumber : Sharma *et al*, 2008

1. PCM Organik

Material organik diklasifikasikan menjadi 2 yaitu material parafin dan non parafin. Material organik harus bisa mencair secara sempurna sehingga cairan dan padatan memiliki komposisi yang sama, perbedaan antara massa jenis fasa cair dan fasa padat menyebabkan segregasi dan menghasilkan perubahan komposisi kimia dari suatu material. Material organik dibagi atas 2 macam yaitu :

a. Material Parafin

Parafin terdiri dari campuran ikatan alkane $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$. Ikatan CH_3 yang mengalami proses kristalisasi melepaskan banyak sekali panas laten. Titik leleh dan panas peleburan laten akan meningkat sesuai dengan panjang rantai CH_3 . Paraffin merupakan material yang aman, dapat diandalkan, bisa di prediksi sifat-sifatnya, tidak mahal, dan tidak korosif.

Tabel 2.1 panas laten dan titik lebur berbagai jenis parafin

Jumlah atom C	Titik lebur ($^{\circ}\text{C}$)	Panas laten peleburan (KJ/Kg)
14	5,5	228
15	10	205
16	16,7	237,1
17	21,7	213
18	28	244
19	32	222
20	36,7	246
21	40,2	200
22	44,0	249
23	47,5	232
24	50,6	255
25	49,4	238
26	56,3	256
27	58,8	236
28	61,6	253
29	63,4	240
30	65,4	251

Sumber : Sharma *et al*, 2009

b. Material Non Parafin

Material organik Non Parafin ini adalah PCM dengan jumlah variasi paling banyak. Masing-masing material ini memiliki sifat-sifat tersendiri, tidak seperti material paraffin yang rata-rata memiliki sifat yang hampir sama. Jenis material ini

adalah material penyimpan panas yang paling sering digunakan. Beberapa material organik ini memiliki sifat-sifat yaitu :

- Kalor jenis latent yang tinggi
- Tersedia dalam rentang suhu yang besar
- Termal konduktivitas yang rendah
- Membeku dengan sedikit atau tanpa *supercooling*
- Tidak korosif

Tabel 2.2 Panas laten beberapa Non Parafin

Material	Titik lebur (°C)	Panas laten (KJ/Kg)
Formic acid	7,8	247
Caprylic acid	16,3	149
Glycerin	17,9	198,7
A-Lactic acid	266	184
Methyl palmitat	29	205
Phenol	41	120
Bee wax	61,8	177
Gyolic acid	63	109
Azobenzene	67,1	121
Acrylic acid	68,0	115
Glautaric acid	97,5	156
Acetanilide	118,9	222
Benzoic acid	121,7	142,8
benzamide	127,2	169,4

Sumber : Sharma *et al*, 2009

Tabel 2.3 panas laten dan titik lebur beberapa asam lemak

Material	Titik lebur (°C)	Panas laten (KJ/Kg)
Acetic acid	16,7	184
Polyethylene glycol 600	20-25	146
Lauric acid	49	178
Pentadecanoic acid	52,5	178
Tristearin	56	191
Myristic acid	58	199
Palmatic acid	55	163
Stearic acid	69,4	199
Acetamide	81	241
Methyl fumarate	102	242

Sumber : Sharma *et al*, 2009

2. PCM Non-Organik

PCM Non-Organik dapat diklasifikasikan menjadi 2 jenis yaitu hidrat (salt hydrates) dan logam (metallics).

a. Hidrat Garam (*Salt Hydrates*)

Hidrat garam (*Salt Hydrates*) memiliki beberapa sifat yang dapat dikategorikan menjadi Phase Change Material yaitu :

- Memiliki konduktivitas termal yang cukup tinggi
- Memiliki panas latent yang tinggi per satuan volume
- Perubahan volume yang kecil ketika mencair

Tabel 2.4 panas laten dan titik lebur beberapa hidrat garam

Material	Titik lebur (°C)	Panas laten (KJ/Kg)
$K_2HPO_4 \cdot 6H_2O$	14	109
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	32	267
$Na_2SiO_3 \cdot 4H_2O$	48	168
$FeBr_3 \cdot 6H_2O$	21	105
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	37	223
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	36,1	134

Sumber : Sharma *et al*, 2009

b. Logam (*Metallics*)

Kategori logam yang termasuk dalam *metallics* adalah logam dengan titik leleh yang rendah dan logam *euthetics*. Bahan *metallics* ini masih jarang dipakai sebagai PCM karena kerugian pada jumlah/berat bahan yang diperlukan. Seperti diketahui, besarnya energi termal yang bisa disimpan itu berbanding lurus dengan volume. Perbedaan dengan PCM lainnya ialah *metallics* memiliki konduktivitas termal yang sangat tinggi.

Tabel 2.5 panas laten dan titik lebur beberapa *Metallics*

Material	Titik lebur (°C)	Panas laten (KJ/Kg)
Gallium	30	80,3
Cerrolow eutectic	5	90,9
Bi–Cd–In eutectic	61	25
Cerrobend eutectic	70	32,6
Bi–Pb–In eutectic	70	29
Bi–In eutectic	72	25

Sumber : Sharma *et al*, 2009

Dalam memilih PCM, harus memenuhi sifat-sifat tertentu, antara lain :

1. Sifat fisik dan termal :

- Suhu mencair/membeku dalam kisaran suhu operasi yang diinginkan
- Panas laten yang tinggi per satuan volume
- Panas spesifik, kepadatan dan konduktivitas termal yang tinggi
- Perubahan volume kecil pada transformasi fasa dan tekanan uap kecil pada suhu operasi untuk mengurangi masalah penahanan mencair kongruen

2. Sifat kinetik

- Laju nukleasi tinggi untuk menghindari *supercooling* dari fase cair
- Tingginya pertumbuhan kristal, sehingga sistem dapat memenuhi tuntutan pemulihan panas dari sistem penyimpanan

3. Sifat kimia

- Stabilitas proses kimia
- Siklus reversibel, siklus membeku/mencair sempurna
- Tidak ada degradasi selama siklus membeku / mencair
- tidak korosif, tidak mudah terbakar dan tidak mudah meledak

4. Sifat ekonomi

- Biaya rendah
- Tersedia dalam jumlah besar

(Pasupathy *et al*, 2008)

2.3 Minyak Jarak Pagar

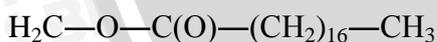
Jarak pagar (*Jatropha curcas L., Euphorbiaceae*) adalah tumbuhan yang banyak ditemukan di daerah tropik. Tumbuhan ini sangat tahan kekeringan dan mudah diperbanyak dengan stek. Walaupun dikenal sebagai bahan pengobatan dan racun, saat ini banyak digunakan sebagai bahan bakar biodiesel karena kandungan minyak bijinya.

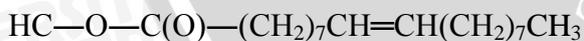


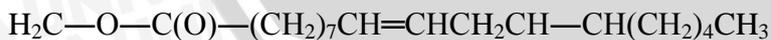
Gambar 2.2 buah jarak pagar

Sumber : <http://sarmibertis.files.wordpress.com/2011/06/jarak.gif>

Struktur kimia dari minyak jarak pagar terdiri dari trigliserida dengan rantai asam lemak yang lurus (tidak bercabang), dengan atau tanpa rantai karbon tak jenuh.



$$|$$


$$|$$


Seluruh bagian dari pohon jarak beracun, sehingga tanaman ini hampir tidak mempunyai hama serta merupakan tanaman non pangan dengan nilai ekonomi rendah yang akan menguntungkan proses pembuatan PCM jika ditinjau dari harga bahan mentahnya.

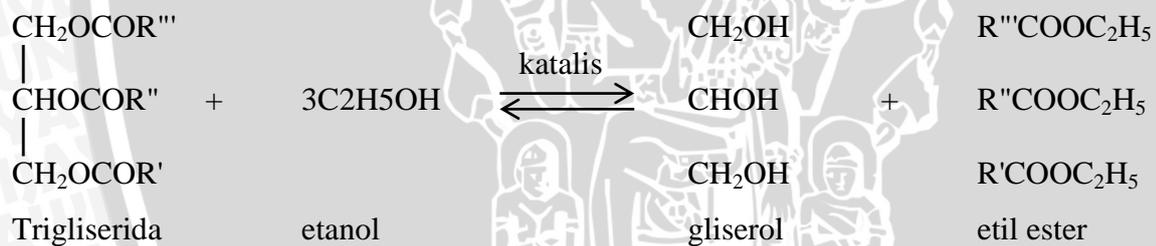
Tabel 2.6 komposisi asam lemak minyak jarak pagar

Asam lemak	Kadar (%)	Rumus kimia	Titik lebur (°C) ^a
Asam miristat	0-0,1	C14H28O2	54
Asam palmitat	14,1-15,3	C16H32O2	63
Asam stearat	3,7-9,8	C18H36O2	70
<i>Arachidic acyd</i>	0-0,3	C20H40O2	-
<i>Behedic acyd</i>	0-0,2	C22H44O2	-
Asam palmitoleat	0-1,3	-	-0,5
Asam oleat	34,3-45,8	C18H34O2	16
Asam linoleat	30-44,2	C18H32O2	-5
Asam linolenat	0-0,3	C18H30O2	-10

Sumber : Akintayo, 2004 ; Sarin *et al*, 2007 ; Foidl *et al.*, 1996 ; Akbar *et al*, 2009

^aRasta, 2016.

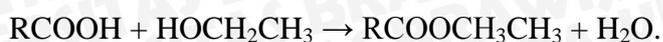
Proses pembuatan etil ester minyak jarak pagar adalah dengan mereaksikan minyak jarak pagar dan etanol yang dinamakan proses esterifikasi.



2.4 Etanol

Etil alkohol atau etanol merupakan salah satu turunan dari senyawa hidroksil atau gugus OH, dengan rumus kimia C₂H₅OH. Etanol mempunyai karakteristik tidak berwarna, mudah menguap, berat molekul 46,1, mudah larut dalam air, membeku pada suhu -114 °C, titik didihnya 78,3 °C, kerapatannya 0,789 pada suhu 20°C, panas laten penguapan 204 kal/gram, nilai kalor 7077 kal/gram, dan angka oktan 91-105 (Hambali., *et al.*, 2008).

Etanol bereaksi dengan asam karboksilat dalam kondisi di bawah katalis asam, dan menghasilkan senyawa etil eter dan air:

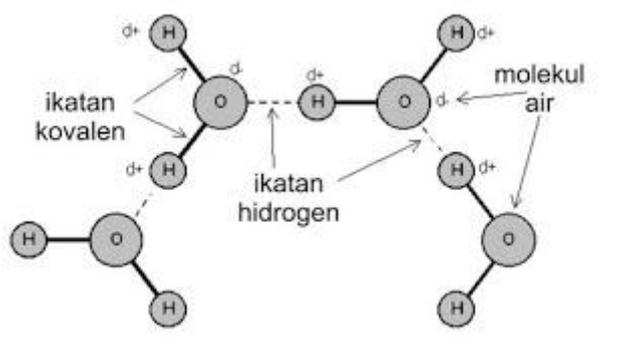


Etanol dapat membentuk senyawa ester dengan asam anorganik. Dietil sulfat dan trietil fosfat dihasilkan dengan mereaksikan etanol dengan asam sulfat dan asam fosfat. Senyawa yang dihasilkan oleh reaksi ini sangat berguna sebagai agen etilasi dalam sintesis organik.

2.5 Air

Air merupakan senyawa yang penting bagi semua bentuk kehidupan yang diketahui sampai saat ini di Bumi (Philip 2005). Air menutupi hampir 71% permukaan bumi. Sebagian besar air terdapat di laut (air asin) dan pada lapisan-lapisan es (di kutub dan puncak-puncak gunung), akan tetapi juga dapat hadir sebagai awan, hujan, sungai, muka air tawar, danau, uap air, dan lautan es. Air dalam objek-objek tersebut bergerak mengikuti suatu siklus air, yaitu: melalui penguapan, hujan, dan aliran air di atas permukaan tanah (meliputi mata air, sungai, muara) menuju laut. Air bersih penting bagi kehidupan manusia.

Air memiliki rumus kimia H_2O , satu molekul air tersusun dari dua atom hidrogen yang terikat secara kovalen pada satu atom oksigen. Air mempunyai karakteristik tidak berwarna, tidak berasa dan tidak berbau pada kondisi tekanan 100 kPa (1 bar) dan temperatur 273,15 K (0 °C).



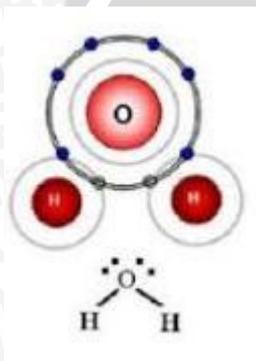
Gambar 2.3 Ikatan kimia pada air

Air sering merupakan pelarut universal karena air dapat melarutkan banyak zat kimia. Dalam bentuk ion, air dapat dideskripsikan sebagai sebuah ion hidrogen (H^+) yang berikatan dengan sebuah ion hidroksida (OH^-).

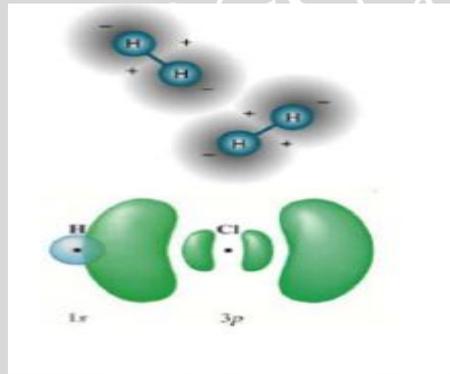
Air memiliki perubahan suhu yang lambat, sehingga air mempunyai sifat sebagai penyimpan panas yang sangat baik. Sifat ini membuat air tidak mudah panas atau dingin dengan seketika. Hal ini juga menyebabkan air sangat baik digunakan sebagai PCM.

2.6 Air dan Minyak

Air dan minyak tidak dapat menyatu, dikarenakan molekul air menyatu dengan cara ikatan polar, sedangkan molekul minyak menyatu dengan ikatan non polar. Senyawa polar merupakan senyawa yang terbentuk akibat adanya suatu ikatan antar elektron pada unsur-unsur yang mempunyai nilai keelektronegatifitas yang berbeda. Senyawa non polar merupakan senyawa yang terbentuk akibat adanya suatu ikatan antar elektron pada unsur-unsur yang membentuknya dan mempunyai nilai elektronegatifitas yang sama.



(A)

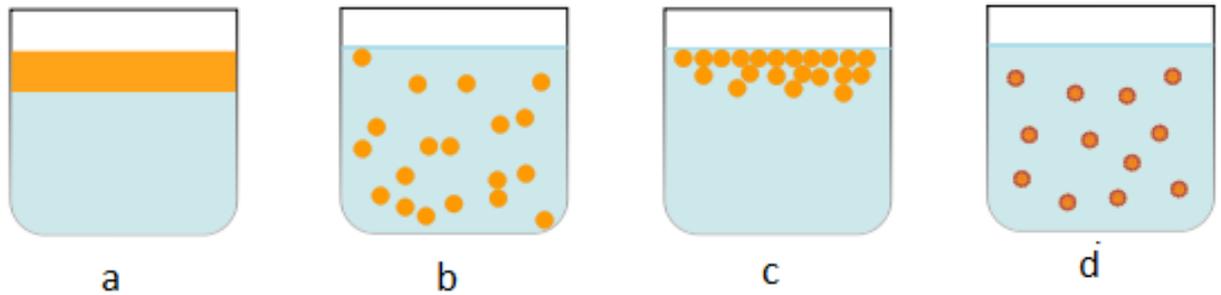


(B)

Gambar 2.4 ikatan polar (A) dan non polar (B)

Sumber : <https://fitrimarwaningsih.wordpress.com/2012/12/09/senyawa-polar-dan-non-polar>

Cara untuk menyatukan air dan minyak adalah dengan menambahkan zat pengemulsi. Zat pengemulsi atau emulsifier adalah zat untuk menjaga kestabilan air dan minyak. Penambahan emulsifier berguna untuk menurunkan tegangan permukaan antara kedua fase larutan sehingga terbentuk emulsi. Emulsi cair merupakan emulsi di dalam medium pendispersi cair. Emulsi cair melibatkan campuran dua zat cair yang tidak dapat saling melarutkan jika dicampurkan yaitu zat cair polar dan zat cair non-polar.



Gambar 2.5 Proses sebelum emulsi (a), fase II dalam proses emulsi (b), emulsi tak stabil (c), emulsi yang stabil (d)

2.7 Larutan

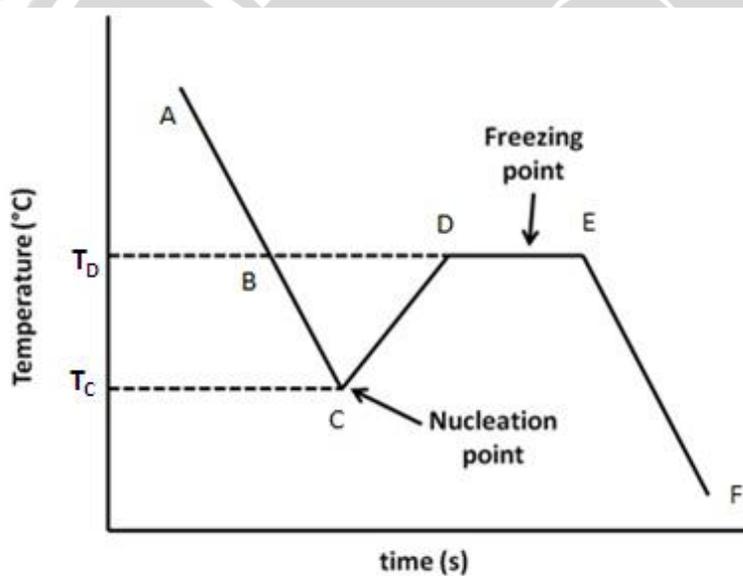
Larutan adalah campuran homogen yang terdiri dari dua atau lebih zat. Zat yang jumlahnya lebih sedikit di dalam larutan disebut zat terlarut atau solute, sedangkan zat yang jumlahnya lebih banyak daripada zat-zat lain dalam larutan disebut zat pelarut atau solvent. Komposisi zat terlarut dan pelarut dalam larutan dinyatakan dalam konsentrasi larutan, sedangkan proses pencampuran zat terlarut dan pelarut membentuk larutan disebut pelarutan atau solvasi.

Suatu larutan yang ditambahkan suatu zat terlarut akan mengalami penurunan titik beku, penurunan tekanan uap, dan kenaikan titik didih. Hal ini disebut sifat koligatif larutan, dimana Sifat Koligatif Larutan merupakan sifat dari suatu larutan yang hanya bergantung pada zat terlarut, bukan pelarut. Sifat ini sangat bermanfaat, contohnya, diaplikasikan pada air radiator. Etilen Glikol ditambahkan pada air di radiator sehingga air tersebut yang seharusnya membeku pada suhu $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, masih dapat bertahan pada suhu dibawah 0°C dan menjaga agar mesin tetap dingin. Selain itu Larutan tersebut akan mendidih pada suhu yang lebih tinggi dari $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, maka mesin dapat bekerja pada suhu yang lebih tinggi dan optimal.

2.8 Pembekuan

Pembekuan adalah proses di mana suatu cairan berubah menjadi padat. Titik beku merupakan temperatur dia membeku. Peleburan merupakan proses padat menjadi cair, yang merupakan kebalikan dari pembekuan. Pada sebagian besar zat, titik beku dan titik lebur biasanya sama.

Pendinginan yang cepat akibat paparan pada temperatur kriogenik dapat menyebabkan suatu zat membeku di bawah titik bekunya, suatu proses yang dinamakan pembekuan cepat (*flash freezing*). Pada beberapa bahan yang murni, contohnya air murni, temperatur pembekuan lebih rendah dari temperatur peleburan. Titik beku air dapat berada pada temperatur yang sama pada titik lebur ketika terdapat nukleator yang dapat mencegah pendinginan lanjutan (*supercooling*). Tanpa adanya nukleator, kristal tidak terbentuk dan menyebabkan air akan membeku jauh dibawah $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Misalnya, tetesan air murni dapat tetap cair pada suhu $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Pruppacher and Klett, 1997; Dorch and hacker, 1950) . Dengan adanya material nukleasi, titik beku air akan sama dengan titik leburnya. Material nukleasi, seperti debu, biasa terdapat di lingkungan. Hal ini menyebabkan air hujan dan air keran akan membeku pada temperatur yang sama dengan temperatur leburnya.



Gambar 2.6 Proses pembekuan air

Pada proses pembekuan air diawali dengan proses pelepasan kalor sensibel, yaitu dari A ke B. Dalam proses pendinginan air akan terjadi *supercooling*, yaitu air akan tetap cair dibawah titik bekunya seperti proses B ke C. kemudian air akan mulai membentuk inti es pada titik nukleasi (T_C), selanjutnya temperatur air akan naik sampai titik bekunya (T_D), yaitu pada proses C ke D. Besarnya T_D ke T_C inilah yang disebut dengan derajat *supercooling*. Kemudian pada proses D ke E merupakan proses pembekuan dimana

temperaturnya akan konstan atau dinamakan kalor laten. Setelah membeku, temperatur air akan turun lagi yaitu pada proses E ke F dan melepaskan kalor sensibel.

Untuk menghitung besarnya *supercooling degree* digunakan rumus sebagai berikut:

$$K = T_D - T_C$$

Dimana :

K = *supercooling degree*

T_D = *Freezing point*

T_C = *Nucleation point*

2.9 Nukleasi

Nukleasi adalah proses pembentukan inti yang menentukan terbentuknya kristal. Nukleasi dapat terjadi secara homogen ataupun heterogen. Nukleasi heterogen terjadi akibat dari keberadaan zat lain (impurities). Proses nukleasi homogen dan heterogen merupakan mekanisme nukleasi primer. Nukleasi homogen terjadi secara spontan, dimana molekul bahan saling menyusun dan membentuk inti. Nukleasi homogen bisa terjadi jika molekul dapat membentuk kluster sebagai akibat tumbukan molekul. Ukuran kluster tersebut harus cukup besar dan dapat melewati barrier energi nukleasi. Nukleasi homogen membutuhkan derajat *supercooling* yang sangat besar, dan kejadiannya jarang meskipun pada bahan kimia yang sangat murni. Kebanyakan proses kristalisasi terjadi secara heterogen karena keberadaan partikel asing atau zat lain yang melakukan kontak dengan bahan tersebut. Keberadaan zat asing (karena ketidak-murnian) ini dapat bertindak sebagai agen nukleasi. Zat asing tersebut menyebabkan penurunan energi yang dibutuhkan untuk pembentukan inti dan karenanya dapat memfasilitasi terbentuknya kristal.

2.10 Kalor Yang Diserap PCM

Saat PCM telah membeku, dilakukan proses peleburan dengan menggunakan air sebagai media pelebur di dalam kotak *styrofoam*. Kalor yang dilepas oleh air diasumsikan sama dengan kalor yang diserap oleh PCM karena proses peleburan terjadi didalam sistem yang terisolasi. Rumusnya adalah sebagai berikut :

$$Q = m \cdot C \cdot \Delta t$$

Dimana:

Q = Kalor yang diterima/dilepas(joule)

- m = massa (kg)
 C = kalor jenis (joule/kg)
 Δt = perubahan temperatur ($^{\circ}\text{C}$)

2.11 Hipotesa

Dari tinjauan pustaka, maka didapatkan hipotesa yaitu penambahan etil ester minyak jarak pagar ke dalam air akan mempengaruhi titik beku (*Freezing Point*) dan titik leleh (*melting point*), dimana semakin banyak presentase etil ester yang dicampur ke dalam air akan menyebabkan titik beku semakin rendah. Hal ini disebabkan karena sifat koligatif larutan yg menyebabkan penurunan titik beku. Akan tetapi, presentase larutan tersebut berpotensi menurunkan kapasitas panas laten, dikarenakan panas laten etil ester lebih rendah dari air.

