



**PERAN CAMPURAN MINYAK NABATI DALAM AIR
SEBAGAI PHASE-CHANGE MATERIALS (PCM)
TEMPERATUR RENDAH**

**DISERTASI
KONSENTRASI KONVERSI ENERGI**

Diajukan Untuk Memenuhi Persyaratan
Memperoleh Gelar Doktor Teknik



Disusun oleh:

**I MADE RASTA
NIM. 127060200111010**

**UNIVERSITAS BRAWIJAYA
FAKULTAS TEKNIK
MALANG
2016**



DISERTASI

**PERAN CAMPURAN MINYAK NABATI DALAM AIR
SEBAGAI PHASE CHANGE MATERIALS (PCM)
TEMPERATUR RENDAH**

**I MADE RASTA
NIM. 127060200111010**

telah dipertahankan didepan komisi penguji
pada tanggal, Agustus, 2016
dinyatakan telah memenuhi syarat
untuk memperoleh gelar Doktor Teknik

Komisi Pembimbing,

Pembimbing Utama,

(Prof. Ir. I.N.G. Wardana, M.Eng., Ph.D)

Pembimbing Pendamping 1,

Pembimbing Pendamping 2,

(Dr. Eng. Nurkholis Hamidi, ST., M.Eng)

(Dr. Eng. Mega Nur Sasongko, ST., M.T)

Malang, Agustus 2016

Universitas Brawijaya
Fakultas Teknik, Jurusan Teknik Mesin
Ketua Program Doktor Teknik Mesin

(Prof. Ir. I.N.G. Wardana, M.Eng., Ph.D)

NIP. 19590703 198303 1 002

**DISERTASI****PERAN CAMPURAN MINYAK NABATI DALAM AIR
SEBAGAI PHASE CHANGE MATERIALS (PCM) TEMPERATUR RENDAH**

Nama Mahasiswa : I Made Rasta
 NIM : 127060200111010
 Program Studi : Doktor Teknik Mesin
 Minat : Konversi Energi

KOMISI PEMBIMBING:

Pembimbing Utama : Prof. Ir. I N.G. Wardana, M.Eng., Ph.D
 Pembimbing Pendamping 1 : Dr. Eng. Nurkholis Hamidi, ST., M.Eng
 Pembimbing Pendamping 2 : Dr. Eng. Mega Nur Sasongko, ST., M.T

TIM DOSEN PENGUJI

Dosen Penguji 1 : Prof. Ir. H. Sudjito Suparman, Ph.D
 Dosen Penguji 2 : Dr. Eng. Denny Widhiyanuriyawan, ST., M.T
 Dosen Penguji Tamu : Prof. I Nyoman Suprpta Winaya, ST., M.ASc., Ph.D

Tanggal Ujian Tertutup : 18 Agustus 2016
 Tanggal Ujian Terbuka : 2 September 2016

SK Penguji : 1050/UN10.6/SK/2016



PERNYATAAN ORISINALITAS DISERTASI

Saya menyatakan dengan sebenar-benarnya bahwa sepanjang pengetahuan dan berdasarkan hasil penelusuran berbagai karya ilmiah, ide/gagasan dan masalah ilmiah yang diteliti dan diulas di dalam disertasi ini adalah asli dari pemikiran saya, tidak terdapat karya ilmiah yang pernah diajukan oleh orang lain untuk memperoleh gelar akademik di suatu Perguruan Tinggi, dan tidak terdapat karya atau pendapat yang pernah ditulis atau diterbitkan oleh orang lain, kecuali yang secara tertulis dikutip dalam naskah ini dan disebutkan dalam sumber kutipan dan daftar pustaka.

Apabila ternyata di dalam naskah Disertasi ini dapat dibuktikan terdapat unsur-unsur jiplakan, saya bersedia Disertasi dibatalkan, serta diproses sesuai dengan peraturan perundang-undangan yang berlaku (UU No. 20 Tahun 2003, pasal 25 ayat 2 dan pasal 70).

Malang, Agustus 2016

Mahasiswa,

I Made Rasta

NIM: 1270602000111010

**RIWAYAT HIDUP**

I Made Rasta, Badung, 17 Juni 1965 anak dari ayah I Made Debelan dan Ibu Ni Nyoman Jedug. SD sampai SMA di Badung, lulus SMA tahun 1985, lulus sarjana Teknik Mesin Fakultas Teknik Universitas Udayana tahun 1990 lulusan pertama Program Studi Teknik Mesin, lulus Magister Teknik Lingkungan Universitas Udayana tahun 2010. Pengalaman kerja sebagai dosen di Jurusan Teknik Mesin Politeknik Universitas Udayana yang sekarang berganti nama menjadi Politeknik Negeri Bali sejak tahun 1991 sampai sekarang. Sebagai Ketua laboratorium Refrigerasi dan Tata Udara tahun 2006-2010. Sebagai Ketua Program Studi Teknik Pendingin dan Tata Udara tahun 2010-2012. Sebagai anggota senat dan Ketua komisi III (Bidang Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat) tahun 2010-2012.

Malang, 18 Agustus 2016

Penulis

UCAPAN TERIMA KASIH

Segala puji dan syukur saya panjatkan ke hadirat Tuhan Yang Maha Kuasa atas segala limpahan berkah dan rahmat serta perkenan-Nya, sehingga saya mendapatkan petunjuk dan kekuatan untuk menyelesaikan penelitian dan penulisan disertasi ini dengan judul “Peran Campuran Minyak Nabati dalam Air sebagai *Phase Change Materials* (PCM) Temperatur Rendah”. Berbagai hambatan dan tantangan saya alami dalam proses penyelesaian penelitian dan penulisan disertasi ini, astungkara atas rahmat Tuhan Yang Maha Esa, serta bantuan, bimbingan dari pembimbing utama dan pembimbing pendamping 1 dan 2 serta saran dan dorongan dari berbagai pihak, hambatan dan tantangan tersebut dapat teratasi.

Terima kasih yang tak terhingga dan penghargaan yang setinggi-tingginya kepada Prof. Ir. I N.G. Wardana, M.Eng, Ph.D sebagai pembimbing utama dan Ketua Program Studi Doktor Teknik Mesin, dan Dr. Eng Nurkholis Hamidi ST., M. Eng sebagai pembimbing pendamping 1 serta Dr. Eng. Mega Nur Sasongko, ST., M.T sebagai pembimbing pendamping 2 yang telah memberikan dorongan, bimbingan, saran dan masukan selama saya menjalani pendidikan dan menyelesaikan disertasi ini. Beliau bertiga adalah sebagai pembimbing yang dapat membangkitkan semangat dan motivasi kepada saya agar dapat segera menyelesaikan disertasi ini.

Pemerintah Republik Indonesia c.q. Menteri Riset dan Teknologi Pendidikan Tinggi yang telah memberikan kesempatan dalam tugas belajar serta bantuan biaya dalam bentuk Beasiswa Program Pascasarjana (BPPS) selama 3 tahun dan ditambah masa perpanjangan lagi 1 tahun, sehingga sangat meringankan beban biaya saya dalam menempuh pendidikan Program Doktor selama ini.

Terima kasih yang sebesar-besarnya serta penghargaan yang setinggi-tingginya kepada Rektor Universitas Brawijaya, yang telah berkenan menerima dan memberi kesempatan kepada saya untuk mengikuti Program Pendidikan Doktor di Fakultas Teknik Universitas Brawijaya.

Terima kasih yang sebesar-besarnya serta penghargaan yang setinggi-tingginya kepada Dekan Fakultas Teknik Universitas Brawijaya, yang telah memberi kesempatan kepada saya untuk mengikuti Program Pendidikan Doktor di Fakultas Teknik Universitas Brawijaya.

Saya ucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya serta penghargaan yang setinggi-tingginya kepada Prof. Ir. I N.G. Wardana, M.Eng., Ph.D selaku Ketua Program Studi Ilmu Teknik Mesin Program Pascasarjana Fakultas Teknik Universitas Brawijaya atas segala bantuan, arahan, perhatian dan dorongan serta kemudahan dalam menyelesaikan administrasi dan memperlancar pendidikan saya dalam mengikuti Program Doktor sampai selesai.

Ucapan terima kasih sebesar-besarnya kepada tim penguji ujian kualifikasi Program Doktor: Prof. Ir. I N.G. Wardana, M.Eng., Ph.D; Prof. Ir. H. Sudjito Suparman, Ph.D; dan Prof. Dr. Ir. Rudy Soenoko, M.Eng. Sc, atas segala saran dan koreksi serta usulan perbaikan.

Ucapan terima kasih sebesar-besarnya kepada tim penguji sidang komisi proposal disertasi Program Doktor: Prof. Ir. I N.G. Wardana, M.Eng., Ph.D; Dr. Eng. Nurkholis Hamidi, ST., M.Eng dan Dr. Eng. Mega Nur Sasongko, ST., M.T, atas segala koreksi, usulan dan saran perbaikan sehingga laporan proposal disertasi ini selesai.

Saya ucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya serta penghargaan yang setinggi-tingginya kepada dosen penguji proposal disertasi Program Doktor: Prof. Ir. I N.G. Wardana, M.Eng., Ph.D; Prof. Ir. H. Sudjito Suparman, Ph.D; Dr. Eng. Nurkholis Hamidi,



ST., M.Eng; Dr. Eng. Mega Nur Sasongko, ST., M.T dan Dr. Eng. Denny Widhiyanuriyawan, ST., M.T atas segala koreksi, saran dan masukan untuk perbaikan proposal disertasi ini.

Terimakasih saya ucapkan kepada Ir, I Made Mudhina, M.T, selaku Direktur dan Ir, I Ketut Gede Juli Suarbawa, M.Erg selaku mantan Ketua Jurusan serta I Made Rajendra, ST., M.Eng selaku Ketua Jurusan Teknik Mesin Politeknik Negeri Bali, yang telah memberi kesempatan dan ijin kepada saya untuk mengikuti pendidikan Program Doktor pada Jurusan Teknik Mesin Fakultas Teknik Universitas Brawijaya.

Terima kasih kepada teman-teman sejawat di Program Studi Teknik Pendingin dan Tata Udara Jurusan Teknik Mesin Politeknik Negeri Bali atas bantuan, dukungan dan motivasi yang diberikan agar saya bisa menyelesaikan disertasi ini. Terimakasih yang sebesar-besarnya kepada I Nyoman Suamir, ST., M.Sc., Ph.D., M.Instr., atas segala bantuan dan dukungan dalam menyelesaikan disertasi ini dan Dr. Putu Wijaya Sunu, ST., M.T selaku Ketua Program Studi Teknik Pendingin dan Tata Udara Jurusan Teknik Mesin Politeknik Negeri Bali.

Saya ucapkan terimakasih kepada teman-teman seperjuangan Program Doktor Teknik Mesin Fakultas Teknik Universitas Brawijaya angkatan 2012, atas kerjasama yang sangat solid, saling membantu memberi semangat untuk menyelesaikan disertasi walaupun berbagai rintangan yang meghalangi, semoga yang belum ujian bisa segera menyusun menyelesaikan.

Teristimewa saya menghaturkan termakasih dan rasa hormat yang tulus dan penuh haru dari lubuk hati yang paling dalam kepada orang tuaku, ibuku Ni Nyoman Jedug dan ayah I made Debelan yang telah mengiringi saya dengan doa dan mendampingi anak-anak ketika saya tinggalkan untuk menyelesaikan pendidikan.

Terimakasih yang mendalam saya ucapkan kepada istri saya tercinta Ni Made Suartini, S.Par yang telah mendampingi dan mendoakan saya dalam setiap langkah menuju yang lebih baik, dukungan, pengorbanan, kesabaran dan kesetiaan yang tulus dan penuh kasih yang menjadikan saya lebih termotivasi dan tabah dalam menghadapi tantangan dan kesulitan hidup. Terimakasih juga kepada anak-anak tercinta I Putu Harry Arya Bagiada dan I Made Krisna Wira Astawa atas segala dukungan, kesabaran dan pengertiann yang telah diberikan.

Terakhir saya ucapkan terimakasih kepada semua pihak yang namanya tidak dapat saya sebutkan satu-persatu yang telah membantu penulis dalam penyelesaian disertasi ini.

Penulis menyadari akan keterbatasan baik kemampuan, pengetahuan maupun wawasan keilmuan yang penulis miliki, oleh karena itu dengan segala kerendahan hati penulis mengharapkan saran, kritik dan masukan yang bersifat membangun demi untuk kesempurnaan disertasi ini. Akhir kata, penulis berharap semoga disertasi ini dapat bermanfaat bagi penulis dan pembaca untuk pengembangan ilmu pengetahuan dan teknologi, khususnya *Latent Heat Thermal Energy Storage* (LHTES).

RINGKASAN

I M. Rasta, Program Doktor Teknik Mesin, Minat Konversi Energi, Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknik Universitas Brawijaya, Agustus 2016. *Peran campuran minyak nabati dalam air sebagai phase change materials (PCM) temperatur rendah*, Pembimbing Utama: I N.G. Wardana, Pembimbing Pendamping I: Nurkholis Hamidi, Pembimbing Pendamping II: Mega Nur Sasongko.

Teknologi *thermal energy storage* (TES) menggunakan *latent heat thermal energy storage system* (LHTES) dalam beberapa tahun terakhir telah menjadi topik yang sangat penting dalam banyak aplikasi teknik dan telah menjadi subyek dari banyak kegiatan penelitian. Teknologi ini tidak hanya meningkatkan kinerja dan keandalan sistem energi tetapi berguna untuk meningkatkan efisiensi dan penghematan energi serta mengurangi ketidaksesuaian antara persediaan dan permintaan energi.

Phase change materials (PCM) menyerap energi sebagai bahan perubahan fase terjadi selama proses pemanasan dan kemudian dapat melepaskan energi ini selama pendinginan. Kriteria utama pemilihan jenis material PCM yang akan digunakan sebagai TES harus memiliki titik leleh/beku di kisaran aplikasi praktis, memiliki panas laten peleburan dan konduktivitas termal yang tinggi. Selain itu, PCM harus memiliki sifat termofisik, kinetik, kimia dan sifat ekonomi yang diinginkan.

Berbagai jenis bahan PCM anorganik dan organik dan campuran telah diteliti untuk aplikasi *latent heat thermal energy storage* (LHTES). Di antara semua bahan untuk aplikasi suhu rendah, PCM organik memiliki keuntungan dari menjaga sifat yang stabil untuk berapa kali proses meleleh atau membeku. Minyak nabati adalah PCM organik yang memiliki karakteristik unggul (*superior properties*). Minyak nabati mengandung berbagai jenis asam lemak. Kelebihannya minyak nabati tersedia secara kontinyu dan berlabel bio.

Sejauh ini, PCM paling terkenal adalah air. Air memiliki titik beku 0°C . Air memiliki sifat termal yang sangat baik, namun air memiliki derajat *supercooling* yang besar. Derajat *supercooling* air yang besar sebagai PCM dapat mengurangi efisiensi pendinginan dan berpengaruh besar pada kinerja sistem. Minyak nabati (ester minyak jagung dan ester minyak kedelai komersial) dipilih sebagai agen nukleasi untuk menurunkan titik beku air dibawah 0°C karena mempunyai titik leleh dibawah 0°C .

Air merupakan komponen utama dari campuran PCM yang akan dikembangkan dengan variasi komposisi kecil dari zat terlarut (minyak nabati). Penambahan minyak nabati (zat terlarut) ke dalam air (pelarut) menyebabkan ion-ion yang dihasilkannya turut menyumbang kuatnya gaya intermolekuler antar partikel pelarut dan zat terlarut. Kuatnya gaya tarik antar partikel pelarut dan zat terlarut akan membebaskan kalor lebih banyak untuk mencapai titik beku sehingga titik beku larutan menjadi turun. Begitu juga dengan penambahan agen nukleasi kedalam larutan dapat memicu pembentukan kristal es lebih cepat dibawah titik beku larutan. Hasil uji *differential scanning calorimetry* (DSC) dan metode T-history menunjukkan bahwa titik leleh/beku calon PCM yang dikembangkan lebih rendah daripada air. Meningkatkan konsentrasi larutan minyak nabati dalam air dapat menurunkan titik leleh/beku, meminimalkan/meniadakan *supercooling*. Sifat ini membuat mereka menjadi bahan PCM potensial dengan panas laten besar dan suhu perubahan fasa yang sesuai aplikasi LHTES suhu rendah.

Kata kunci: TES, LHTES, PCM, minyak nabati, *supercooling*, pembentukan inti es heterogen, *cold storage*.

SUMMARY

I M. Rasta, Doctoral Program of Mechanical Engineering, Energy Conversion Interests, Departement of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Brawijaya University, August 2016. The role of mixture vegetable oils in water as phase change materials (PCM) low temperature. Main Advisor: I.N.G. Wardana, Co-advisors 1: Nurkholis Hamidi, 2. Mega Nur Sasongko.

TES using LHTESS technology in recent years has become a very important topic in many engineering applications and has been the subject of many research activities. This technology not only improves the performance and reliability of the energy system but it is useful to improve the efficiency and energy savings as well as reduce the mismatch between the supply of and demand for energy.

PCM absorb energy as a material phase change occurs during the heating process and can then release this energy during cooling. The main criteria the selection of PCM material to be used as TES should have a melting/freezing range of practical applications, has a latent heat of fusion and high thermal conductivity. In addition, the PCM must have thermo-physical properties, kinetic, chemical and desirable economic nature.

Various kinds of organic and inorganic PCM materials and mixtures have been studied for applications LHTESS. Among all the ingredients for low temperature applications, Organic PCM has the advantage of keeping their stable characteristic of how many times they melt or freeze. Vegetable oils contain various kinds of fatty acids. Fatty acids and fatty acid esters and organic eutectic mixture is PCM that has superior properties. Those advantages of vegetable oil available in continuous and bio labeled.

By far, the most famous PCM is water. Water has excellent thermal characteristic. Water has a freezing point of 0 °C. The water has a great degree of super-cooling. A large degree of super-cooling water can reduce cooling efficiency and have a big impact on system performance. To lower the freezing point of water below 0 °C, then selected vegetable oils (commercially corn and soybean oil esters) as a nucleating agent.

Water is the main component of the mixture of PCM that will be developed by small compositional variations of solute (vegetable oil). The addition of vegetable oil (solutes) into water (solvent) causes the ions that result contributes to the strength of intermolecular forces between the solvent and solute particles. Strong attractive force between solvent and solute particles would release more heat to reach the freezing point so that the freezing point of the solution down. So also with the addition of nucleating agents in the solution can trigger the formation of ice crystals more quickly below the freezing point of the solution. DSC test results and methods of T-history shows that the melting / freezing candidate developed PCM lower than water. Increasing the concentration of vegetable oil solution in water can lower the melting point/freezing, minimize/negate super-cooling. These properties make them a potential PCM material with a large latent heat and phase change temperature corresponding LHTESS low temperature applications.

Keywords: TEST, LHTESS, PCM, vegetable oil, super-cooling, heterogeneous ice nucleation, cold storage.

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Tuhan Yang Maha Esa, karena atas segala berkah dan rahmat-Nya, penulis dapat menyelesaikan penelitian dan penulisan disertasi ini dengan judul “Peran Campuran Minyak Nabati dalam Air sebagai *Phase Change Materials* (PCM) Temperatur Rendah”. Dalam menyelesaikan disertasi ini, penulis telah banyak mendapatkan bantuan dan masukan dari berbagai pihak, utamanya pembimbing utama, pembimbing 1 dan 2 serta penguji oleh sebab itu pada kesempatan yang baik ini penulis sampaikan terimakasih yang sebesar-besarnya atas segala bantuan, saran dan dorongan untuk mengatasi tantangan dan hambatan

Penulis menyadari penelitian dan penulisan disertasi ini masih jauh dari sempurna, dengan segala kerendahan hati dan tulus ikhlas mohon maaf atas kekurangan dan kesalahan dalam penulisan disertasi ini. Hal ini semata-mata karena keterbatasan baik kemampuan pengetahuan maupun wawasan keilmuan yang penulis miliki. Akhir kata, terimakasih atas semuanya dan penulis berharap semoga disertasi ini dapat bermanfaat bagi penulis dan pembaca untuk pengembangan ilmu pengetahuan dan teknologi *Thermal Energy Storage* (TES) khususnya.

Malang, 18 Agustus 2016

Penulis

**DAFTAR ISI**

Halaman

LEMBAR JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN	ii
LEMBAR IDENTITAS TIM PENGUJI	iii
LEMBAR PERNYATAAN ORISINALITAS	iv
LEMBAR RIWAYAT HIDUP	v
LEMBAR UCAPAN TERIMAKASIH	vi
LEMBAR RINGKASAN	viii
LEMBAR SUMMARY	ix
KATA PENGANTAR	x
DAFTAR ISI	xi
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR GAMBAR	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xvi
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	7
1.3 Tujuan Penelitian	8
1.4 Manfaat Penelitian	8
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	9
2.1 Thermal Energy Storage	9
2.2 Latent Heat Storage Materials	10
2.3 Kalasifikasi PCM	11
2.4 Kriteria Pemilihan Bahan PCM	12
2.5 Air	16
2.6 Lemak dan Minyak	21
2.6.1 Struktur dan sifat-sifat lemak	21
2.6.2 Sifat dan ciri-ciri lemak	23
2.7 Air dan Minyak	26
2.8 Larutan	27
2.9 Pembekuan	29
2.10 Nukleasi	30
2.11 Analisis Termal	31
2.12 Penelitian PCM suhu rendah sebelumnya	34
BAB III KERANGKA KONSEP DAN HIPOTESIS PENELITIAN	37
3.1 Kerangka Konsep	37
3.2 Hipotesis Penelitian	43

**BAB IV METODE PENELITIAN**

4.1 Metode Penelitian Eksperimen

4.2 Variabel Penelitian

4.3 Instalasi Penelitian

4.4 Bahan dan Alat Penelitian

4.5 Persiapan PCM Berbasis Air dengan Larutan Minyak Nabati

4.6.1 Preparasi Sampel

4.6.2 Uji Kelarutan Minyak

4.6 Tempat Penelitian

4.7 Rencana Pengumpulan Data

4.8 Rencana Analisis Data

4.9 Diagram Alir Penelitian

BAB V HASIL DAN PEMBAHASAN

5.1 Analisis GCMS

5.2 Analisis Air Keran (*Tap Water*) dan Air Mineral (*Mineral Water*)

5.3 Hasil Uji Kelarutan Minyak Nabati

5.4 Analisis *Supercooling* dan Agen Nukleasi

5.5 Pengaruh Ester Minyak Jagung pada Pembentukan Inti Es

5.6 Analisis Peran Ester Minyak Kedelai pada Pembentukan Inti Es

5.7 Analisis Termal DSC

BAB VI KESIMPULAN DAN SARAN

6.1 Kesimpulan

6.2 Saran

DAFTAR PUSTAKA**DAFTAR LAMPIRAN**

45

45

46

46

48

49

49

51

51

51

52

54

55

55

57

58

60

67

72

74

83

83

84

85



DAFTAR TABEL

No.	Judul	Halaman
Tabel 2.1	Perbedaan antara lemak dan minyak berdasarkan wujud fisiknya.....	22
Tabel 2.2	Contoh asam lemak jenuh	22
Tabel 2.3	Contoh asam lemak tak jenuh	22
Tabel 2.4	Titik lebur asam lemak jenuh dan tak jenuh	25
Tabel 2.5	<i>Thermophysical properties of materials for cold storage (melting temperature up to 20 °C)</i>	35
Tabel 5.1	Komposisi kimia ester minyak kedelai komersial	55
Tabel 5.2	Komposisi kimia ester minyak jagung komersial	55
Tabel 5.3	Komposisi air keran (<i>tap water</i>) dan <i>mineral water</i>	57
Tabel 5.4	Hasil uji kelarutan minyak nabati dalam berbagai pelarut	58
Tabel 5.5	Sifat termal PCM dari air keran dan campuran ester minyak nabati dalam air	81



DAFTAR GAMBAR

No.	Judul	Halaman
Gambar 1.1	Jenis material yang sedang diteliti dan digunakan sebagai PCM	2
Gambar 2.1	Kontrol suhu selama penyimpanan energi perubahan fasa	11
Gambar 2.2	Klasifikasi <i>phase change materials</i>	12
Gambar 2.3	Molekul air	17
Gambar 2.4	Pembentukan ikatan hidrogen antara sisi hidrogen dari satu molekul air dan sisi oksigen dari molekul lain air	17
Gambar 2.5	Perbandingan nilai kapasistas penyimpanan (<i>storage capacity</i>) beberapa material	18
Gambar 2.6	Struktur es	20
Gambar 2.7	Air dengan kandungan partikel ataupun zat tertentu	21
Gambar 2.8	Asam-asam lemak tak jenuh	23
Gambar 2.9	Sistem emulsi	27
Gambar 2.10	Diagram P-T (tekanan – suhu) air	28
Gambar 2.11	Diagram P-T air dan larutan	28
Gambar 2.12	Kurva <i>Temperature – time</i> untuk PCM	30
Gambar 2.13	Diagram skematik <i>Differential Scanning Calorimetry</i> (DSC)	34
Gambar 3.1	Reaksi esterifikasi	40
Gambar 3.2	Diagram kerangka konsep penelitian	42
Gambar 4.1	Diagram skematik alat uji eksperimental menggunakan metode <i>T-history</i>	46
Gambar 4.2	Diagram skematik metode <i>T-history</i> , untuk mengamati proses pembekuan	47
Gambar 4.3	Penentuan prosentase sampel PCM campuran ester minyak dengan air..	49
Gambar 4.4	Alat dan bahan preparasi sampel	50
Gambar 4.5	<i>Soya oil</i>	50
Gambar 4.6	<i>Corn oil</i>	50
Gambar 4.7	Diagram alir penelitian	54
Gambar 5.1	Kelarutan dalam air keran (<i>tap water</i>)	58
Gambar 5.2	Kelarutan dalam alkohol 95%	58
Gambar 5.3	Kelarutan dalam eter	59
Gambar 5.4	Kelarutan dalam kloroform	59
Gambar 5.5	Kelarutan dalam Na_2CO_3 0,5%	59
Gambar 5.6	Suhu air di pusat sampel pada suhu bak -20°C	60
Gambar 5.7	Suhu pembekuan dan <i>supercooling</i> air dengan konsentrasi agen nukleasi yang berbeda	61
Gambar 5.8	Derajat <i>supercooling</i> air dengan konsentrasi agen nukleasi yang berbeda	62
Gambar 5.9	Proses pendinginan 5% larutan ester minyak jagung atau kedelai dalam air keran	63
Gambar 5.10	Proses pendinginan 7,5% larutan ester minyak jagung atau kedelai dalam air keran	63
Gambar 5.11	Proses pendinginan 10% larutan ester minyak jagung atau kedelai dalam air keran	64
Gambar 5.12	Suhu pembekuan air keran dengan persentase yang berbeda dari ester minyak jagung dan kedelai	64
Gambar 5.13	Derajat <i>supercooling</i> air keran dengan konsentrasi agen nukleasi	



yang berbeda	65
Gambar 5.14 Proses pendinginan 10%, 20% dan 30% campuran <i>propylene glycol</i> dengan air pada suhu konstan -20 °C	66
Gambar 5.15 Proses pembentukan inti es larutan garam (NaCl) dengan berbagai konsentrasi	68
Gambar 5.16 Proses pembekuan larutan 5% ester minyak jagung dalam air	69
Gambar 5.17 Proses pembekuan larutan 10% ester minyak jagung dalam air	69
Gambar 5.18 Proses pembekuan larutan 15% ester minyak jagung dalam air	70
Gambar 5.19 Proses pembekuan larutan 20% ester minyak jagung dalam air	70
Gambar 5.20 Proses pembekuan larutan 30% ester minyak jagung dalam air	71
Gambar 5.21 Proses pembekuan larutan 35% ester minyak jagung dalam air	71
Gambar 5.22 Cooling proses of 12.5%, 15% and 17.5% soya oil ester solutions in tap water	73
Gambar 5.23 Kurva DSC air keran selama proses pemanasan dan pendinginan	75
Gambar 5.24 Kurva DSC dari 5% ester minyak jagung dalam air selama proses pemanasan dan pendinginan	76
Gambar 5.25 Kurva DSC dari 5% ester minyak kedelai dalam air selama proses pemanasan dan pendinginan	76
Gambar 5.26 Kurva DSC dari 7.5% ester minyak jagung dalam air selama proses pemanasan dan pendinginan	77
Gambar 5.27 Kurva DSC dari 7.5% ester minyak kedelai dalam air selama proses pemanasan dan pendinginan	77
Gambar 5.28 Kurva DSC dari 10% ester minyak jagung dalam air selama proses pemanasan dan pendinginan	78
Gambar 5.29 Kurva DSC dari 10% ester minyak kedelai dalam air selama proses pemanasan dan pendinginan	78
Gambar 5.30 Kurva DSC dari 15% ester minyak jagung dalam air selama proses pemanasan dan pendinginan	79
Gambar 5.31 Kurva DSC dari 20% ester minyak jagung dalam air selama proses pemanasan dan pendinginan	80
Gambar 5.32 Kurva DSC dari 25% ester minyak jagung dalam air selama proses pemanasan dan pendinginan	80



DAFTAR LAMPIRAN

No.	Judul	Halaman
Lampiran 1.	Jurnal 1, <i>ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences (Published)</i>	
Lampiran 2.	Jurnal 2, <i>Journal of Thermodynamics (Accepted)</i>	
Lampiran 3.	Jurnal 3, <i>International Journal of Technology (In Sreening)</i>	
Lampiran 4.	Jurnal 4, <i>Journal of Energy Storage (Under Review)</i>	
Lampiran 5.	Jurnal 5, <i>Applied Thermal Engineering (Revised)</i>	



DAFTAR SINGKATAN

SINGKATAN

- PCM : *Phase Change Materials*
- TES : *Thermal Energy Storage*
- LHTES : *Latent Heat Thermal Energy Storage*
- HVAC : *Heating, Ventilation and Air Conditioning*
- LA : *Lauric Acid*
- CA : *Capric Acid*
- DTA : *Differential Thermal Analysis*
- DSC : *Differential Scanning Calorimetry*
- GSC : *Gas Solid Chromatography*
- GLC : *Gas Liquid Chromatography*
- FT-IR : *Fourier Transform Infrared spectroscopy*
- ASHRAE : *Association Heating Refrigeration and Air Conditioning Engineer*



BAB I PENDAHULUAN

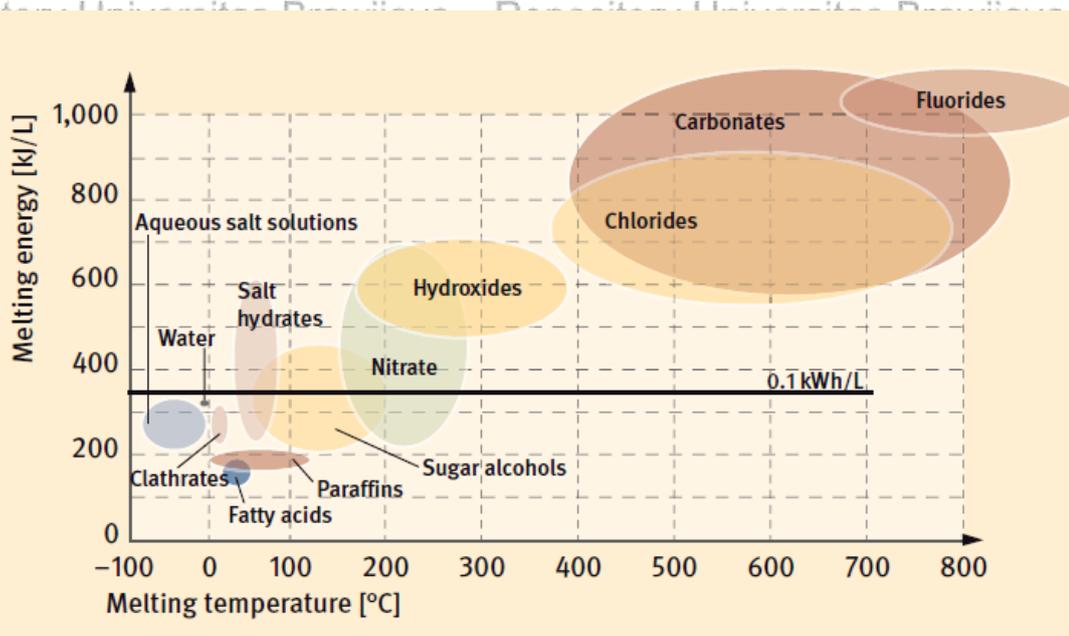
1.1 Latar Belakang

Perkembangan ekonomi yang pesat dalam beberapa tahun terakhir, isu kekurangan energi dan lingkungan menjadi semakin serius. Oleh karena itu, merupakan topik yang penting untuk meningkatkan efisiensi pemanfaatan energi dan melindungi lingkungan. Efisiensi penggunaan energi semakin penting dan mengembangkan solusi hemat energi yang sangat efektif adalah hal yang terpenting dalam konteks permintaan energi. Teknologi hemat energi adalah masalah yang sangat vital. Salah satu arah mengembangkan teknologi ini adalah *thermal energy storage* (Shafie-khah, *et al.*, 2016; Yusufoglu, *et al.*, 2015).

Teknologi *thermal energy storage* (TES) menggunakan *latent heat thermal energy storage systems* (LHTESS) dalam beberapa tahun terakhir telah menjadi topik yang sangat penting dalam banyak aplikasi teknik dan telah menjadi subyek dari banyak kegiatan penelitian (Asbik, *et al.*, 2016; Seddegh, *et al.*, 2016; Rastogi, *et al.*, 2015). Teknologi ini tidak hanya meningkatkan kinerja dan keandalan sistem energi tetapi berguna untuk meningkatkan efisiensi dan penghematan energi serta mengurangi ketidaksesuaian antara persediaan dan permintaan energi (Xia, *et al.*, 2016; Sun, *et al.*, 2014; Dheep, *et al.*, 2015; Nkwetta *et al.*, 2014; Alkan, *et al.*, 2008; Zhang, *et al.*, 2007; Rathod, *et al.*, 2013; Reddigari, *et al.*, 2012). Teknik LHTESS memberikan kepadatan penyimpanan energi yang lebih besar per unit massa kemudian melepaskan pada suhu hampir konstan (Chen, *et al.*, 2015; Sharif, *et al.*, 2015; Zhou *et al.*, 2015; Ferrer, *et al.*, 2015; Yanshan, *et al.*, 2014; Abhat, 1983). Ukuran yang lebih kecil dari sistem dan rentang suhu sempit pada proses peleburan dan pembekuan dengan *sensible heat storage* (SHS) (Kenisarin *et al.*, 2016; Wang, *et al.*, 2015; Seddegh, *et al.*, 2015; Farid, *et al.*, 2004; Khudhair, *et al.*, 2004; Fuqiao, *et al.*, 2002). Bahan dengan kapasitas panas yang tinggi dan suhu perubahan fase konstan dianggap sebagai PCM (Xue, 2016; Reyes, *et al.*, 2014; Gunther, *et al.*, 2006; Mondal, 2008).

PCM telah menarik banyak perhatian dan dimanfaatkan untuk berbagai aplikasi dalam membangun efisiensi energi, sistem tenaga surya, sistem pemanas dan pendingin udara (Yuan, *et al.*, 2014; Tyagi, *et al.*, 2007; Kenisarin, 2007; Diaconu, *et al.*, 2010), sektor rumah tangga dan industri (Joybari, *et al.*, 2015; Dincer, 2002; Fernandes, *et al.*, 2012), *cold storage* (Oro, *et al.*, 2010), pemanfaatan kembali limbah panas (Liu, *et al.*, 2012), konversi tenaga listrik dari beban puncak ke luar beban puncak (Sun, *et al.*, 2013; Halford, *et al.*, 2007; Agyenim, 2010; Nallusamy, *et al.*, 2007; Sharma *et al.*, 2006), penyimpanan musiman, dan lain-lain. Di antara berbagai aplikasi penyimpanan energi panas, akumulasi panas atau dingin dalam kisaran suhu dari $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sampai $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ memiliki potensi pasar yang lebih besar dan ini dapat dilakukan dengan menggunakan berbagai bahan panas laten berubah fase (Kenisarin & Mahkamov, 2016).

Kriteria utama yang menentukan dalam pemilihan jenis material PCM yang akan digunakan sebagai untuk TES harus memiliki titik leleh/suhu beku di kisaran aplikasi praktis dan mereka harus memiliki panas laten leleh dan konduktivitas termal yang tinggi. Perancangan PCM sebagai LHTES pasif harus memiliki sifat termofisik yang diinginkan, kinetik, kimia dan sifat ekonomi (Soaresa, *et al.*, 2013; Tyagi & Buddhi, 2007; Kenisarin & Mahkamov, 2007; Sharma, *et al.*, 2009; Baetens, *et al.*, 2012; Osterman, *et al.*, 2012; Zhou, *et al.*, 2012). PCM juga harus memiliki sifat yang ramah lingkungan untuk mengurangi dampak lingkungan dari sistem selama siklus hidupnya.



Gambar 1.1 | Jenis material yang sedang diteliti dan digunakan sebagai PCM. (Dieckmann, 2006; Mehling, 2007; Mehling, 2008)

Banyak bahan untuk LHTES telah diselidiki termasuk organik, anorganik dan campurannya (Yang, *et al.*, 2016; Zalba, *et al.*, 2003; Kaygusuz, 1999). Gambar 1.1 menunjukkan nilai perbandingan *melting energy* dan suhu leleh untuk berbagai bahan yang digunakan dalam PCM. Penelitian PCM suhu rendah terbatas pada *output* dalam laporan publik terutama pada kinerja peralatan dengan dan tanpa PCM garam hidrat (Lu & Tassou, 2013). Garam hidrat mampu menggabungkan kristalisasi air selama proses pembekuan dan cenderung berubah fase di atas 0 °C (32 °F). Campuran *eutectics* larutan garam dalam air memiliki fase perubahan suhu di bawah 0 °C (32 °F). Garam hidrat dan larutan garam dianggap sebagai PCM potensial karena memiliki panas laten besar dan suhu fase transisi yang tepat. Namun, mempunyai beberapa kelemahan seperti; mencair *incongruently*, perbedaan kepadatan, pemisahan fasa dan sidementasi dalam wadah. Ini merupakan masalah serius dalam aplikasi praktis. Kelemahan lain dari garam hidrat adalah kemampuan pembentukan inti kurang baik menyebabkan *supercooling* yang signifikan (Marinkovic, *et al.*, 1998). Selain itu, bersifat korosif terhadap komponen logam dalam instalasi penyimpanan energi dan panas laten lebih rendah daripada air (Cabeza, *et al.*, 2002; Farrel, *et al.*, 2006). Cara lain untuk menekan pembekuan dan suhu leleh air adalah dengan menambahkan zat antibeku kedalam air, namun mempunyai karakteristik lebih rendah dari air (Ismail & Moraes, 2009).

PCM organik telah menarik banyak perhatian untuk berbagai aplikasi karena mempunyai beberapa keunggulan seperti; titik leleh akurat, panas laten tinggi, suhu mencair dan pembekuan kongruen, tingkat *supercooling* kecil, tekanan uap rendah, tidak beracun, tidak korosif terhadap logam, secara termal dan kimia stabil, murah, perubahan volume kecil selama proses perubahan fase dan biaya murah (Khadiran, *et al.*, 2015; Sharma, *et al.*, 2015; O'Connor, *et al.*, 2014; Ehid 2012). PCM organik seperti garam, parafin, asam lemak *hydrated* dilaporkan dalam (Cabeza, *et al.*, 2011). Parafin adalah PCM organik yang paling populer karena telah meniadakan *supercooling* dan kisaran suhu perubahan fase lebar dan stabil secara kimiawi (Agyenim, *et al.*, 2010). Namun, lilin parafin juga memiliki kelemahan dalam konduktivitas termal dan panas laten rendah, mudah terbakar dan perubahan volume tinggi selama perubahan fasa (Lou, *et al.*, 2016).

Asam lemak ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-COOH}$) sebagai PCM organik disebut sebagai kandidat yang sangat menjanjikan untuk sistem penyimpanan energi pada suhu rendah. Hal ini disebabkan karena asam lemak memiliki banyak karakteristik unggul (*superior properties*), seperti kisaran suhu leleh sesuai aplikasi, kapasitas panas tinggi, mencair kongruen, sedikit



4

atau tidak ada *supercooling* selama fase transisi, tekanan uap rendah, tidak beracun, tidak korosif terhadap wadah dari logam, secara kimia dan termal stabil, biaya rendah, tidak mudah terbakar dan lebih signifikan lagi dari karakteristik mereka perubahan volumenya kecil selama pencairan dan pembekuan (Fauzi, *et al.*, 2015; Tang, *et al.*, 2015; Zong, *et al.*, 2015; Li, *et al.*, 2014; Yuan, *et al.*, 2014; Sari & Karaipekli, 2009; Yang, *et al.*, 2014; Rozanna, *et al.*, 2004; Sari & Kaygusuz, 2003; Cedono, *et al.*, 2001). Dalam penelitian asam lemak sebagai PCM, ditemukan bahwa, dua atau lebih asam lemak dicampur membentuk campuran eutektik untuk suhu perubahan fase yang lebih rendah (Fausi, *et al.*, 2016). Asam lemak memiliki panas laten 20 kJ/kg sampai 160 kJ/kg (Baetensa, *et al.*, 2010). Namun, asam lemak memiliki bau yang tidak sedap/tengik dibandingkan dengan parafin (Sharma, *et al.*, 2009).

Beberapa peneliti, untuk menghilangkan bau asam lemak menggantinya dengan ester asam lemak. Ester asam lemak dapat disintesis melalui reaksi esterifikasi asam lemak dengan alkohol. Pengaruh alkohol pada sifat termal dari ester asam lemak bersifat stabil dari beberapa kali proses meleleh dan mebeku (Rozanna, *et al.*, 2005). Asam lemak turunannya ini telah memperkaya aplikasi asam lemak sebagai material PCM. Keuntungan atas penyimpanan energi panas menggunakan asam lemak sebagai PCM telah meningkat dalam waktu belakangan karena kriteria termodinamika dan kinetika mereka telah diinginkan untuk penyimpanan panas laten suhu rendah.

Kusnandar & Feri (2010) menjelaskan bahwa titik leleh (*melting point*) merupakan sifat fisik dari asam lemak yang penting. Titik leleh menunjukkan suhu dimana lemak/minyak berubah fase dari fase padat menjadi fase cair. Titik leleh asam lemak akan menentukan titik leleh dan sifat kristalisasi dari lemak yang disusunnya. Titik leleh asam lemak dipengaruhi oleh panjang rantai karbon, jumlah ikatan rangkap dan konfigurasi *cis* dan *trans*. Titik leleh asam lemak akan semakin naik dengan meningkatnya jumlah atom karbon yang terikat. Pada jumlah atom karbon yang sama, titik leleh asam lemak dengan ikatan jenuh lebih tinggi dibandingkan dengan asam lemak tidak jenuh. Semakin banyak jumlah ikatan tidak jenuh (ikatan rangkap) maka titik leleh akan semakin rendah. Konfigurasi *cis* dan *trans*. Isomer asam lemak tidak jenuh dengan konfigurasi *cis* memiliki titik leleh yang lebih rendah dibandingkan dengan konfigurasi *trans*, misalnya asam oleat (*cis*-9-Oktadekanoat) memiliki titik leleh 14 °C, sedangkan asam elaidat (*trans*-9-Oktadekanoat) pada 43,7 °C. Sifat-sifat fisik dan kimia minyak dan lemak sangat dipengaruhi oleh komposisi asam lemak di dalamnya. Asam lemak adalah komponen utama dari minyak dan lemak yang mengandung 94 - 98 % dari berat minyak atau lemak.

Sifat fisik lemak dan minyak dari sumber yang berbeda umumnya berbeda karena perbedaan dalam proporsi asam lemak penyusunnya dan struktur kimia dari masing-masing trigliserida.

Masalah utama teknologi TES adalah mengembangkan PCM yang efektif untuk penyimpanan energi (Wang & Lu, 2013). Suhu perubahan fase dan panas laten dari PCM adalah parameter termal yang paling penting, karena mereka melibatkan stabilitas termal dan karakteristik penyimpanan energi dari PCM (Sharma, *et al.*, 2013; Yuan, *et al.*, 2014; Hawes, *et al.*, 2009; Freyer, *et al.*, 1999; Zhang, *et al.*, 2012; Sang, *et al.*, 2011). Untuk mengembangkan air sebagai PCM suhu rendah dibawah 0°C dibutuhkan agen nukleasi yang mempunyai suhu lebih rendah dari 0°C . Minyak/lemak dipilih karena mempunyai banyak keunggulan sebagai bahan PCM organik dan memiliki titik leleh lebih rendah dari 0°C .

Sejauh ini PCM yang paling terkenal adalah air. Air banyak digunakan sebagai PCM karena memiliki sifat termal yang baik, seperti; kehandalan, stabilitas, biaya rendah, panas spesifik yang tinggi, kepadatan tinggi, kapasitas panas laten yang tinggi 335 kJ/kg dan aman (ASHRAE, 2007; Demirbas, 2006; <http://www.Engineeringtoolbox.com/water-thermal-properties-d.162.html>). Selain itu, air telah digunakan dalam banyak aplikasi terutama untuk sistem pendingin udara dengan pergeseran beban puncak. Teknologi ini telah digunakan dan tersedia secara komersial. Namun, air tidak dapat diterapkan sebagai PCM untuk *cooling thermal energy storage* (CTES) pada suhu operasi di bawah 0°C , karena memiliki titik beku 0°C (Marques, *et al.*, 2014; Khan & Avfroz, 2014). Air memiliki derajat *supercooling* tinggi, yaitu air masih tetap cair dibawah titik beku (Mo, *et al.*, 2012; Chen & Lee, 1998; Braga & Milon, 2012). Akibat pengaruh *supercooling* perlu untuk menurunkan suhu media pendingin jauh di bawah suhu perubahan fasa untuk memulai kristalisasi dan melepaskan panas laten yang tersimpan di PCM. Jika pembentukan inti es (*es nucleations*) tidak terjadi dan suhu tidak tercapai, PCM tidak akan membeku sama sekali dan tidak akan terjadi penyimpanan panas secara laten, dengan demikian hanya akan menyimpan panas sensibel (Nitsch, 2009; Zhang, *et al.*, 2012).

Ketika media perpindahan panas tidak pada suhu yang cukup rendah untuk mengatasi efek *supercooling*, dapat menyebabkan masalah pengisian penyimpanan (Kazemi & Mortazavi, 2014). Derajat *supercooling* yang besar selama proses pembekuan, membuat suhu penguapan dari mesin pendingin harus lebih rendah, akibatnya dapat menurunkan efisiensi pendinginan. Oleh karena itu, dalam aplikasi praktis dari PCM, tingkat *supercooling* merupakan parameter penting yang dapat memiliki pengaruh besar





6

dan berakibat menurunnya efisiensi pendinginan (Qinbo-He, *et al.*, 2012; Al-Shannaq, *et al.*, 2015).

Pada penelitian ini, air digunakan sebagai bahan dasar PCM suhu rendah dibawah 0 °C. Salah satu cara dan syarat untuk membuat agar air dapat diterapkan sebagai PCM suhu rendah di bawah 0 °C adalah dengan menambahkan bahan/zat yang mempunyai titik leleh/beku lebih rendah dari air. Minyak nabati (ester minyak jagung an ester minyak kedelai komersial) dipilih dicampur kedalam air karena memiliki *superior properties* sebagai PCM organik dan mempunyai titik leleh lebih rendah dari 0 °C. Minyak adalah asam lemak/ester asam lemak yang kompleks. Ester asam lemak adalah kelas bahan PCM organik yang baru dan data termal tersedia dalam literatur masih terbatas (Aydin & Okutan, 2011). Asam lemak adalah turunan dari bahan mudah ditemukan di alam dan diberi label sebagai bahan berbasis bio (Cellata, *et al.*, 2015; Sharma, *et al.*, 2015). Keuntungan lain adalah bahwa minyak nabati tersedia secara kontinyu (Sharma, *et al.*, 2014; Fauzi, *et al.*, 2015; Kaygusuz & Sari, 2006).

Air adalah senyawa kimia dengan rumus kima H₂O, satu molekul air tersusun dari sebuah atom oksigen yang berikatan kovalen dengan dua atom hidrogen. Atom oksigen mempunyai nilai keelektronegatifan yang sangat besar, sedangkan atom hidrogen mempunyai nilai keelektronegatifan yang kecil. Karena perbedaan keelektronegativitas, sisi hidrogen molekul air bermuatan positif, sementara oksigen bermuatan negatif, menyebabkan molekul air dapat ditarik oleh senyawa lain yang bermuatan positif atau negatif. Atom oksigen (O) dari satu molekul air masih bisa berikatan dengan atom hidrogen (H⁺) dari molekul air yang lain, dan menyebabkan terjadi penggabungan molekul-molekul air melalui ikatan hidrogen.

Penambahan campuran minyak nabati (ester minyak jagung atau ester minyak kedelai) sebagai zat terlarut (*solute*) ke dalam air (*solvent*) akan membentuk suatu larutan. Adanya perbedaan antata jumlah partikel zat terlarut dalam suatu pelarut akan menyebabkan perbedaan sifat larutan. Bagian *hidrophilic* dari asam lemak akan menarik atom H⁺ dari molekul air membentuk ikatan hidrogen (*hidrogen bond*). Adanya ikatan hidrogen antara atom O pada bagian *hidrophilic* dari asam lemak dengan atom H⁺ dari air akan dapat menyebabkan terjadi penurunan suhu air dibawah 0 °C. Sedangkan bagian *hidrophobic* asam lemak tidak membentuk ikatan hidrogen dengan air. Bagian *hidrophobic* asam lemak akan menjauh dari air dan menggumpal dalam air. Adanya bagian *hidrophobic* asam lemak, berperan sebagai pengotor menyebabkan terjadi



heterogeneous nucleation. Bagian dari asam lemak yang tidak larut (*hidrophobic*) dalam air, berperan sebagai agen nukleasi yang dapat memicu pembentukan inti es lebih cepat sehingga dapat memperkecil atau meniadakan *supercooling*.

Mengingat kompleksnya permasalahan LHTES, mengembangkan PCM yang efektif untuk penyimpanan energi dalam bentuk yang sesuai masih merupakan tantangan besar dan banyak metode telah dicari (Yingbo, *et al.*, 2014). Berdasarkan latar belakang masalah di atas penelitian ini mengambil topik, “Peran campuran minyak nabati dalam air sebagai *phase change materials* (PCM) temperatur rendah”. Oleh karena, komponen utama PCM yang dikembangkan adalah air, dengan penambahan sedikit larutan minyak nabati (ester minyak jagung atau ester minyak kedelai), baik tekanan maupun volume tidak akan jauh berubah. Selain itu, sifat termal (panas spesifik, panas laten fusi) diharapkan tidak jauh berbeda dengan air dan formulasi PCM mengikuti hukum campuran. Hasil penelitian dan pengembangan kajian berkonsentrasi pada karakteristik termal sebagai calon alternatif PCM organik baru, untuk aplikasi temperatur rendah di bawah 0 °C dengan biaya murah, aman dan ramah lingkungan.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang permasalahan di atas, untuk dapat lebih memahami peran campuran minyak nabati (ester minyak jagung dan ester minyak kedelai) dalam air, dilakukan penyelidikan untuk memperoleh jawaban atas beberapa permasalahan, sebagai berikut:

1. Bagaimana pengaruh jenis dan kandungan minyak nabati (ester minyak jagung dan ester minyak kedelai komersial) terhadap titik leleh (*melting point*) dan panas laten (*latent heat*) bahan PCM suhu rendah dibawah 0 °C ?
2. Bagaimana pengaruh prosentase (%) komposisi masing-masing campuran minyak nabati (ester minyak jagung atau ester minyak kedelai komersial) dalam air terhadap titik leleh (*melting point*) dan panas laten (*latent heat*) bahan PCM suhu rendah dibawah 0 °C ?
3. Bagaimana pengaruh penambahan minyak nabati (ester minyak jagung atau ester minyak kedelai komersial) sebagai *bio* agen nukleator ke dalam air terhadap pembentukan inti es heterogen (*heterogenously nucleation*) dan derajat *supercooling* dalam proses pembekuan bahan PCM suhu rendah dibawah 0 °C ?



1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan yang hendak dicapai dalam penelitian ini adalah untuk:

1. Mengetahui pengaruh jenis dan kandungan minyak nabati (ester minyak jagung dan minyak kedelai) terhadap titik leleh (*melting point*) dan panas laten (*latent heat*) bahan PCM suhu rendah dibawah 0 °C.
2. Mengetahui pengaruh prosentase (%) komposisi masing-masing campuran minyak nabati (ester minyak jagung dan minyak kedelai) dalam air terhadap titik leleh (*melting point*) dan panas laten (*latent heat*) bahan PCM suhu rendah dibawah 0 °C.
3. Mengetahui pengaruh penambahan minyak nabati (ester minyak jagung dan minyak kedelai) sebagai *bio*-agen nukleator ke dalam air terhadap pembentukan inti es heterogen (*heterogenously nucleation*) dan derajat *supercooling* dalam proses pembekuan bahan PCM suhu rendah dibawah 0 °C.

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah diharapkan untuk menambah khasanah ilmu pengetahuan, terutama informasi tentang pemanfaatan minyak nabati (ester minyak jagung dan ester minyak kedelai) sebagai agen nukleasi dalam air dan campurannya sebagai material PCM untuk aplikasi TES pada temperatur rendah. Dengan dilaksanakan penelitian ini tentu penguasaan proses pembuatan dan karakteristik dari jenis minyak nabati termasuk campurannya akan menjadi pertimbangan tersendiri, akhirnya tentu akan bermuara pada aplikasi dalam dunia industri khususnya dalam TES bidang pendingin.

Luaran penelitian yang berkaitan terhadap ilmu pengetahuan yaitu teknologi rekayasa, buku ajar dan publikasi ilmiah dalam jurnal bereputasi Internasional.



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Thermal Energy Storage*

Thermal energy storage (TES) adalah teknologi yang menyediakan cadangan/*stocks* energi panas dengan media penyimpanan pemanasan atau pendinginan sehingga energi yang tersimpan dapat digunakan di lain waktu untuk aplikasi pemanasan dan pendinginan dan pembangkit listrik. Sistem TES digunakan terutama di gedung-gedung dan proses industri. Dalam aplikasi, sekitar setengah dari energi yang dikonsumsi adalah dalam bentuk energi panas, untuk permintaan yang mungkin berbeda dalam setiap hari tertentu dan dari hari ke hari berikutnya. Oleh karena itu, sistem TES dapat membantu keseimbangan pasokan dan permintaan energi setiap hari, mingguan dan bahkan musiman. TES juga dapat menurunkan penggunaan pada waktu beban puncak, konsumsi energi, emisi CO₂ dan biaya, sekaligus meningkatkan efisiensi keseluruhan sistem energi (Nkwetta and Haghghat, 2014; Alkan and Sari, 2008; Rathod and Banerjee, 2013; Reddigari, *et al.* 2012).

Fugio, *et al.* 2002, menjelaskan bahwa konversi dan penyimpanan energi terbarukan dalam bentuk energi panas juga dapat membantu meningkatkan persentase energi terbarukan dalam total sumber energi. TES menjadi sangat penting untuk penyimpanan listrik dalam kombinasi dengan *concentrating solar power* (CSP) di mana panas matahari dapat disimpan untuk produksi listrik ketika sinar matahari tidak tersedia.

Ada tiga jenis sistem TES (Farid, *et al.* 2004; Khudair and Farid, 2004; Agyenim, *et al.* 2010), yaitu:

- 1) *Sensible heat storage* yang didasarkan pada penyimpanan energi panas dengan pemanasan atau pendinginan media penyimpanan cair atau padat (misalnya air, pasir, garam cair, batu), dengan air menjadi pilihan termurah ;
- 2) *Latent heat storage* menggunakan bahan atau PCMs perubahan fasa (misalnya dari keadaan padat menjadi bentuk cair); dan
- 3) *Thermo-chemical storage* (TCS) menggunakan reaksi kimia untuk menyimpan dan melepaskan energi panas.

Penyimpanan panas *Sensible* adalah relatif murah dibandingkan dengan sistem PCM dan TCS dan berlaku untuk sistem domestik, pemanasan daerah dan kebutuhan

industri). Namun, secara umum penyimpanan panas sensible membutuhkan volume besar karena kepadatan energi rendah (yaitu masing-masing tiga dan lima kali lebih rendah dari PCM dan TCM sistem) (Yanshan, *et al.* 2014). Selanjutnya, sistem penyimpanan panas sensible memerlukan desain yang tepat untuk melepaskan energi panas pada suhu konstan. Aplikasi ini baru sekarang sedang diperdagangkan, dan biaya mereka, kinerja dan kehandalan perlu diverifikasi.

Latent heat thermal energy storage (LHTES) memberikan kepadatan penyimpanan energi yang besar dengan perubahan suhu yang lebih kecil jika dibandingkan dengan perangkat penyimpanan panas sensibel (Ip and Gates, 2000; Paris, *et al.* 1993). Penelitian sebelumnya telah menunjukkan bahwa PCM memiliki kemampuan untuk menyimpan panas sekitar 3-4 kali lebih per volume dari disimpan sebagai panas yang masuk akal dalam peningkatan suhu 20 °C (Mehling and Cabeza, 2008). Namun, perangkat LHTES menghadapi kesulitan yang timbul ketika metode panas laten diterapkan. Hal ini disebabkan konduktivitas termal yang rendah, perubahan dalam kepadatan, stabilitas sifat termal dan *supercooling* dari PCMs.

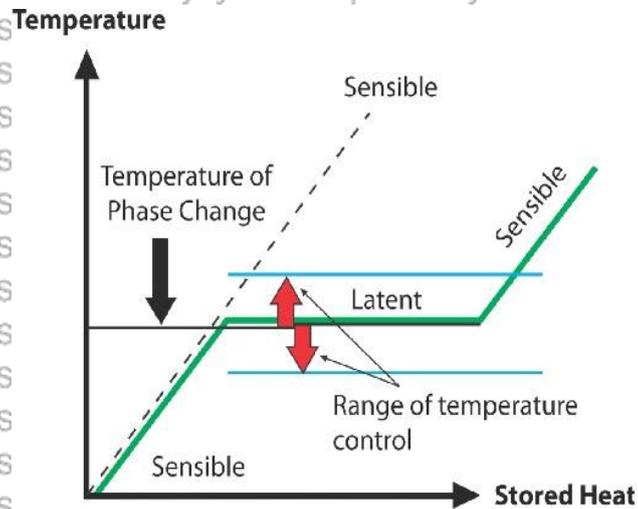
2.2 Latent Heat Storage Materials

Gambar 2.1 menjelaskan bahwa *Phase Change Materials* (PCM) adalah bahan penyimpanan panas laten. Ketika suhu lingkungan naik, ikatan kimia dalam PCM memecah sebagai bahan perubahan fase dari padat ke cair (sebagaimana halnya untuk PCMs padat-cair). Perubahan fasa adalah (*endotermik*) proses mencari panas dan oleh karena itu, PCM menyerap panas. Setelah menyimpan panas dalam penyimpanan bahan, bahan mulai mencair ketika suhu perubahan fasa tercapai. Suhu kemudian tetap konstan sampai proses peleburan selesai. Panas yang tersimpan selama (proses peleburan) proses perubahan fase dari bahan yang disebut panas laten. Penyimpanan panas laten memiliki dua keunggulan utama (Trp, 2005; Ehid and Fleischer, 2012):

- a) Memungkinkan untuk menyimpan sejumlah besar panas dengan hanya perubahan suhu yang kecil dan karena itu memiliki kepadatan penyimpanan tinggi;
- b) Perubahan fase pada suhu konstan membutuhkan beberapa waktu untuk menyelesaikan, itu menjadi mungkin untuk meratakan (smooth) variasi suhu.

Perbandingan antara penyimpanan panas laten dan sensibel menunjukkan bahwa menggunakan penyimpanan panas laten, kepadatan penyimpanan biasanya 5 sampai 10 kali lebih tinggi dapat dicapai. volume penyimpanan PCM adalah dua kali lebih kecil dari air. penyimpanan panas laten dapat digunakan dalam rentang suhu yang lebar. Sejumlah

besar PCMs diketahui mencair dengan panas peleburan dalam kisaran yang diperlukan. PCM yang akan digunakan dalam desain sistem penyimpanan panas harus mencapai *thermophysical* diinginkan, kinetika dan sifat kimia (Sharma and Sagara, 2005).

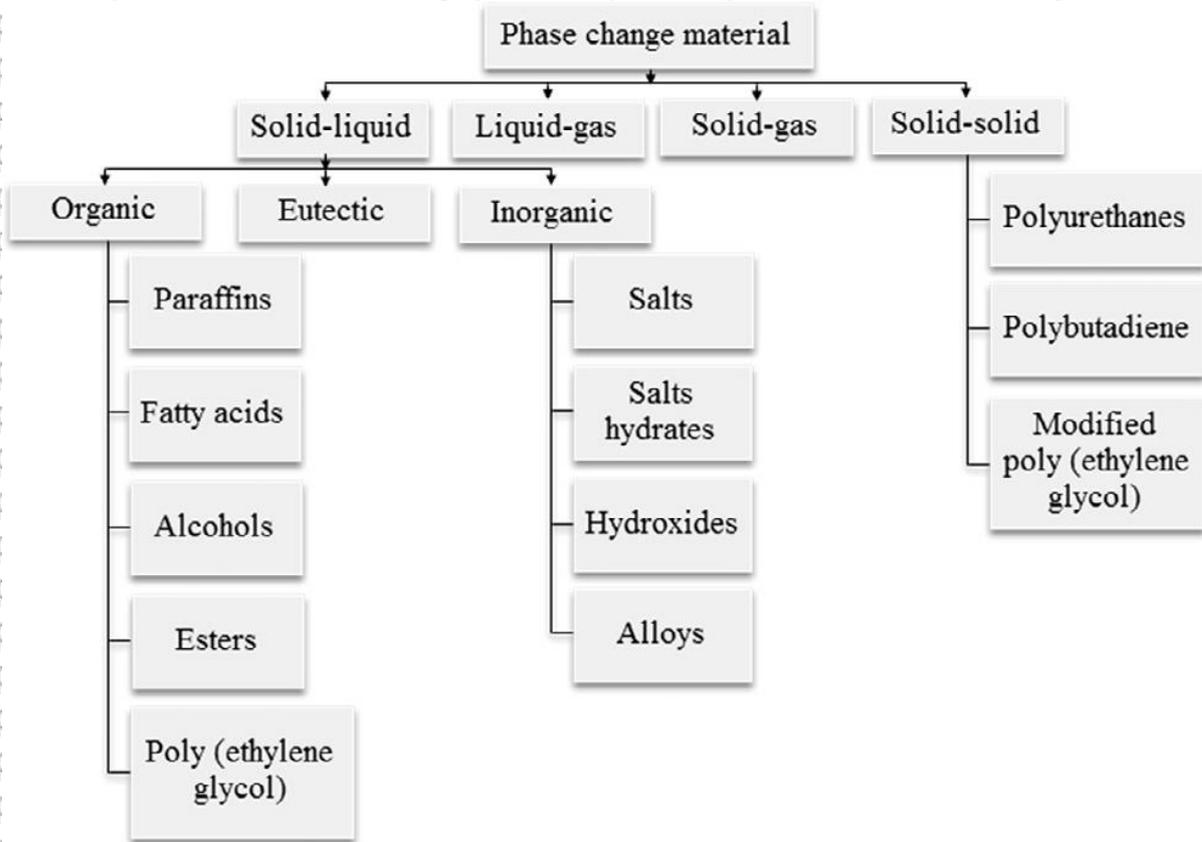


Gambar 2.1. Kontrol suhu selama penyimpanan energi perubahan fase (www.rgees.com/technology.php).

2.3 Klasifikasi PCM

Bahan perubahan fasa majorly diklasifikasikan sebagai organik, anorganik, dan eutektik dan klasifikasi yang komprehensif diberikan oleh Abhat, 1993 dan ditunjukkan pada Gambar 2.2. Berdasarkan suhu leleh/beku dan panas laten fusi, sejumlah besar bahan organik dan anorganik dapat dianggap sebagai PCM (Reyes, *et al.* 2014; Gunther, *et al.* 2006). Meskipun, peleburan/pembekuan suhu mereka terletak pada rentang operasi, banyak PCMs tidak memenuhi kriteria yang dibutuhkan untuk perangkat penyimpanan energi panas yang cukup karena tidak ada bahan tunggal dapat memiliki semua sifat yang diperlukan untuk TES.

Oleh karena itu, bahan-bahan yang tersedia adalah untuk digunakan dan sifat fisik termal mereka ditingkatkan dengan mengambil perubahan yang sesuai dalam desain sistem atau dengan menggunakan agen eksternal. Misalnya, konduktivitas termal dari PCM dapat ditingkatkan dengan dispersi nanopartikel logam di PCM atau dengan memasukkan sirip logam dalam desain sistem dan *supercooling* dapat ditekan dengan menggunakan agen nukleasi di PCM.



Gambar 2.2. Klasifikasi *phase change materials* (Sharma, *et al.* 2009; Zalba, *et al.* 2003; Abhat, 1983; Kuznik, *et al.* 2011)

2.4 Kriteria Pemilihan Bahan PCM

Kriteria utama dalam menentukan pemilihan jenis bahan PCM yang akan digunakan untuk TES harus memiliki titik leleh / titik beku di kisaran temperatur aplikasi praktis dan harus memiliki panas laten fusi yang tinggi dan konduktivitas termal yang tinggi. Selain itu, bahan yang akan digunakan dalam perancangan sistem LHTES pasif, harus memiliki sifat termofisik yang diinginkan, kinetik, kimia dan sifat ekonomi seperti yang disarankan oleh banyak penulis (Tyagi and Buddhi, 2007; Kenisarin and Mahkamov, 2007; Sharma, *et al.* 2009; Agynim, *et al.* 2010; Baetens, *et al.* 2012; Cabeza, *et al.* 2011; Osterman, *et al.* 2012; Zhou and Zhao, 2012). PCM juga harus memiliki sifat ramah lingkungan untuk mengurangi dampak lingkungan dari sistem selama sistem beroperasi.

Kriteria utama dalam pemilihan bahan PCM, adalah sebagai berikut:

a. Sifat fisika dan termal :

- Suhu perubahan fase sesuai untuk kisaran temperatur operasi yang diinginkan
- Konduktivitas panas yang tinggi dan perpindahan panas yang baik
- Panas laten transisi yang tinggi per satuan massa

- Panas spesifik yang tinggi dan kepadatan tinggi
- Mencair kongruen/sebangun dan kestabilan termal dalam jangka panjang
- Fase/tahap keseimbangan yang menguntungkan dan tidak ada segregasi/pemisahan
- Perubahan volume yang kecil pada perubahan fase (beda fase)

– Tekanan uap kecil pada suhu operasi

b. Sifat kinetik :

- Laju nukleasi tinggi dan sedikit atau tidak ada *supercooling* dari fase cair
- Laju kristalisasi yang tinggi

c. Sifat kimia :

- Siklus reversibel, mencair/membeku secara sempurna
- Memiliki proses kimia yang stabil dalam jangka panjang dan tidak ada penurunan/kerusakan selama siklus mencair/membeku
- Tidak korosif dan kompatibel dengan bahan konstruksi
- Tidak beracun, tidak mudah terbakar dan tidak mudah meledak

d. Sifat ekonomi

- Berlimpah dan tersedia dalam jumlah besar
- Biayanya murah

e. Sifat lingkungan

- Kerugian energi rendah
- Potensi di daur ulang
- Ramah lingkungan dan tidak mencemari.

PCM diklasifikasikan sebagai organik, anorganik dan eutektik. PCM organik selanjutnya dideskripsikan sebagai parafin dan bukan-parafin. PCM bukan parafin mencakup berbagai pilihan bahan organik seperti asam lemak, ester, alkohol dan glikol (Baetens, *et al.*, 2012). Paling menarik dalam kelompok ini adalah asam lemak yang dibagi dalam 6 kelompok : kaprilat, kaprat, laurat, miristat, palmitat stearat dan (Baetens, *et al.*, 2012). PCM anorganik selanjutnya digambarkan sebagai garam terhidrasi dan *metallics* (logam memiliki suhu leleh terlalu tinggi untuk aplikasi bangunan pasif). Sebuah eutektik adalah komposisi minimum 2 komponen atau lebih, yang masing-masing mencair dan membeku kongruen membentuk komponen campuran kristal selama kristalisasi (Tyagi & Buddhi, 2007). Eutectics PCM dibagi dalam organik - organik, organik - anorganik dan anorganik - anorganik. Perbandingan keuntungan dan kerugian dari berbagai jenis PCM

telah disajikan oleh beberapa peneliti (Zalba, *et al.* 2003; Farid, *et al.* 2004; Zhang, *et al.* 2007; Pasupatty, *et al.* 2008; Wang, *et al.* 2009; Sharma, *et al.* 2009; Kuznik, *et al.* 2011; Cabeza, *et al.* 2011; Ubinas, *et al.* 2012; Zhou & Zhao, 2012).

Perbandingan keuntungan dan kerugian utama untuk setiap jenis PCM adalah sebagai berikut :

Klasifikasi bahan PCM.

a. Organik: *Paraffins* dan *non-paraffins*

Keuntungan :

- Ketersediaan dalam rentang/kisaran suhu yang besar
- Panas/kalor laten fusi/peleburan yang tinggi (asam lemak memiliki panas nilai fusi tinggi sebanding dengan parafin (Sharma, *et al.* 2009)
- Membeku dengan sedikit atau tanpa supercooling
- Perubahan fase kongruen/sebangun
- Sifat pembentukan inti cukup
- Tidak ada pemisahan dan tingkat pembentukan inti baik
- Stabil secara kimiawi, yaitu stabilitas yang baik sifat material selama siklus termal berulang
- Tekanan uap yang rendah dalam bentuk lelehan/mencair.
- Tidak berbahaya, tidak-reaktif dan tidak-korosif (asam lemak korosifnya kecil (Sharma, *et al.* 2009)
- Kesesuaian/kecocokan dengan bahan konstruksi, dan dapat didaur ulang

Kerugian :

- Konduktivitas (daya konduksi) termal yang rendah
- Kapasitas volumetrik penyimpanan panas laten yang lebih rendah, yaitu entalpi perubahan fase lebih rendah, densitas /kepadatan yang lebih rendah
- Mudah terbakar (mungkin untuk menggunakan aditif (bahan tambah) tahan api (Sittisart and Farid, 2011)
- Tidak-kesesuaian/cocok dengan wadah plastik
- Lebih mahal (parafin komersial lebih murah dan lebih tersedia daripada parafin murni dan asam lemak adalah 2-2,5 kali lebih mahal dari parafin kelas teknis (Sharma, *et al.* 2009)



Relatif perubahan volume besar (namun beberapa asam lemak dapat mengalami perubahan volume kecil (Baetens, *et al.* 2012)

b. Inorganik: *Hydrated salts*

Keuntungan :

- Kapasitas penyimpanan panas laten volumetrik yang lebih tinggi, yaitu entalpi leleh lebih tinggi
- Panas laten fusi tinggi
- Biaya rendah dan mudah didapat (mudah tersedia)
- Perubahan fase lebih tajam
- Konduktivitas termal tinggi
- Tidak-mudah terbakar
- Perubahan volume yang lebih rendah
- Kompatibel/cocok dengan plastik
- Lebih baik menggunakan garam hidrat dari parafin untuk mengurangi dampak pembuangan/manufaktur ke lingkungan (Gracia, *et al.* 2010)

Kerugian :

- Sifat nukleasi buruk dan masalah *supercooling*
- Melebur tidak kongruen dan dehidrasi (pengeringan) dalam proses siklus termal
- Tahap pemisahan selama masa transisi dan masalah kestabilan termal
- Penggunaannya memerlukan menggunakan beberapa pembentukan inti dan zat pengental
- Penguraian dan tahapan pemisahan
- Tidak kompatibel dengan beberapa bahan bangunan
- Korosif terhadap logam dan sedikit beracun

c. Eutectic

Keuntungan :

- Suhu leleh tajam (dapat digunakan untuk memberikan suhu leleh yang diinginkan diperlukan)
- Kepadatan/kerapatan penyimpanan panas volumetrik sedikit lebih tinggi dari senyawa organik

Tidak ada pemisahan dan perubahan fase kongruen (Sharma, *et al.* 2009)

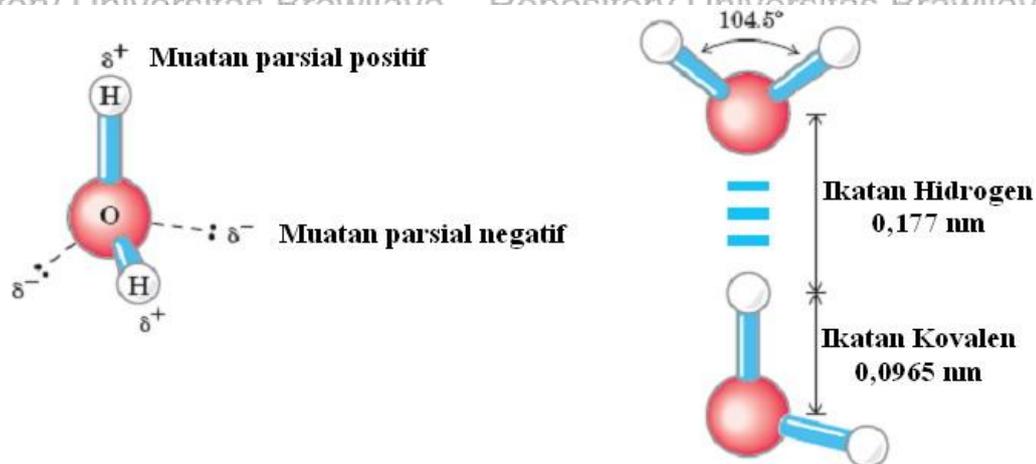
Kerugian :

- Keterbatasan data yang tersedia pada sifat *thermophysical* mereka

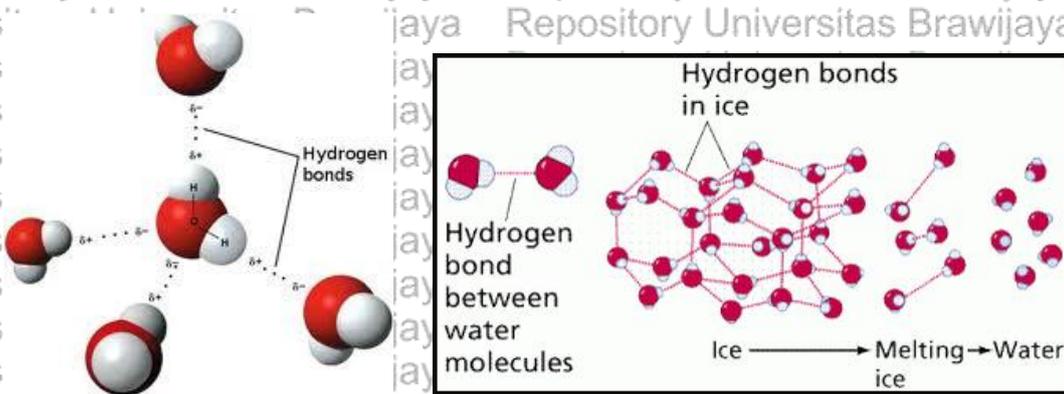
Beberapa *eutectics* lemak memiliki bau yang cukup kuat dan karena itu mereka tidak direkomendasikan untuk digunakan sebagai PCM papan dinding (Kenisarin & Mahkamov, 2007).

2.5 Air

Gambar 2.3 menunjukkan air adalah senyawa kimia dengan rumus kimia H_2O , artinya satu molekul air tersusun atas sebuah atom oksigen yang berikatan kovalen dengan dua atom hidrogen. Atom oksigen memiliki nilai keelektronegatifan yang sangat besar, sedangkan atom hidrogen memiliki nilai keelektronegatifan paling kecil diantara unsur-unsur bukan logam. Karena perbedaan elektronegativitas, sisi hidrogen molekul air bermuatan positif, sementara oksigen bermuatan negatif, itulah yang menyebabkan molekul air dapat ditarik oleh senyawa lain yang bermuatan positif atau negatif. Hal ini selain menyebabkan sifat kepolaran air yang besar juga menyebabkan adanya ikatan hidrogen antar molekul air. Ikatan hidrogen terjadi karena atom oksigen yang terikat dalam satu molekul air masih mampu mengadakan ikatan dengan atom hidrogen yang terikat dalam molekul air yang lain. Gambar 2.4 menunjukkan daya tarik menarik antara kutub positif sebuah molekul air dengan kutub negatif molekul air lain menyebabkan terjadinya penggabungan molekul-molekul air melalui ikatan hidrogen. Ikatan hidrogen inilah yang menyebabkan air memiliki sifat-sifat yang khas (Benyamin-Lakitan, 2001 dan Hefni Effendi, 2003).



Gambar 2.3. Molekul air dengan ikatan kovalen dan ikatan hidrogen antara molekul air



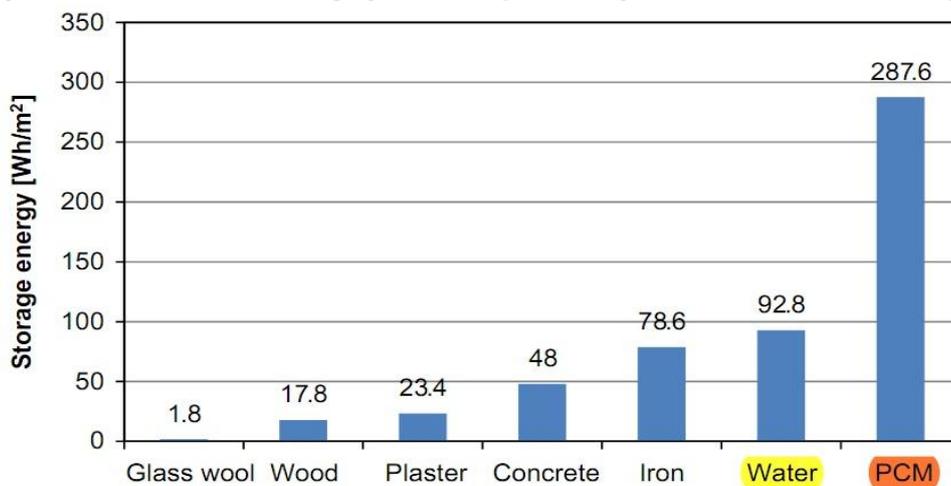
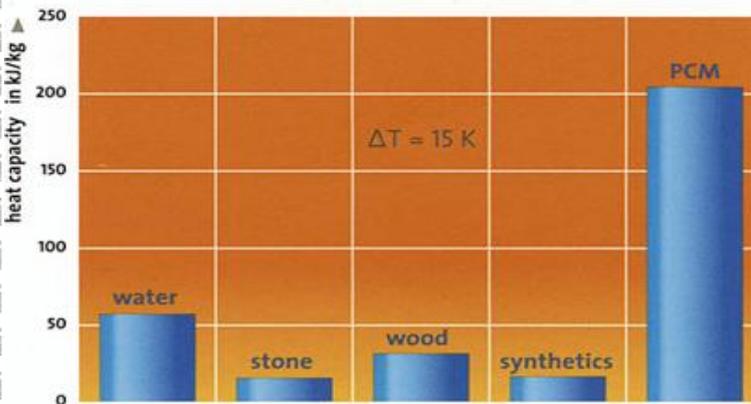
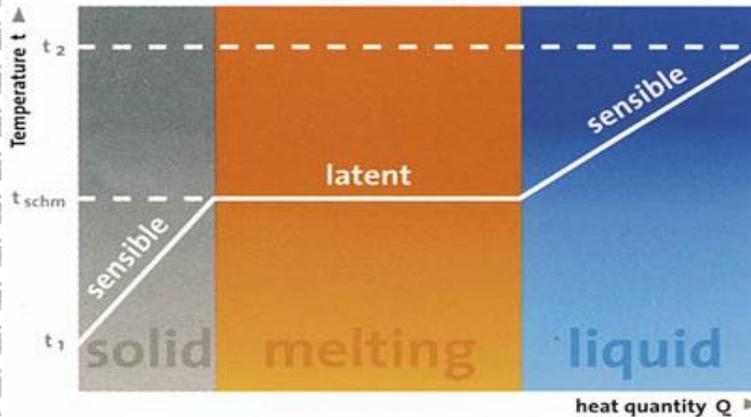
Gambar 2.4. Pembentukan ikatan hidrogen antara sisi hidrogen dari satu molekul air dan sisi oksigen dari molekul lain air [merah = oksigen (O), putih = hidrogen (H)]

Air berwujud cair pada suhu kamar, suhu 0°C merupakan titik beku (*freezing point*) dan suhu 100°C merupakan titik didih (*boiling point*) air. Air yang berat molekulnya sebesar 18 gr/mol berbentuk cair dalam suhu ruang karena adanya ikatan hidrogen yang antara molekul-molekul air, sehingga tiap molekul air tidak akan mudah terlepas dan berubah bentuk menjadi gas.

Air memiliki perubahan suhu yang lambat. Perubahan suhu air berlangsung lambat sehingga air memiliki sifat sebagai penyimpan panas yang sangat baik (Gambar 2.5). Sifat ini memungkinkan air tidak menjadi panas atau dingin dalam seketika. Perubahan suhu air yang lambat mencegah terjadinya ketegangan (*stress*) pada makhluk hidup karena adanya perubahan suhu yang mendadak dan memelihara suhu bumi agar sesuai bagi makhluk hidup. Sifat ini juga menyebabkan air sangat baik digunakan sebagai pendingin mesin (Effendi, 2007).

latent heat

sensible heat



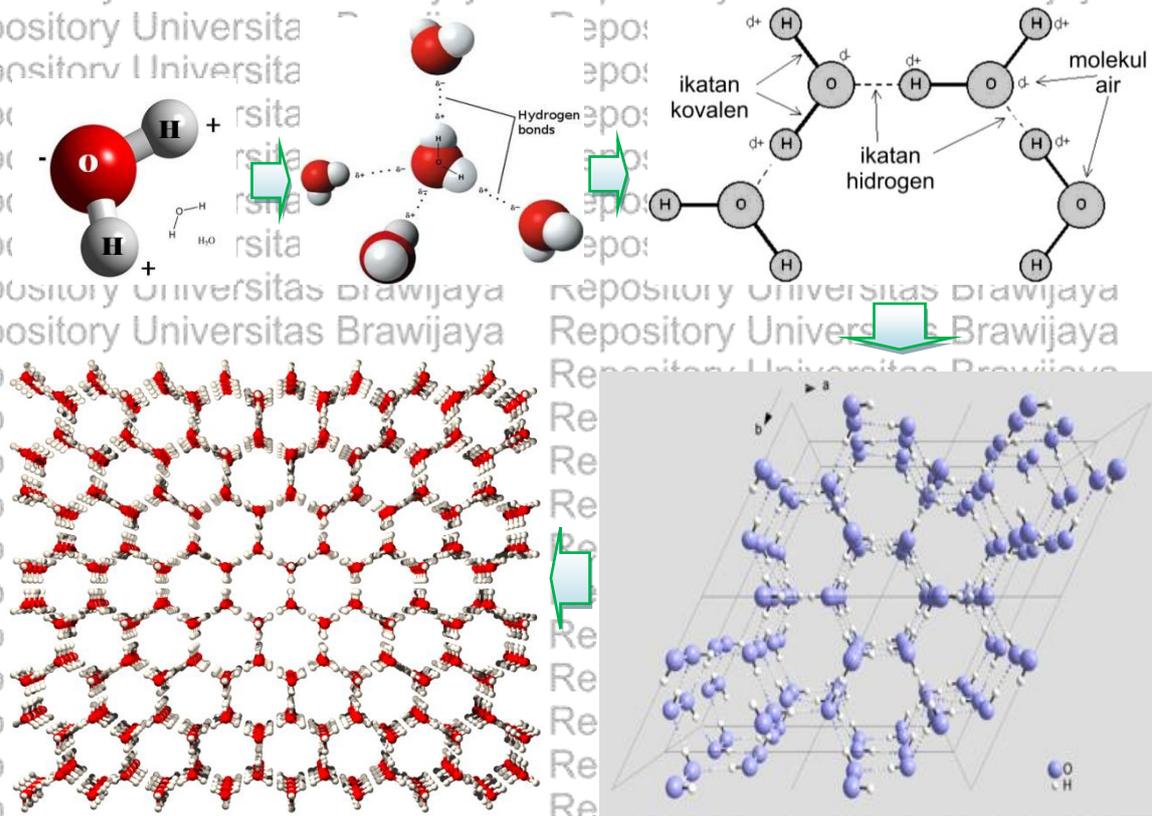
Gambar 2.5. Perbandingan nilai kapasitas penyimpanan (*storage capacity*) beberapa material (Khadiran, *et al.* 2016; Kuznik, *et al.* 2011)

Air memiliki panas laten vaporisasi dan fusi yang tinggi. Panas laten vaporisasi adalah energi yang dibutuhkan untuk menguapkan 1 gram air pada suhu 20°C . Sedangkan panas laten fusi adalah energi yang dibutuhkan untuk mencairkan 1 gram es pada suhu 0°C . Besarnya energi panas laten vaporisasi adalah 586 kalori dan untuk panas laten fusi adalah 80 kalori. Tingginya energi yang diperlukan untuk menguapkan air ini penting artinya dalam upaya menjaga stabilitas suhu.

Air memiliki viskositas (hambatan untuk pengaliran) rendah. Karena ikatan-ikatan hidrogen harus diputus agar air dapat mengalir, maka ada anggapan bahwa viskositas air akan tinggi. Tapi pada kenyataannya tidaklah demikian, karena pada air dalam keadaan cair, setiap ikatan hidrogen dimiliki bersama-sama oleh dua molekul air lainnya, sehingga ikatan hidrogennya menjadi lemah dan mudah terputus. Inilah yang menyebabkan viskositas air rendah. Viskositas air yang rendah ini menyebabkan air menjadi pelarut yang baik.

Air memiliki tegangan permukaan yang tinggi. Tegangan permukaan zat cair diakibatkan karena gaya yang bekerja pada zat cair tersebut. Dalam keadaan diam, permukaan zat cair akan membuat gaya tarik ke segala arah, kecuali ke atas. Hal itulah yang menyebabkan adanya tegangan permukaan. Suatu cairan dikatakan memiliki tegangan permukaan yang tinggi jika tekanan antar-molekul cairan tersebut tinggi. Tegangan permukaan yang tinggi menyebabkan air memiliki sifat membasahi suatu bahan secara baik (*higher wetting ability*). Tegangan permukaan yang tinggi juga memungkinkan terjadinya sistem kapiler, yaitu kemampuan untuk bergerak dalam pipa kapiler (pipa dengan lubang yang kecil).

Gambar 2.6 menjelaskan bahwa proses penggabungan molekul-molekul air melalui ikatan hidrogen. Ikatan hidrogen inilah yang menyebabkan air menjadi membeku, Air merupakan satu-satunya senyawa yang meregang ketika membeku. Ini berarti es memiliki kerapatan atau densitas (massa/volume) yang lebih rendah dibandingkan air. Air pada kondisi dingin mendekati titik beku, membesar karena setiap 6 molekul air membentuk heksagonal dan dapat menangkap molekul udara lebih banyak. Karena itu pula, air dalam kondisi ini membuat :”dingin lebih nikmat”, kandungan oksigen dalam air lebih banyak dari pada temperatur kamar. Sifat “anomali air” juga mempengaruhi cuaca, keseimbangan iklim sehingga cuaca di muka bumi tidak terlalu panas, tidak terlalu dingin.



Gambar 2.6 Struktur es (setiap molekul terhubung ke 5 molekul yang lain melalui ikatan hidrogen)

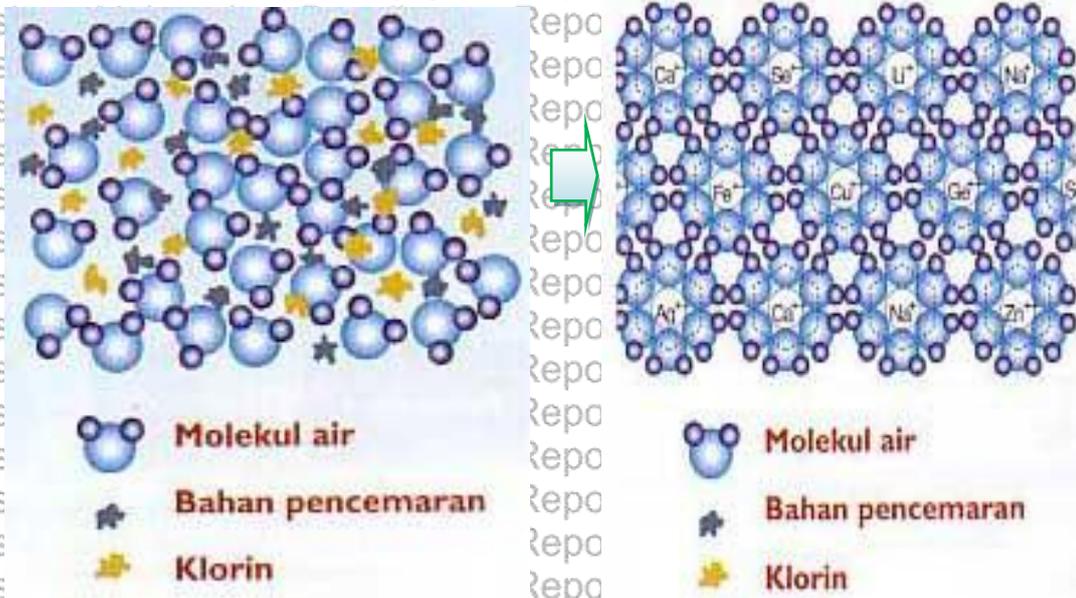
Konduktivitas (daya hantar listrik/DHL) adalah gambaran numeric dari kemampuan air untuk meneruskan aliran listrik. Oleh karena itu, semakin banyak garam-garam terlarut yang dapat terionisasi, semakin tinggi pula nilai DHL.

Kualitas air secara umum menunjukkan kondisi atau mutu air yang dikaitkan dengan suatu kegiatan atau keperluan tertentu. Sedangkan kuantitas menyangkut jumlah air yang dibutuhkan manusia dalam kegiatan tertentu. Akan tetapi air yang dipergunakan tidak selalu sesuai dengan syarat dibutuhkan, karena sering ditemui air tersebut mengandung partikel-partikel ataupun zat-zat tertentu yang justru dapat membahayakan atau merugikan untuk keperluan tertentu, seperti ditunjukkan pada Gambar 2.7.

Berdasarkan masalah di atas, maka perlu diketahui kualitas air yang bisa digunakan sesuai kebutuhan manusia tanpa menyebabkan akibat buruk dari penggunaan air tersebut. Ditinjau dari segi kualitas, ada beberapa persyaratan yang harus dipenuhi, di antaranya kualitas fisik yang terdiri atas bau, warna dan rasa, kualitas kimia yang terdiri atas pH, kesadahan, dan sebagainya serta kualitas biologi dimana air terbebas dari mikroorganisme penyebab penyakit. Agar kelangsungan hidup manusia dapat berjalan lancar, air bersih



juga harus tersedia dalam jumlah yang memadai sesuai dengan aktifitas manusia pada tempat tertentu dan kurun waktu tertentu.



Gambar 2.7 Air dengan kandungan partikel ataupun dengan zat tertentu

2.6 Lemak dan Minyak

Lemak tersusun dari asam-asam lemak dan suatu polihidroksi (gliserol). Asam lemak adalah asam karboksilat rantai panjang yang dapat mengandung ikatan rangkap (tidak jenuh) dan jenuh.

2.6.1 Struktur dan Sifat-Sifat Lemak

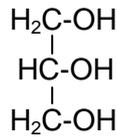
Lemak digolongkan ke dalam kelompok lipid, yaitu senyawa bioorganik yang tidak larut dalam air yang berasal dari hewan dan tumbuhan. Lemak merupakan triester dari gliserol dan asam-asam karboksilat rantai panjang (yang disebut trigliserida).

Lemak dan minyak digolongkan ke dalam kelompok lipid. Kandungan kimia lemak dan minyak sama, tetapi wujud fisiknya berbeda, seperti ditunjukkan pada Tabel 2.1 dan 2.2 berikut ini.

Lemak dan minyak tersusun dari gliserol dan asam-asam lemak. Gliserol adalah suatu alkohol yang memiliki tiga gugus fungsi hidroksil (propantriol)

Tabel 2.1 Perbedaan antara lemak dan minyak berdasarkan wujud fisiknya

Lemak	Minyak
Padat pada suhu kamar	Cair pada suhu kamar
Mengandung asam lemak jenuh	Mengandung asam lemak tak jenuh
Banyak terdapat pada hewan	Banyak terdapat dalam tanaman



Gliserol (1,2,3 propantriol)

Asam lemak adalah asam karboksilat yang memiliki rantai panjang (jumlah atom karbon berkisar antara 12 – 22). Contoh beberapa asam lemak diuraikan dalam tabel berikut.

Tabel 2.2 Contoh asam lemak jenuh (sumber: Kimia organik2, 1988)

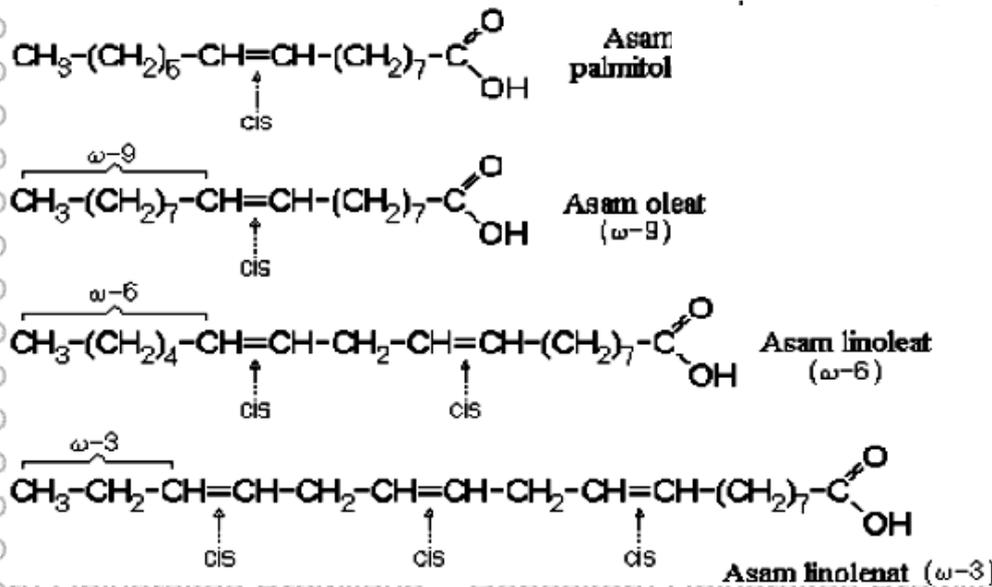
Nama	Titik Leleh (°C)	Struktur	Rumus
Asam laurat	44		$\text{C}_{11}\text{H}_{23}-\text{COOH}$
Asam miristat	58		$\text{C}_{13}\text{H}_{27}-\text{COOH}$
Asam palmitat	63		$\text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{COOH}$
Asam stearat	72		$\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COOH}$

Tabel 2.3 Contoh asam lemak tak jenuh

Nama	Titik Leleh (°C)	Struktur	Rumus
Asam palmitoleat	32		$\text{C}_{15}\text{H}_{29}-\text{COOH}$
Asam oleat	16		$\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COOH}$
Asam linolenat	-5		$\text{C}_{17}\text{H}_{31}-\text{COOH}$
Asam linoleat	-11		$\text{C}_{17}\text{H}_{29}-\text{COOH}$

Lemak dan minyak merupakan suatu ester karena dibentuk melalui reaksi esterifikasi antara alkohol (gliserol) dan asam karboksilat (asam lemak). Umumnya lemak hewan tersusun dari asam-asam lemak jenuh sehingga titik lelehnya tinggi. Adapun minyak umumnya tersusun dari asam lemak tidak jenuh yang memiliki titik leleh rendah sehingga minyak cenderung berwujud cair pada suhu kamar.

Titik leleh yang rendah dari minyak disebabkan adanya ikatan rangkap. Ikatan rangkap ini merupakan sumber elektron yang dapat mengadakan tolak-menolak dengan ikatan rangkap yang lain sehingga melemahkan gaya antarmolekul asam-asam lemak.



Gambar 2.8. Asam-asam lemak tak jenuh

Dalam Kamus Kimia Organik (1993: 137), Gambar 2.8 menjelaskan lemak sebagai ester gliserol dengan asam lemak, lazimnya dengan asam oleat, asam palmitat atau asam stearat; pada suhu kamar lemak berbentuk padat, sedangkan minyak berupa zat cair; lemak dapat dibuat dengan menghidrogenkan minyak yaitu mereaksikan hydrogen dengan minyak yang dipanaskan dengan menggunakan katalis.

Minyak adalah zat cair atau mudah dicairkan pada pemanasan, larut dalam eter, tetapi tidak larut dalam air, biasanya dapat dibakar; zat demikian bergantung pada asalnya, dikelompokkan sebagai minyak nabati, atau mineral, dan bergantung pada sifatnya (Depdikbud, 1993: 150).

2.6.2 Sifat dan Ciri-Ciri Lemak

Karena struktur molekulnya yang kaya akan rantai unsur karbon ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) maka lemak mempunyai sifat *hydrophob*. Ini menjadi alasan yang menjelaskan sulitnya lemak untuk larut di dalam air. Lemak dapat larut hanya di larutan yang apolar atau organik seperti: eter, Chloroform, atau benzol (<http://id.wikipedia.org>).

Ciri khusus dari zat atau senyawa lipid ialah tidak larut dalam air, tetapi dalam pelarut-pelarut lemak, yaitu cairan pelarut nonpolar seperti alkohol, khloro eter, aseton, dan sebagainya. Sifat lipid yang tidak larut dalam air mengakui kurang menarik untuk

diteliti karena selain nilai ekonomi pelarut lipid tersebut juga ada sifat fisik lain yang tidak menguntungkan yaitu mudah terbakar. Sifat lipid sukar dimurnikan atau dikristalkan walaupun biomolekul lipid tidak sesukar atau serumit karbohidrat atau protein (<http://arenlovesu.blogspot.com>).

Sifat lipida ditentukan oleh panjang dan kejenuhan asam lemak yang membentuknya. Makin panjang asam lemak makin tinggi titik lelehnya. Juga asam lemak jenuh memiliki titik leleh yang lebih tinggi dari asam lemak tak jenuhnya. Maka membran biologi yang mengandung asam lemak pendek dan jenuh memiliki kemampuan mengalir lebih tinggi.

Reaksi kimia asam lemak menunjukkan reaktivitas dari gugus karboksil, gugus fungsional lain dan derajat ketidajenuhan rantai hidrokarbon. Karena asam lemak bebas biasanya beracun, maka molekul ini hanya terbatas dalam sel. Asam ini umumnya ditemukan sebagai molekul kompleks dengan ester oksigen dalam lipid (seperti triasilgliserol, glikolipid, dan fosfolipid).

Pada umumnya asam lemak yang terdapat di alam mengandung jumlah atom karbon genap antara 14 sampai 24. Asam lemak dengan atom karbon 16 dan 18 adalah asam lemak yang paling banyak terdapat dalam lipida hewan dan tumbuhan.

Suatu asam lemak (Tabel 2.4) merupakan suatu rantai hidrokarbon dengan suatu gugusan karboksil terminal, telah diidentifikasi lebih dari 70 asam lemak yang tersedia di alam. Walaupun asam lemak berantai pendek, contohnya, asam lemak berantai empat-atau enam- adalah lazim ditemukan, namun triasilgliserol utama ditemukan pada tumbuh-tumbuhan memiliki asam lemak dengan jumlah atom karbon genap, dengan panjang 14 hingga 22 karbon. Asam lemak jenuh tidak mengandung ikatan ganda $C=C$ dalam strukturnya, sementara asam lemak tidak jenuh memiliki satu atau lebih ikatan ganda, yang kadang-kadang berada dalam konfigurasi geometris cis. Asam lemak tidak jenuh paling melimpah memiliki satu atau dua ikatan ganda (masing-masing, asam lemak monoenoat dan dienoat); namun, asam lemak olefinik dengan tiga (trienoat) dan empat (tetraenoat) ikatan ganda juga ditemukan secara alamiah (Armstrong, 1995).

Pada hakekatnya, asam lemak tidak jenuh memiliki titik lebur yang lebih rendah dibandingkan asam lemak jenuh. Contohnya, asam lemak jenuh C_{18} (asam stearat) memiliki titik didih $70^{\circ}C$; suatu bentuk monoenoat (asam oleat) melebur pada $13^{\circ}C$ dan suatu bentuk dienoat (asam linoleat) pada $-5^{\circ}C$. Triasilgliserol tumbuhan (minyak tumbuh-tumbuhan) adalah cair pada suhu ruang, karena mereka memiliki proporsi asam lemak tidak jenuh yang lebih besar daripada triasilgliserol hewan (contohnya, lemak babi),



yang padat atau semi-padat pada suhu yang sama. Perbedaan dalam kandungan asam lemak tidak jenuh ini mendapat banyak perhatian, karena pengertian bahwa asupan harian yang berlebihan dari asam lemak jenuh dan kolesterol berkaitan dengan terjadinya penyakit jantung. Sebagai akibatnya, penasehat medis dan gizi menyarankan suatu penurunan dari lemak hewan (dan kolesterol) dalam diet, dengan proporsi yang lebih tinggi dari asupan lemak berupa triasilgliserol yang tinggi dalam asam lemak *polyunsaturated*, yaitu asam lemak yang mengandung dua atau lebih ikatan ganda). Asupan lemak yang lebih rendah juga merupakan kalori dari suatu diet, karena atas dasar berat, lebih dari dua kali lipat kalori (energi) didapat dari lemak daripada karbohidrat dan protein (Armstrong, 1995).

Table 2.4 Titik lebur asam lemak jenuh dan tak jenuh

<i>Component</i>	<i>Trivial names</i>	<i>Melting point (°C)</i>
<i>Saturated fatty acids</i>		
14:0	Miristat	54
16:0	Palmitat	63
18:0	Stearat	70
<i>Unsaturated fatty acids</i>		
16:1	Palmitoleat	-0,5
18:1	Oleat	13
18:2	Linoleat	-5
18:3	Linolenat	-10
20:4	Arakhidonat	-50

Molekul asam lemak memiliki daerah hidrofobik dan daerah hidrofilik sekaligus. Dua sifat yang saling bertolak belakang dalam satu molekul inilah yang umumnya mendasari berbagai fungsi biologis lipid. Ekor hidrokarbon asam lemak cenderung saling berkumpul sedemikian rupa sehingga hanya sedikit saja berhubungan dengan air. Sebaliknya, gugus karboksilnya, karena bersifat polar, cenderung untuk berhubungan dengan lingkungan sekitar yang terutama terdiri atas air (Gilvery & Goldstein, 1996).

2.7 Air dan Minyak

Air dan minyak tidak bisa menyatu, hal ini disebabkan karena adanya perbedaan tingkat polaritas di antara dua zat tersebut. Air merupakan molekul yang memiliki gugus polar sedangkan minyak merupakan zat yang memiliki gugus non polar. Perbedaan ini menyebabkan keduanya tidak bisa menyatu, karena gugus polar hanya bisa bersatu dengan gugus polar, sedangkan gugus non polar hanya bisa bersatu dengan gugus non polar.

Untuk dapat menyatukan air dengan minyak atau lemak maka perlu ditambahkan bahan pengemulsi. Emulsifier atau Zat pengemulsi adalah zat berfungsi untuk membantu menjaga kestabilan emulsi minyak dan air. Tujuan dari penambahan emulsifier adalah untuk menurunkan tegangan permukaan antara kedua fase larutan sehingga memudahkan terbentuknya emulsi.

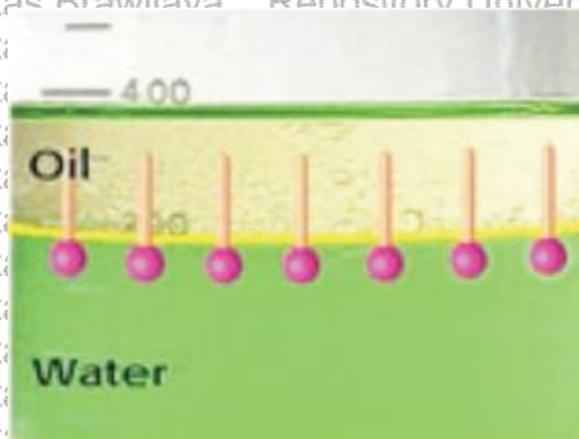
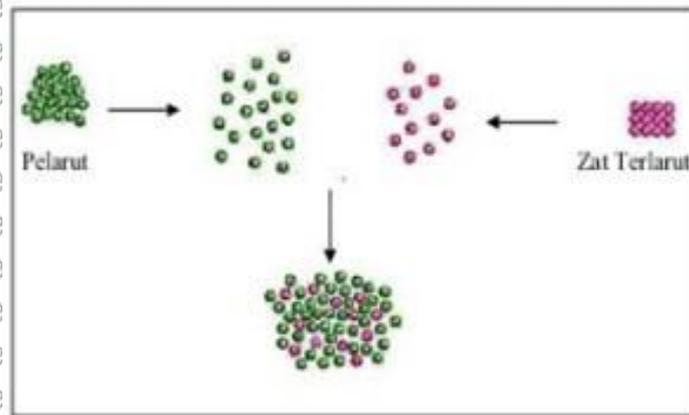
Emulsi adalah suspensi suatu fase larutan di dalam fase lainnya dimana kedua fase larutan tersebut tidak saling bercampur atau melarutkan, seperti air dan minyak yang tidak dapat saling melarutkan. Salah satu fase larutan berada dalam bentuk droplet (butiran) yang terlarut dalam fase larutan lainnya, dan diantara kedua fase larutan tersebut terdapat lapisan antar permukaan. Fase yang terdispersi dalam bentuk droplet dinamakan fase terdispersi dan fase yang mengelilingi droplet yang terdispersi dinamakan fase kontinyu.

Umumnya emulsifier merupakan senyawa organik yang memiliki dua gugus, baik yang polar maupun nonpolar dalam struktur kimianya, hal ini yang menyebabkan emulsifier dapat mengurangi tegangan antar permukaan kedua fase larutan dalam emulsi sehingga kedua zat tersebut dapat bercampur. Gugus nonpolar emulsifier akan mengikat minyak (akan mengelilingi molekul minyak atau partikel minyak) sedangkan gugus polar pengemulsi tersebut (mengikat air dengan kuat). Bagian polar kemudian akan terionisasi menjadi bermuatan negatif, hal ini menyebabkan minyak juga menjadi bermuatan negatif. Partikel minyak kemudian akan tolak-menolak sehingga dua zat yang pada awalnya tidak dapat larut tersebut kemudian menjadi stabil.

Lemak atau minyak merupakan trigliserida dengan satu gugus gliserol yang memiliki tiga tangan, yang masing-masing berikatan dengan asam lemak. Asam lemak inilah yang bersifat non polar. Sedangkan gliserol sendiri bersifat polar. Dengan demikian ketika satu atau dua asam lemaknya dilepaskan dari tangan gliserol, maka akan dihasilkan monogliserida atau digliserida yang masing-masing hanya memiliki satu dan dua gugus asam lemak. Asam lemak yang tersisa bisa berikatan dengan lemak, sedangkan tangan gliserol yang kosong bisa berikatan dengan air. Maka jadilah mono dan digliserida yang berfungsi sebagai penghubung antara air dan minyak atau menjadi emulsifier sintesis.



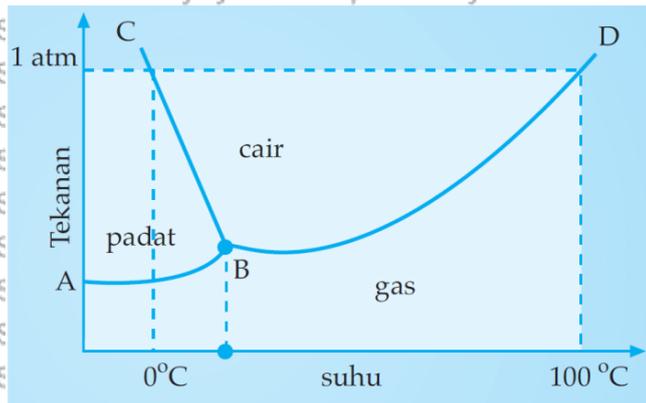
Gambar 2.9 menunjukkan ujung polar akan berikatan dengan air dan non polarnya berikatan dengan lemak. Maka terjadilah emulsi yang menyebabkan keduanya kelihatannya seperti bercampur. Emulsifier bertindak sebagai jembatan penghubung dimana sisi *hidrofilic* akan berikatan dengan fase air dan sisi *lipophilic* berikatan dengan fase minyak menghasilkan campuran air dan minyak.



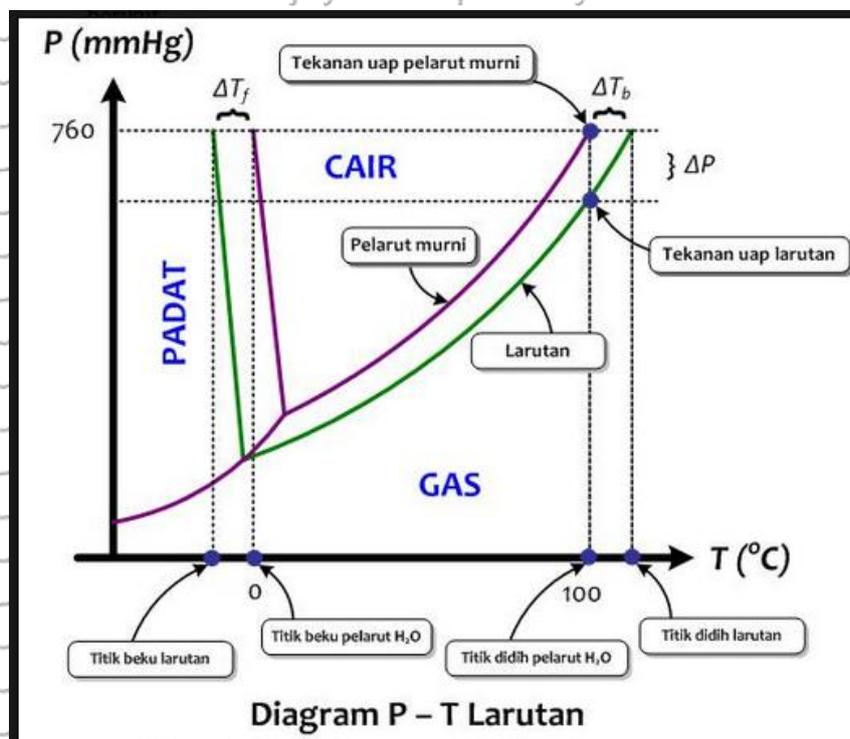
Gambar 2.9. Sistem emulsi

2.8 Larutan

Larutan adalah campuran antara dua zat atau lebih yang bersifat homogen. Salah satu zat berfungsi sebagai pelarut (*solvent*) dan yang lain sebagai zat terlarut (*solute*). Jumlah zat yang lebih sedikit disebut zat terlarut, sedangkan jumlah zat yang lebih banyak disebut zat pelarut. Adanya perbedaan jumlah partikel zat terlarut dalam suatu pelarut akan menyebabkan perbedaan sifat suatu larutan. Sifat suatu larutan yang hanya tergantung pada jumlah partikel (konsentrasi) zat terlarut di dalam larutan tetapi tidak tergantung pada jenis zat terlarutnya disebut sifat koligatif larutan.



Gambar 2.10. Diagram P - T (tekanan - suhu) air



Gambar 2.11. Diagram P-T air dan larutan (Silberberg, 2006)

Gambar 2.10 menunjukkan hubungan antara tekanan dengan suhu suatu zat pada fase padat, cair, gas, dan kesetimbangan fase. Pada tekanan 1 atm, titik didih air adalah 100 °C. Perhatikan kurva B - D pada diagram P - T air. Jika $P < 1$ atm maka titik didih < 100 °C. Jika $P > 1$ atm maka titik didih > 100 °C.

Gambar 2.11 menunjukkan bila ke dalam pelarut dilarutkan suatu zat maka akan terjadi interaksi antara zat terlarut dan pelarut sehingga menyebabkan larutan sukar menguap. Akibatnya tekanan uap larutan akan menurun. Tekanan uap menjadi lebih rendah dibandingkan tekanan uap pelarut murninya. Penurunan tekanan uap jenuh larutan

yang lebih rendah dibanding tekanan uap jenuh pelarut murni menyebabkan titik didih larutan lebih tinggi daripada titik didih pelarut murni. Namun, sebaliknya menyebabkan penurunan titik beku larutan

2.9 Pembekuan

Pembekuan dalam ilmu fisika dan kimia adalah proses dimana terjadi perubahan wujud cairan menjadi padatan. Sedangkan peleburan, adalah kebalikan dari proses pembekuan di mana terjadi perubahan wujud padatan menjadi cairan. Perubahan wujud zat adalah perubahan termodinamika dari satu fase benda ke keadaan wujud zat yang lain.

Perubahan wujud zat ini bisa terjadi karena peristiwa pelepasan dan penyerapan kalor. Perubahan wujud zat terjadi ketika titik tertentu tercapai oleh atom/senyawa zat tersebut yang biasanya dikuantitaskan dalam angka suhu. Titik leleh/beku adalah temperatur di mana terjadinya perubahan fase tersebut. Titik leleh dan titik beku pada sebagian besar zat/material, biasanya sama. (<https://id.wikipedia.org/wiki/Pembekuan>)

Pada saat melebur zat memerlukan kalor dan saat membeku zat melepaskan kalor. Banyaknya kalor yang diperlukan suatu zat pada saat melebur, di titik leburnya disebut kalor beku, sedangkan banyaknya kalor yang dilepaskan suatu zat pada saat membeku di titik bekunya disebut kalor lebur. Pada tekanan tertentu kalor lebur sama dengan kalor beku dan titik lebur sama dengan titik beku, kalor beku dan kalor lebur juga disebut kalor laten (kalor tersembunyi), yaitu kalor laten beku dan kalor laten lebur.

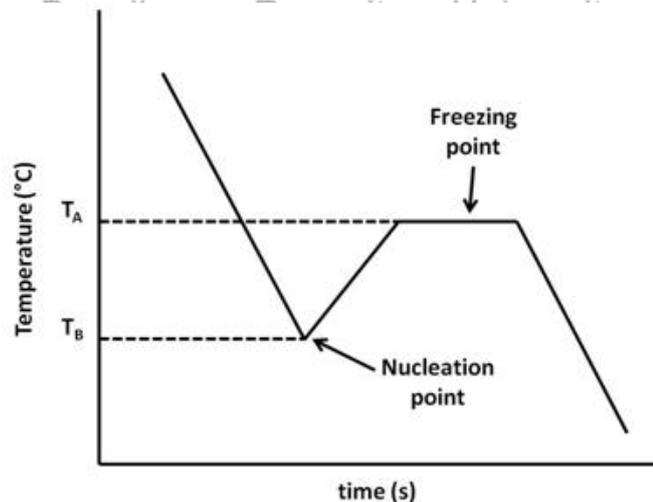
Untuk beberapa bahan murni, seperti air murni, titik beku lebih rendah dari titik leleh. Titik beku air akan berada pada temperatur yang sama pada titik leleh ketika terdapat *agent nucleation* untuk menghindari atau mencegah terjadinya *supercooling*.

Supercooling merupakan suatu keadaan yang dialami oleh suatu zat cair yang mengalami penurunan suhu secara drastis sampai dibawah titik bekunya yang tidak diimbangi dengan pelepasan kalor. Titik beku air adalah $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($32\text{ }^{\circ}\text{F}$, 273 K). Tanpa adanya *agent nucleation*, air akan *supercool* hingga $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($-43.6\text{ }^{\circ}\text{F}$, 231 K) dimana mereka membeku secara homogen (Koop, 2004 dan Murray, 2010). Titik beku air akan sama dengan titik lelehnya, jika ada zat/material nukleasi. Banyak jenis partikulat di lingkungan yang dapat bertindak sebagai inti es (*ice nuclei*), baik alam dan antropogenik, termasuk antara lain; debu, jelaga, bahan organik, bakteri, serbuk sari, spora jamur dan abu vulkanik (Murray, *et al.* 2012 dan Christner, *et al.* 2008). Hal ini menyebabkan air keran dan air hujan akan membeku pada temperatur yang sama dengan temperatur lelehnya.

2.10 Nukleasi

Nukleasi adalah proses pembentukan inti. Gambar 2.12 menunjukkan titik nukleasi yang merupakan proses awal atau langkah pertama dalam kristalisasi, karena itu menentukan apakah kristal dapat terbentuk. Nukleasi adalah tunas yang sangat lokal dari fase termodinamika yang berbeda. Ini adalah proses di mana ion, atom, atau molekul mengatur diri mereka dalam karakteristik pola kristal padat, membentuk sebuah situs di mana penyimpanan partikel tambahan sebagai kristal tumbuh.

Pada umumnya pembentukan inti lebih sulit terjadi pada suatu zat /bahan yang uniform/seragam, dengan proses yang disebut nukleasi homogen. Terciptanya sebuah inti mengisyaratkan terbentuknya suatu fase antarmuka pada batas yang baru. Hanya dengan adanya es nucleators yang menjamin kristalisasi air pada suhu mendekati 0 °C; tanpa mereka air akan *supercool*.



Gambar 2.12. Kurva *Temperature-time* untuk PCM

Pembentukan kristal es dapat disebabkan oleh kombinasi molekul-molekul air yang disebut dengan nukleasi homogenik, atau pembentukan inti di sekitar partikel tersuspensi yang dikenal dengan nama nukleasi heterogen (Fellows, 2000). Nukleasi homogen terjadi dalam kondisi di mana zat terbebas dari zat pengotor yang pada umumnya berperan sebagai inti ketika terjadi proses pembekuan. Nukleasi heterogen terjadi ketika molekul-molekul air bersatu dengan agen nukleasi seperti benda asing, zat tak terlarut, atau bahkan dinding pembungkus (Sahagian dan Goff, 1996). Nukleasi heterogen dapat memicu pembentukan inti es lebih cepat, sehingga dengan demikian *supercooling* dapat diminimalisir dan bahkan dapat diabaikan atau dihilangkan.



Syarat agen nukleasi (*Nucleating Agent*)

Dincer & Rosen, (2011), Khadiran, *et al.* (2016) menyatakan agar zat atau bahan menjadi efektif sebagai agen nukleasi harus memenuhi kriteria berikut:

- Memiliki titik leleh lebih tinggi dari suhu tertinggi dicapai oleh PCM dalam siklus penyimpanan.
- Dapat larut dalam air pada semua suhu.
- Tidak membentuk larutan padat (mengendap) dengan PCM.
- Memiliki struktur kristal yang sama dengan yang ada pada PCM.
- Memiliki dimensi sel satuan yang tidak berbeda lebih dari 10% dari yang dari PCM.
- Tidak bereaksi kimia dengan PCM.

Sifat kimia :

- Siklus mencair dan membeku dapat terjadi secara reversibel.
- Stabil secara kimia (*Chemical stability*).
- Tidak terjadi perubahan bentuk selama proses meleleh/membeku, sepanjang hidup.
- Tidak bersifat korosif terhadap *building materials*.
- Tidak beracun, tidak mudah terbakar dan tidak dapat meledak.

Sifat teknis :

- Sederhana (*simplicity*), dapat diterapkan (*applicability*), keefektifan (*effectiveness*), kekompakan (*compactness*), kesesuaian (*compatibility*), keberlangsungan (*viability*) dan keandalannya (*reliability*).

Sifat ekonomi :

- Tersedia dalam jumlah besar dan berlimpah.
- *Effective cost (low cost)*

2.11 Analisis Termal

Gambar 2.13 menjelaskan bahwa diagram skematik *Differential Scanning Calorimetry* (DSC). Metode termal yang paling populer dan secara luas digunakan untuk mengkarakterisasi sifat *thermophysical* polimer. DSC dapat mengukur sifat termoplastik penting termasuk:

- Melting suhu
- Kalor peleburan
- Persen kristalinitas
- Tg atau kelembekan

- Kristalisasi
- Kehadiran recyclates/ regrinds
- plastisizer
- Polimer campuran (munculnya, komposisi dan kompatibilitas)

DSC atau Kalorimetri pemindaian adalah teknik *thermoanalytical* di mana perbedaan dalam jumlah panas yang dibutuhkan untuk meningkatkan suhu dari sampel dan acuan yang diukur sebagai fungsi temperatur. Baik sampel dan acuan yang sangat dipertahankan pada suhu yang sama pada hampir seluruh percobaan.

Secara umum, program suhu untuk analisis DSC dirancang seperti bahwa peningkatan suhu pemegang sampel linear sebagai fungsi waktu. Sampel referensi harus memiliki kapasitas panas yang jelas atas kisaran temperatur akan dipindai.

Prinsip dasar yang mendasari teknik ini adalah, bila sampel mengalami transformasi fisik seperti transisi fase, lebih (atau kurang) panas harus mengalir ke referensi untuk mempertahankan keduanya pada temperatur yang sama.

Lebih atau kurang panas yang harus mengalir ke sampel tergantung pada apakah proses ini eksotermik atau endotermik. Misalnya, sebagai sampel padat meleleh, cairan itu akan memerlukan lebih banyak panas mengalir ke sampel untuk meningkatkan suhu pada tingkat yang sama sebagai acuan.

Hal ini disebabkan penyerapan panas oleh sampel karena mengalami transisi fase endotermik dari padat menjadi cair. Demikian juga, sampel ini mengalami proses eksotermik (seperti kristalisasi), panas yang lebih sedikit diperlukan untuk menaikkan suhu sampel. Dengan mengamati perbedaan aliran panas antara sampel dan referensi, diferensial scanning kalorimeter mampu mengukur jumlah panas yang diserap atau dilepaskan selama transisi tersebut.

Hasil percobaan DSC adalah kurva pemanasan atau pendinginan. Diferensial kalorimetri scanning dapat digunakan untuk mengukur beberapa sifat karakteristik sampel.

Dengan menggunakan teknik ini memungkinkan untuk mengamati peristiwa fusi dan kristalisasi serta suhu transisi gelas (T_g).

Transisi gelas mungkin terjadi karena suhu padatan amorf meningkat. Transisi ini muncul sebagai langkah dalam dasar rekaman dari sinyal DSC. Hal ini disebabkan sampel mengalami perubahan dalam kapasitas panas; tidak ada perubahan fase formal yang terjadi. Dengan meningkatnya suhu, padatan amorf akan menjadi kurang kental.



Di beberapa titik molekul dapat memperoleh cukup kebebasan gerak untuk secara spontan mengatur diri mereka sendiri menjadi bentuk kristal. Hal ini dikenal sebagai suhu kristalisasi (T_c). Transisi ini dari amorf padat ke padat kristal adalah proses eksotermik, dan hasil dalam puncaknya pada sinyal DSC.

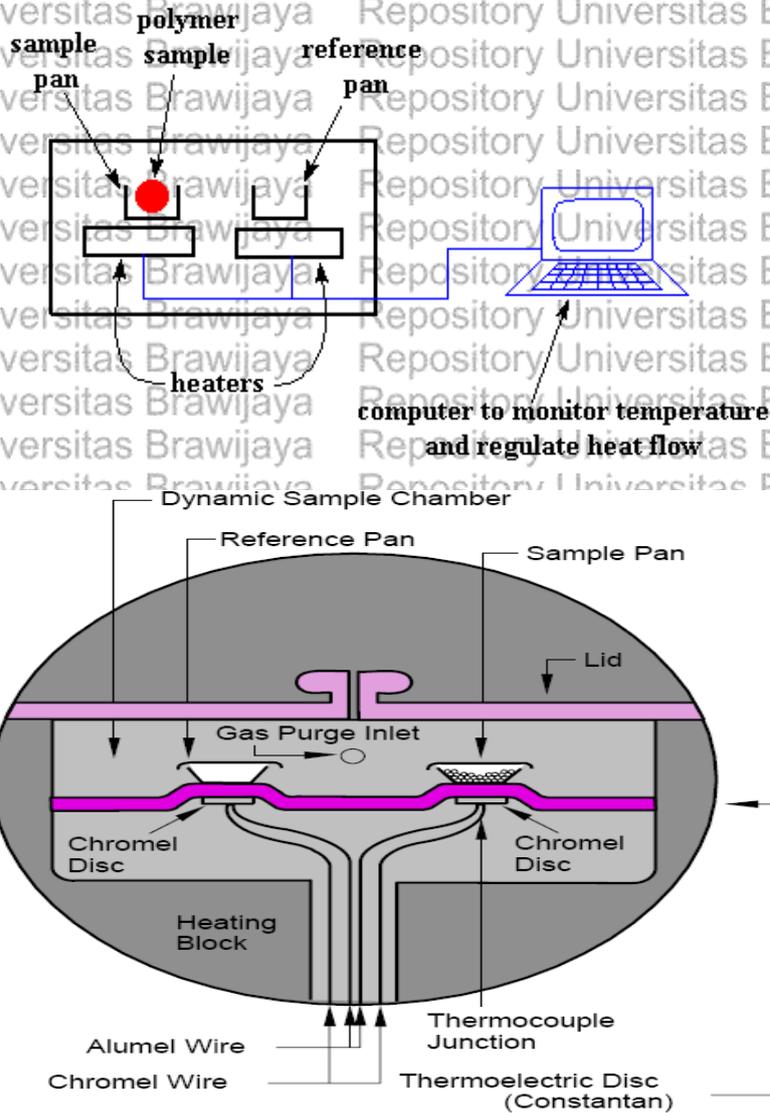
Akibat suhu meningkat sampel akhirnya mencapai suhu leleh (T_m). Hasil proses peleburan di puncak endotermik dalam kurva DSC. Kemampuan untuk menentukan suhu transisi dan entalpi DSC membuat perangkat yang tidak ternilai dalam memproduksi diagram fase untuk sistem berbagai reaksi kimia.

Menurut Martianingsih dan Atmaja (2009), DSC merupakan salah satu metode dalam analisis termal untuk mengetahui fase-fase transisi pada polimer. Sedangkan menurut Saputra (2009), DSC adalah suatu teknik analisa termal yang mengukur energi yang diserap atau diemisikan oleh sampel sebagai fungsi waktu atau suhu. Ada dua metode deteksi yaitu metode *power composition* dan metode *heat flux* (Teramoto, 1990).

DSC terdiri dari dua wadah (pan), yaitu *reference pan* dan *sample pan*. *Sample pan* adalah tempat untuk meletakkan *sample* yang akan dianalisa, sedangkan di *reference pan* diletakkan suatu bahan acuan. Menurut Teramoto (1990), DSC akan mengukur perbedaan aliran panas antara *sampel* dengan standar/*referen* yang telah diketahui. Kedua *pan* yaitu *sampel* dan *referen* dihubungkan dengan pemanas dan termokopel untuk mengontrol suhu pemanasan dan perubahan suhu yang dihasilkan.

DSC dapat digunakan untuk menganalisis sifat termal sampel seperti *melting point* dan *enthalpy*, kristalisasi, *supercooling*, *solid-solid transitions* dan *polymorphism*, transisi glass dari bahan amorphous, reaksi kimia seperti dekomposisi dan polimerisasi serta reaksi entalpi.

Analisis termal dan kalorimetri untuk air, memungkinkan untuk mengamati kristalisasi, leleh (es) serta penguapan. Yang sesuai dengan fenomena entalpi yang cukup tinggi, bahkan sampel air yang sedikit atau larutan encer dapat dianalisis dengan standar DSC.



Gambar 2.13. Diagram skematik Differential Scanning Calorimetry

2.12 Penelitian PCM Suhu Rendah Sebelumnya

Tabel 2.5 menunjukkan penelitian PCM sebelumnya untuk aplikasi temperatur rendah. Larutan garam eutektik dalam air menunjukkan mempunyai titik leleh lebih rendah dari 0 °C. Larutan garam banyak digunakan dalam industri karena biaya murah. Kelemahan larutan garam sebagai PCM adalah pembentukan inti es kurang baik dan bersifat korosif terhadap material logam.

Tabel 2.5 juga menunjukkan beberapa bahan yang mempunyai titik leleh lebih rendah dari 0 °C. Zat antibeku yang mempunyai titik leleh lebih rendah dari 0 °C, seperti *Diethylene glycol*, *tryethylene glycol*. Sedangkan jenis organik adalah *dodecane* dan jenis *eutectic organic* adalah *Tetradecane* dicampur *octadecane*.

Table 2.5 *Thermophysical properties of materials for cold storage (melting temperature up to 20 °C)*
(Cio, et al. 2012)

Composition	Type	Melting Temperature (°C)	Heat of fusion (kJ/kg)	Thermal conductivity (W/m K)	Density (kg/m ³)	Reference
24.8 wt.% HCl+ H ₂ O	<i>Eutectic water-salt solution</i>	-86	-73.77 (kJ/mol)	—	—	[22]
24 wt.% LiCl+ H ₂ O	<i>Eutectic water-salt solution</i>	-67	-36.26 (kJ/mol)	—	—	[22]
30.5 wt.% CaCl ₂ + H ₂ O	<i>Eutectic water-salt solution</i>	-49.5	-76.81 (kJ/mol)	—	—	[22]
21.01wt.% MgCl ₂	<i>Eutectic water-saltsolution</i>	-33.5	-36.30 (kJ/mol)	—	—	[22]
Al(NO ₃) ₃ (30.5 wt.%) + H ₂ O	<i>Eutectic water-saltsolution</i>	-30.6	131	—	1283 (l) 1251(s)	[4]
27.9wt% Li ₂ SO ₄ + H ₂ O	<i>Eutectic water-salt solution</i>	-23	-26.10 (kJ/mol)	—	—	[22]
NaCl (22.4 wt.%) + H ₂ O	<i>Eutectic water-salt solution</i>	-21.2	222	—	1165 (l) 1108 (s)	[4]
23.3 wt.% NaCl+ H ₂ O	<i>Eutectic water-salt solution</i>	-21.2	233 (5.0) (kJ/mol)	—	—	[22]
0.8 wt.% NaCl+ H ₂ O	<i>Eutectic water-salt solution</i>	—	235	—	—	[22]
4.3 wt.% NaCl+ H ₂ O	<i>Eutectic water-salt solution</i>	—	231	—	—	[22]
8.4 wt.% NaCl+ H ₂ O	<i>Eutectic water-salt solution</i>	—	233	—	—	[22]
26.3 wt.% NaCl+ H ₂ O	<i>Eutectic water-salt solution</i>	—	234	—	—	[22]
19.7 wt.% KCl+ H ₂ O	<i>Eutectic water-salt solution</i>	-10.6	18.43 (kJ/mol)	—	—	[22]
Diethylene glycol	<i>Eutectic</i>	-10	247	—	1200 (l)	[4]
6 wt.% KCl+ H ₂ O	<i>Inorganic</i>	-10	—	—	—	[24]
Dodecane	<i>Organic</i>	-9.6	216	2.21 (l)	—	[17]
22.1 wt.% BaCl ₂ + H ₂ O	<i>Eutectic water-salt solution</i>	-7.7	-10.2 (kJ/mol)	—	—	[22]
Triethylene glycol	<i>Organic</i>	-7	247	—	1200 (l)	[4]
16.5 wt.% KHCO ₃ + H ₂ O	<i>Inorganic</i>	-6	—	—	—	[24]
18.63 wt.% MgSO ₄ + H ₂ O	<i>Eutectic water-salt solution</i>	-4.8	-84.96 (kJ/mol)	—	—	[22]
Tetradecane + octadecane	<i>Eutectic Organic</i>	-4.02	227.52	—	—	[17]
20.5 wt.% NaCO ₃ + H ₂ O	<i>Inorganic</i>	-3	—	—	—	[24]
6.49 wt.% K ₂ SO ₄ + H ₂ O	<i>Eutectic water-salt solution</i>	-1.55	26.88 (kJ/mol)	—	—	[22]
4.03 wt.% Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	<i>Eutectic water-salt solution</i>	-1.2	-1.07 (kJ/mol)	—	—	[22]

Tabel 2.5 (lanjutan)

Composition	Type	Melting Temperature (°C)	Heat of fusion (kJ/kg)	Thermal conductivity (W/m K)	Density (kg/m ³)	Reference
H ₂ O		0	333	0.6 (l)	998 (l)	[4]
		0	333	2.2 (s)	917 (s)	[4]
		0	333	0.612	998 (l)	[11]
		0	334	0.61	917 (s)	[11]
		0	334	0.61	996 (s)	[13]
H ₂ O + polyacrylamide	Compound	0	295	0.486	1047 (l)	[4]
91.67% tetradecane + 8.33% hexadecane	Eutectic organic	1.7	156.2	-	-	[17]
Tetradecane + docosane	Eutectic organic	1.5-5.6	234.33	-	-	[17]
Tetradecane + geicosane	Eutectic organic	3.54-5.56	200.28	-	-	[17]
K ₂ HPO ₄ ·6H ₂ O	Salt hydrates	4	109	-	-	[12]
Na ₂ SO ₄ (31 wt.%)	Inorganic eutectic comp	4	234	-	-	[3]
NaCl (13 wt.%)						
KCl (16 wt.%)						
H ₂ O (40 wt.%)						
KF·4H ₂ O	Paraffin	4.5	165	-	-	[3]
Tetrahydrofuran (THF)	Eutectic organic	5	280	-	970 (s)	[4]
Microencapsulated 94% tetradecane + 6% tetradecanol	Organic	5.1	202.1	-	-	[25]
Microencapsulated 100% tetradecane	Organic	5.2	215	-	-	[25]
Microencapsulated 96% tetradecane + 4% tetradecanol	Organic	5.2	206.4	-	-	[25]
Bulk 100% tetradecane	Organic	5.5	215	-	-	[25]
Bulk 96% tetradecane + 4% tetradecanol	Organic	5.5	206.4	-	-	[25]
Bulk 94% tetradecane + 6% tetradecanol	Organic	5.5	202.1	-	-	[25]
Paraffin C14	Organic	5.5	228	-	-	[18]
		4	153	-	-	[11]
		4.5	165	-	-	[13]
No. of carbon atoms: 14	Paraffin	5.5	228	-	-	[12]



BAB III KERANGKA KONSEP

3.1 Kerangka Konsep

Teknologi *thermal energy storage* (TES) menggunakan *phase change materials* (PCM) tidak hanya meningkatkan kinerja dan keandalan sistem energi tetapi berguna untuk meningkatkan efisiensi energi dan penghematan energi serta mengurangi ketidaksesuaian antara pasokan dan permintaan energi. Teknologi *latent heat thermal energy storage* (LHTES) adalah yang paling menarik karena kemampuan PCM dalam menyimpan jumlah energi yang sangat besar per unit massa kemudian melepaskan pada suhu hampir konstan. Selain itu, LHTES dapat mencapai kepadatan penyimpanan energi yang lebih tinggi, ukuran yang lebih kecil dari sistem dan rentang suhu sempit pada proses peleburan dan pembekuan dengan *sensible heat storage* (SHS). PCM menyerap energi sebagai perubahan fase terjadi selama proses pemanasan dan kemudian dapat melepaskan energi ini selama pendinginan. Bila suhu sekitarnya naik, ikatan kimia dari bahan akan memecah dimana materi akan berubah dari padat menjadi cair. Perubahan fase ini merupakan proses endoterm dan sebagai hasilnya akan menyerap panas. Pada saat suhu sekitarnya turun lagi, PCM akan kembali ke keadaan padat dan melepaskan panas yang diserap. Siklus ini menstabilkan suhu interior, memotong beban puncak pendinginan dan mengurangi beban pemanasan. Jumlah kalor yang dilepas oleh materi yang bersuhu lebih tinggi akan sama dengan jumlah kalor yang diterima oleh materi yang suhunya lebih rendah.

Persyaratan utama dari bahan yang akan digunakan untuk perubahan fasa penyimpanan energi termal harus memiliki panas yang laten besar dan suhu perubahan fasa yang sesuai, tergantung pada aplikasi di mana PCM akan diterapkan. Mereka harus memiliki suhu leleh berbaring di kisaran suhu operasi praktis, meleleh kongruen dengan tingkat *supercooling* minimum dan secara kimia stabil, tersedia dalam jumlah besar dengan biaya rendah, tidak beracun dan tidak korosif. Meskipun, suhu peleburan/pembekuan mereka terletak pada rentang operasi, banyak PCM tidak memenuhi kriteria yang dibutuhkan untuk perangkat penyimpanan energi panas yang cukup karena tidak ada bahan tunggal yang dapat memiliki semua sifat yang diperlukan untuk TES. Oleh karena itu, bahan yang tersedia yang akan digunakan dan sifat termo-fisik mereka ditingkatkan

dengan melakukan perubahan yang sesuai dalam desain sistem atau dengan menggunakan agen eksternal. Dengan demikian, pemilihan PCM cocok untuk setiap aplikasi tertentu merupakan hal yang penting.

Berbagai macam bahan PCM anorganik dan organik dan campuran telah diteliti untuk aplikasi LHTES. Di antara semua bahan, PCM organik memiliki keuntungan dari sifat mereka menjaga secara stabil dari berapa kali mereka meleleh atau membeku. Salah satu PCM organik yang paling populer adalah lilin parafin, karena jangkauan suhu perubahan fasa luas, supercooling dapat diabaikan dan secara kimia stabil. Namun, dibandingkan dengan air/es, parafin memiliki biaya yang lebih tinggi, perubahan volume tinggi (14%), panas laten yang lebih rendah dan konduktivitas termal yang lebih rendah.

Sejauh ini, PCM paling terkenal adalah air. Air banyak digunakan sebagai bahan perubahan fasa (PCM) untuk penyimpanan dingin karena memiliki sifat termal yang sangat baik seperti; kehandalan, biaya rendah, panas spesifik yang tinggi, kepadatan tinggi, kapasitas laten tinggi 334 kJ/kg dan aman. Selain itu, air telah digunakan dalam banyak aplikasi terutama untuk sistem pendingin udara pada pergeseran beban puncak. Teknologi ini telah digunakan dan tersedia secara komersial. Sayangnya, untuk aplikasi pada suhu di bawah 0 °C air tidak sesuai. Air memiliki derajat *supercooling* yang besar selama proses pembekuan. Pengaruh *supercooling* membuat perlu untuk menurunkan suhu jauh di bawah suhu perubahan fasa untuk memulai kristalisasi dan melepaskan panas laten yang tersimpan di PCM. Jika pembentukan inti tidak terjadi dan suhu tidak tercapai, PCM tidak akan membeku sama sekali dan dengan demikian hanya menyimpan panas sensibel. Ketika media perpindahan panas tidak pada suhu yang cukup rendah untuk mengatasi efek *supercooling*, dapat menyebabkan masalah pengisian penyimpanan. Derajat *supercooling* air yang besar selama proses pembekuan membuat suhu penguapan dari mesin pendingin (*refrigerator*) yang lebih rendah, dan mengurangi efisiensi pendinginan. Oleh karena itu, dalam aplikasi praktis dari PCM, tingkat *supercooling* merupakan parameter penting dan dapat memiliki pengaruh besar pada kinerja sistem.

Sebuah PCM dengan suhu leleh/beku yang mudah dapat diatur adalah sangat penting. Titik leleh dan titik beku adalah faktor yang paling penting bagi PCM dalam aplikasi apapun. PCM harus memiliki titik beku dan titik leleh pada kisaran suhu operasi praktis. Untuk merubah air menjadi bentuk es/padat membutuhkan suatu inti (*nuclei*) untuk membentuk kristal es. Pembentukan inti terjadi karena penggabungan molekul air yang sesuai dengan dibutuhkan dalam ukuran yang cukup untuk bertahan dan menyediakan suatu inti untuk pertumbuhan kristal es (*growth*). Pembentukam kristal es



(*nucleation*) terjadi setelah pembentukan inti es, molekul air akan bergabung dengan *nuclei* yang sudah terbentuk. Pembentukan butiran inti sangat penting untuk menginisiasi pembekuan sehingga suhu dapat diturunkan dibawah 0°C tanpa terjadi kristalisasi. Interaksi antara pembentukan kristal es dan pertumbuhan ukuran kristal menentukan karakteristik kristal yang terbentuk seperti ukuran, distribusi dan morfologi dari kristal. Dengan demikian penting untuk menemukan agen nukleasi yang dapat merangsang pembentukan inti es heterogen (*heterogenously nucleation*) dari bahan PCM. Jika metode ini dapat dikembangkan sehingga dapat menginduksi pembentukan inti es lebih cepat, kemajuan yang signifikan akan dapat dibuat dalam membatasi atau meminimalkan *supercooling* dan pemisahan fase, sehingga suhu beku/dingin sensitif dapat disesuaikan.

Selama ini, untuk menurunkan titik beku air sebagai PCM untuk aplikasi temperatur rendah menggunakan garam hidrat (*hydrates salt*). Garam hidrat adalah garam khusus yang mampu menggabungkan kristalisasi air selama proses pembekuan dan cenderung berubah fase di atas 0°C (32°F). *Eutectics* cenderung solusi garam dalam air yang memiliki fase perubahan suhu di bawah 0°C (32°F). Namun, mempunyai beberapa kelemahan seperti; mencair *incongruently*, perbedaan kepadatan, pemisahan fasa dan sidementasi dalam wadah menyebabkan masalah teknis yang serius dalam aplikasi praktis. Kelemahan lain dari garam hidrat adalah kemampuan pembentukan inti yang kurang baik, yang menyebabkan *supercooling* yang signifikan. Selain itu, masalah korosi komponen logam dalam instalasi penyimpanan energi.

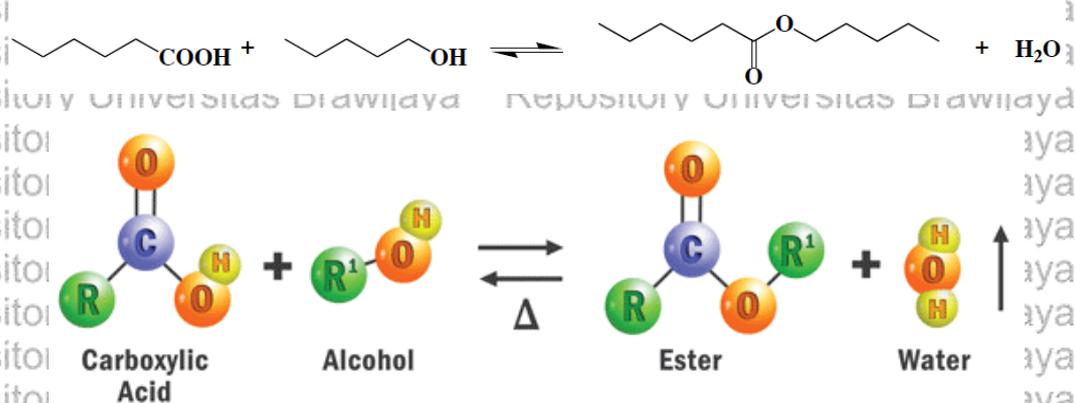
Seiring dengan *trend* perkembangan teknologi PCM ke depan yang berbasis bio, untuk menurunkan titik beku air dibawah 0°C , maka dipilih minyak nabati (ester minyak jagung dan kedelai komersial) sebagai agen nukleasi. Minyak jagung dan minyak kedelai banyak mengandung asam lemak tidak jenuh. Semakin banyak minyak mengandung asam lemak tak jenuh, maka semakin rendah titik lelehnya karena gaya tarik vander waals kurang efektif. Selain itu, diantara semua PCM organik dan campurannya yang telah diselidiki, asam lemak dan ester asam lemak dan campuran eutektik juga memiliki banyak sifat unggul, termasuk kisaran suhu leleh yang tepat, kapasitas panas tinggi, mencair kongruen, sedikit atau tidak ada pendinginan selama fase transisi, tekanan uap lebih rendah, tidak beracun, tidak korosif terhadap logam kontainer, stabilitas termal dan bahan kimia yang baik, biaya rendah, tidak mudah terbakar, perubahan volume kecil dan pasokan tersedia secara kontinyu.

Minyak dan lemak merupakan ester yang besar dan kompleks. Minyak tersusun dari molekul-molekul *triglyceride* yang terdiri dari *glycerol* dan 3 jenis asam lemak bisa jenuh,



tidak jenuh atau campuran jenuh dan tidak jenuh. Salah satu ujung molekul asam lemak ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}-\text{COOH}$) berisi kelompok asam *carboxylic* ($-\text{COOH}$) dan ujung yang lainnya adalah *methyl* (CH_3). Jika minyak nabati ditransesterifikasi akan menghasilkan *methyl ester*. Proses ini merupakan pemutusan molekul besar dengan rantai bercabang panjang *triglyceride* menjadi molekul lebih kecil rantai lurus pendek (*methyl ester*). Reaksi ini dilakukan dengan menambahkan alkohol pada asam lemak yang menyebabkan putusanya hidrogen dari salah satu ujung asam lemak dan kemudian diganti dengan *methyl* (CH_3) yang berasal dari alkohol. Sedangkan gugus $-\text{OH}$ diikat oleh asam lemak jenuh menjadi gliserol yang atom hidrogennya (H) dapat menjadi ion H^+ .

Ester ($\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$) adalah suatu senyawa organik. Ester asam lemak di alam terdapat dalam bentuk ester antara gliserol dengan asam lemak. Disamping itu ada ester antara asam lemak dengan alkohol yang membentuk monoester. Reaksi pembentukan ester disebut reaksi esterifikasi yang merupakan senyawa hasil reaksi antara asam karboksilat dengan alkohol. Pada reaksi esterifikasi, gugus OH dari asam akan terputus kemudian bergabung dengan atom H dari alkohol, membentuk air, sedangkan sisanya membentuk ester.



Gambar 3.1 Reaksi esterifikasi

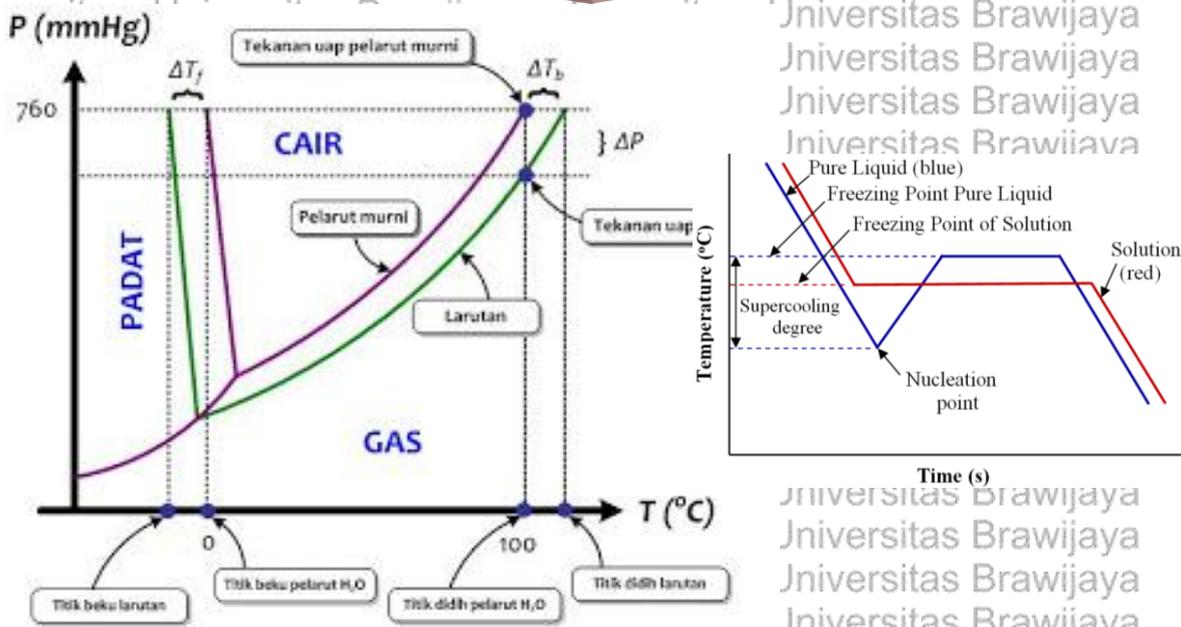
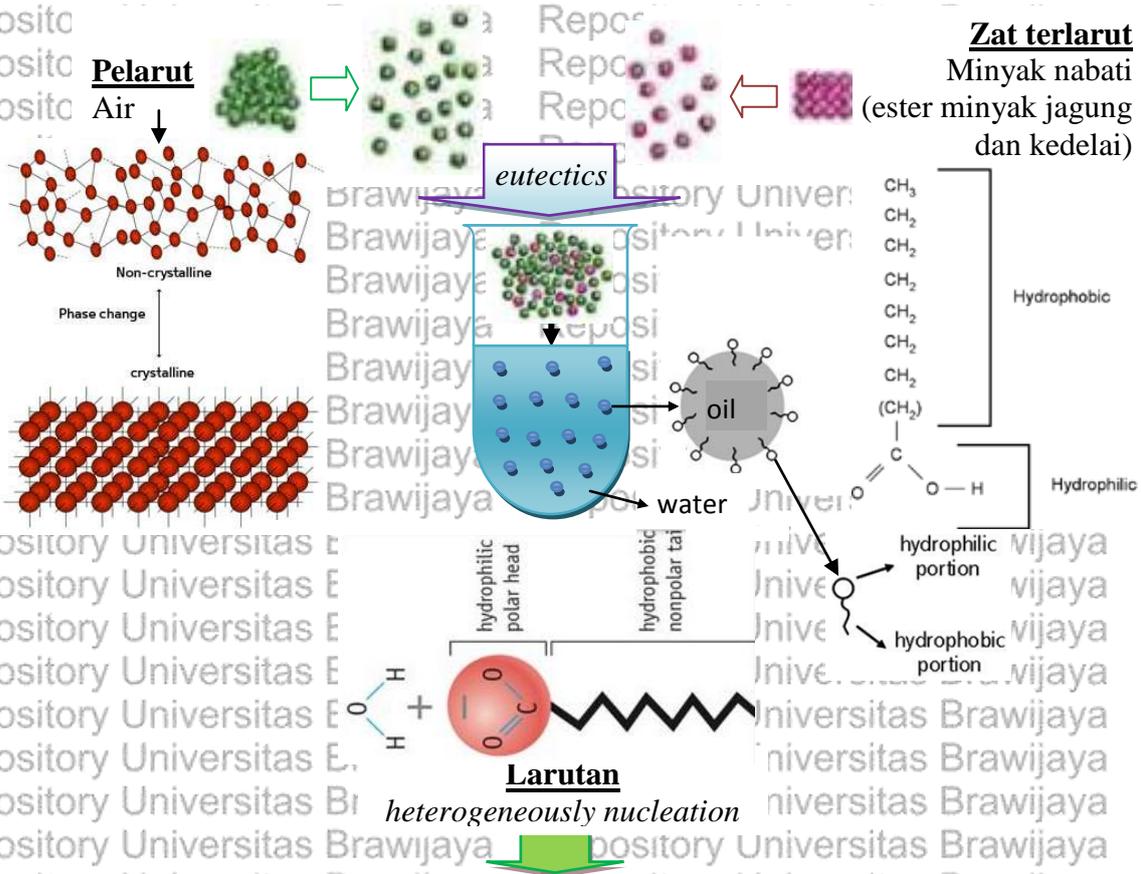
Walaupun dalam ester tidak terbentuk ikatan hidrogen antarmolekulnya, tetapi bisa berikatan hidrogen dengan molekul air (tetapi dengan molekul air bisa membentuk ikatan hidrogen). Salah satu atom hidrogen yang sedikit bermuatan positif dalam sebuah molekul air bisa cukup tertarik ke salah satu dari pasangan elektron bebas pada sebuah atom oksigen dalam sebuah ester sehingga sebuah ikatan hidrogen bisa terbentuk (Ikatan hidrogen bisa terjadi karena sebuah atom oksigen pada sebuah ester bisa menarik atom hidrogen dari sebuah molekul air yang sedikit bermuatan positif). Ester adalah molekul polar sehingga memiliki interaksi antar molekul atau antar dipol-dipol serta gaya dispersi van der Waals.

Pembentukan gaya tarik ini melepaskan energi. Ini membantu menyuplai energi yang diperlukan untuk memisahkan molekul air dari molekul air lainnya dan molekul ester dari molekul ester lainnya sebelum bisa bercampur (Energi yang dilepaskan dalam pembentukan gaya tarik-m menarik ini, membantu memberi energi yang dibutuhkan untuk memisahkan molekul ester dari molekul ester lainnya dan memisahkan molekul air dari molekul air lainnya sebelum mereka bercampur).

Air merupakan komponen utama dari campuran PCM yang akan dikembangkan dengan variasi komposisi kecil dari zat terlarut, maka baik tekanan dan perubahan volume tidak akan jauh berubah. Selain itu, sifat termal (panas spesifik, panas laten fusi) diharapkan tidak jauh berbeda dengan air dan formulasi PCM mengikuti hukum campuran. Secara konsep, sifat suatu larutan merupakan sifat koligatif yang hanya dipengaruhi oleh jumlah partikel zat terlarut (*solute*) yang dicampurkan ke dalam pelarut (*solvent*).

Penambahan minyak nabati (zat terlarut) ke dalam air (pelarut) menyebabkan ion-ion yang dihasilkannya turut menyumbang kuatnya gaya intermolekuler antar partikel pelarut dan zat terlarut. Hal ini menyebabkan sulitnya partikel pelarut menguap dan memerlukan lebih banyak energi untuk mencapai titik didih. Sebaliknya, kuatnya gaya tarik antar partikel tadi akan membebaskan kalor lebih banyak untuk mencapai titik beku sehingga titik beku larutan menjadi turun. Begitu juga halnya, dengan penambahan agen nukleasi kedalam larutan akan dapat memicu pembentukan kristal es lebih cepat dibawah titik beku larutan. Dengan demikian, jika metode ini dapat dikembangkan, kemajuan signifikan akan dapat dibuat dalam pengembangan bahan PCM sesuai dengan temperatur aplikasi.

Berdasarkan kajian pustaka dan dasar teori, maka kerangka konsep secara skematik dapat disusun sebagai berikut:



Karakteristik PCM
(untuk LHTES aplikasi *low and medium temperature* TES)

Gambar 3.2. Kerangka konsep penelitian

3.2 Hipotesis

Air merupakan PCM terbaik saat ini. Salah satu syarat agar air dapat diaplikasikan sebagai PCM untuk suhu dibawah 0°C adalah dengan menambahkan bahan/zat yang mempunyai titik leleh/beku lebih rendah dari 0°C . Minyak nabati (ester minyak jagung dan ester minyak kedelai) dipilih sebagai agen nukleasi untuk menurunkan titik beku air. Minyak dan lemak adalah merupakan trigliserida yang diperoleh dari berbagai sumber mempunyai sifat fisiko-kimia berbeda satu sama lain, karena perbedaan jumlah dan jenis ester yang berada di dalamnya (Sifat fisiko-kimia minyak dan lemak yang satu dengan yang lainnya berbeda, hal ini disebabkan karena jumlah dan jenis kandungan komposisi ester berbeda). Sifat-sifat fisik dan kimia minyak dan lemak sangat dipengaruhi oleh komposisi asam lemak di dalamnya. Minyak nabati terdiri dari berbagai jenis asam lemak dan kandungannya tergantung sumber dan jenis minyak tersebut. Minyak Jagung dan minyak kedelai banyak mengandung asam lemak tak jenuh. Banyaknya kandungan asam lemak tak jenuh akan mempengaruhi titik leleh dari minyak tersebut. Semakin banyak kandungan asam lemak tak jenuh pada minyak akan menyebabkan titik leleh minyak/lemak semakin rendah. Asam lemak atau ester asam lemak memiliki bagian kepala yang bersifat *hidrophilic* dan bagian ekor bersifat *hidrophobic*. Jumlah kandungan *hidrophobic* dan *hidrophilic* akan mempengaruhi tingkat kelarutan/tidak larutnya asam lemak atau ester asam lemak dalam air. Bagian *hidrophilic* dari asam lemak akan larut dalam air dan membentuk ikatan hidrogen dengan air. Adanya zat terlarut (*hidrophilic*) dari ester asam lemak dalam pelarut (air) akan menyebabkan penurunan titik beku larutan (sifat koligatif larutan). Bagian *hidrophobic* asam lemak atau ester asam lemak tidak larut dalam air. Bagian *hidrophobic* akan memicu pembentukan inti es (*agent nucleator*) dalam proses pembekuan air untuk mengurangi/meniadakan *supercooling*. Asam lemak, ester asam lemak dan campurannya mempunyai karakteristik yang baik sebagai bahan PCM organik. Berdasarkan dari kajian pustaka, dasar teori dan kerangka konsep, hipotesisnya dapat disusun sebagai berikut:

1. Jenis dan kandungan minyak nabati (ester minyak jagung atau ester minyak kedelai komersial) menyebabkan titik leleh (*melting point*) atau titik beku (*freezing point*) bahan PCM menurun sehingga sesuai untuk aplikasi temperatur rendah dibawah 0°C , namun mengakibatkan penurunan panas laten (*latent heat*).
2. Prosentase (%) komposisi masing-masing campuran minyak nabati (ester minyak jagung atau ester minyak kedelai komersial) di dalam air mengakibatkan titik leleh (*melting point*) atau titik beku (*freezing point*) bahan PCM menurun sehingga sesuai



untuk aplikasi temperatur rendah dibawah 0°C , namun menyebabkan penurunan panas laten (*latent heat*).

3. Penambahan campuran minyak nabati (ester minyak jagung atau ester minyak kedelai komersial) sebagai *bio*-agen nukleator ke dalam air menyebabkan terjadi proses pembentukan inti es heterogen (*heterogenously nucleation*) sehingga dapat meminimalisir dan bahkan dapat meniadakan *supercooling degree* pada proses pembekuan bahan PCM.



BAB IV

METODE PENELITIAN

4.1 Metoda Penelitian Eksperimen

Sifat termal air keran (*tap water*) dengan persentase yang berbeda dari agen nukleasi sebagai sampel PCM umumnya diukur dengan DSC. Suhu leleh (T_m), suhu beku (T_f), panas laten peleburan (ΔH_m), dan panas laten pembekuan (ΔH_f) adalah hal penting utama sistem TES. Sampel dimasukkan ke dalam wadah panci aluminium tertutup didinginkan dari 25 °C sampai -100 °C dan dipanaskan kembali ke 25 °C pada tingkat pendinginan dan pemanasan 10 °C/menit dengan aliran gas nitrogen konstan pada laju alir 20 ml/menit. Penyimpangan terbesar dalam pengukuran entalpi memiliki $\pm 2\%$ dan penyimpangan terbesar di pengukuran suhu adalah $\pm 0,01$ °C. A semi analisis kesetimbangan digital (akurasi $\pm 0,00001$ g) juga digunakan untuk mengukur berat sampel (mg) untuk uji DSC. Sebagai titik leleh dan kristalisasi diambil suhu awal/dimulainya. Panas laten PCM ditentukan dengan integrasi numerik dari daerah puncak transisi termal.

Meskipun suhu perubahan fasa dan panas laten dari bahan dapat diukur oleh sistem DSC, spesimen yang digunakan dalam DSC sangat kecil (sekitar 10-30 mg) terutama untuk sampel yang mengandung air yang mengarah ke supercooling yang tinggi, kurang tepat untuk digunakan dalam penggunaan praktis. Tingkat *supercooling* merupakan parameter penting untuk PCM. Untuk air murni, supercooling menunjukkan keberadaan air masih berwujud cair pada suhu di bawah 0 °C, sedangkan untuk PCM itu menunjukkan keberadaan fase PCM cair pada suhu di bawah titik bekunya. Sebuah PCM dengan supercooling tinggi, mengakibatkan akan dibutuhkan suhu penguapan jauh lebih rendah bila diterapkan dalam sistem pendingin dan dengan demikian akan mengurangi kinerja dari sistem. Selain itu sebelum membeku, energi yang tersimpan dalam PCM hanya dalam bentuk panas sensibel yang menyebabkan kapasitas penyimpanan energi yang sangat kecil.

Oleh karena itu derajat supercooling untuk kandidat PCM, juga akan diuji dan dibahas. Diagram skema sistem pengukuran supercooling ditunjukkan pada Gambar 4.1.

Hal ini dapat dilihat bahwa sistem pengukuran terdiri bak termostatik dan sistem pencatatan data.



46

4.2 Variabel Penelitian

4.2.1 Variabel bebas (variabel yang direncanakan):

- Komposisi persentase volume (% vol) campuran : minyak jagung komersial/minyak kedelai komersial/minyak biji bunga matahari dengan air.
- Jenis kandungan minyak (prosentase kandungan asam lemak jenuh dan tak jenuh)

4.2.2 Variabel terikat (variabel yang dicari):

- Karakteristik fisika dan termal seperti : titik beku/titik leleh, panas laten fusi, supercooling.

4.2.3 Variabel terkontrol :

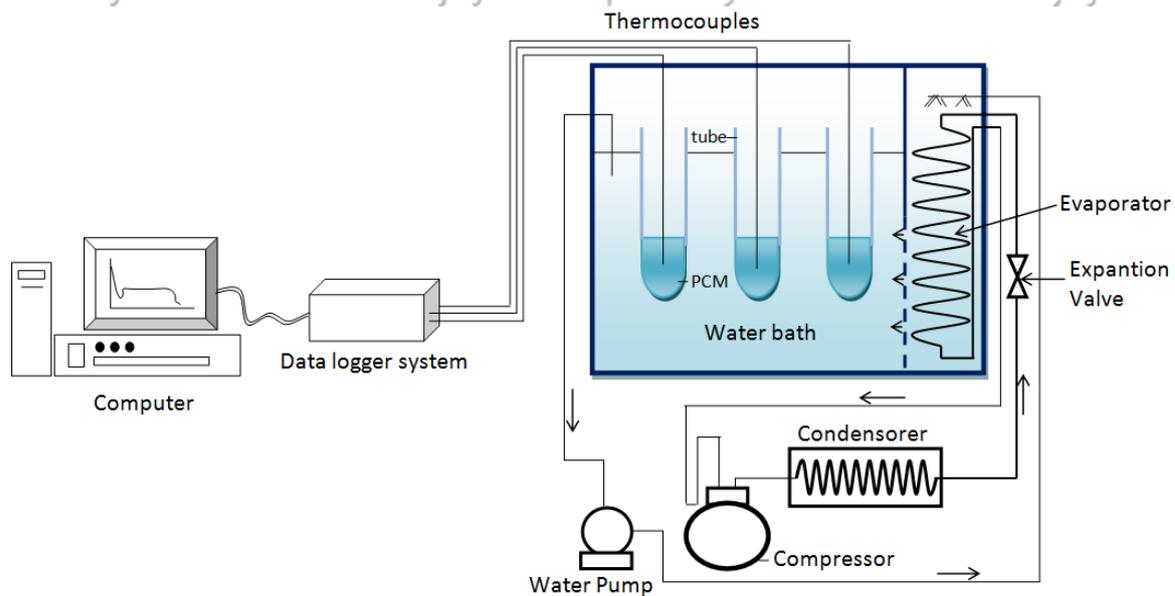
- Suhu pengujian (*water bath temperature*): $-20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dijaga konstan), dengan lama waktu pengujian 30 menit (data diambil/direkam setiap 10 detik).

4.2.4 Variabel tak terkontrol :

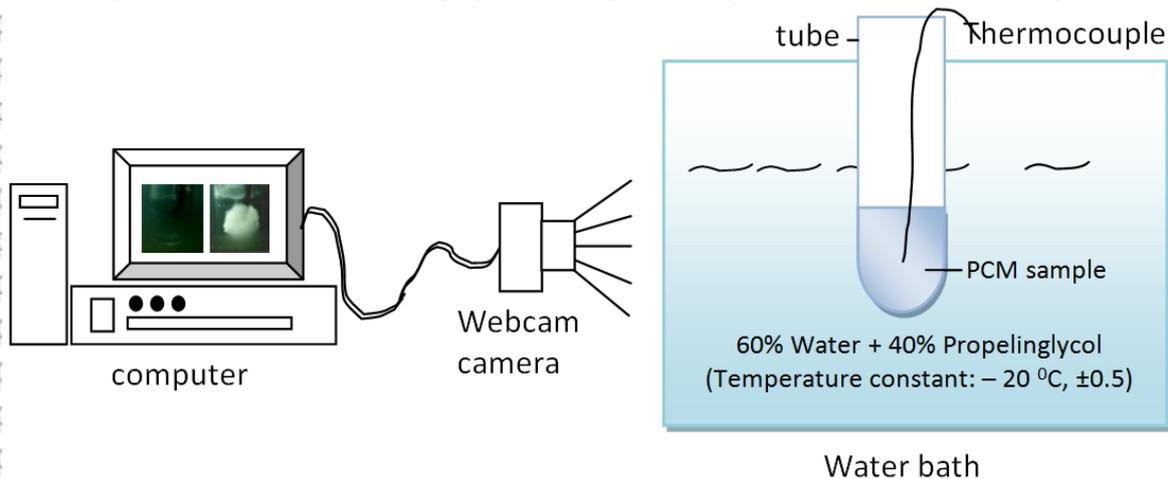
- Kondisi lingkungan (temperatur ruangan, kelembaban dan tekanan).

4.3 Instalasi Penelitian

Rancangan alat uji metode-T yang dibuat untuk pengujian karakteristik atau perilaku membeku - mencairkan sampel bahan PCM.



Gambar 4.1 Diagram skematik dari alat uji eksperimental menggunakan metode T-history.



Gambar 4.2 Diagram skematik metode T-history; untuk mengamati secara visual proses pembekuan

Gambar 4.1 menunjukkan bahwa calon PCM yang terdapat dalam tabung kaca dan dimasukkan ke dalam bak air dari media pendingin. Media pendingin adalah campuran 40% (volume) polypropylene glycol. Media pendingin disirkulasikan dengan pompa melewati evaporator dari sistem pendingin di mana itu didinginkan. Temperatur media pendingin dapat mencapai terendah $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Namun, untuk pengujian, suhu media pendingin dipertahankan stabil pada suhu $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ dengan menggunakan thermostat digital dengan akurasi $\pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Sistem pencatatan data ditunjukkan pada Gambar 4.1 dilengkapi dengan modul data akuisisi dan komputer untuk merekam atau sistem tampilan. Modul data akuisisi memanfaatkan serangkaian Datascan 7000 dari MSL (Sistem Pengukuran Ltd) yang meliputi prosesor pengukuran Datascan 7320 dan modul ekspansi 7020. Setiap modul Datascan terdiri dari 16 saluran input berbeda, secara individual dikonfigurasi untuk tegangan dan pengukuran termokopel. Termokopel jenis T yang digunakan untuk mengukur suhu calon PCM dan media pendingin. Termokopel memiliki kisaran pengukuran suhu $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ sampai $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ dengan kesalahan $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Termokopel dikalibrasi menggunakan kalibrasi air bak dan ketidakpastian presisi termometer $\pm 0,04\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pada rentang temperatur pengujian adalah $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ sampai $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Bagi sebagian besar, kurva entalpi PCM diukur dengan DSC (Perkin Elmer DSC 8000) atau melalui metode T-Sejarah, tetapi jarang dengan kedua metode ini. Gabungan pengukuran DSC dan T-history dapat membantu adanya penyempurnaan penetapan/kepastian dari kurva entalpi PCM, karena sifat material dasar dapat berbeda dari sifat-sifat sampel yang diselidiki dan dampak dari Metode yang digunakan.

Gambar 4.2 menunjukkan bahwa calon PCM yang terdapat dalam tabung kaca dan dimasukkan ke dalam bak air dari media pendingin yang dilengkapi dengan kamera. Dengan demikian proses perubahan fase dan terjadinya nukleasi dapat diamati secara visual

4.4 Bahan dan Alat Penelitian

Bahan PCM untuk LHTES dalam penelitian ini adalah ester minyak alami yang biasa disebut "minyak nabati" diekstrak dari kacang kedelai dan jagung. Minyak nabati ini digunakan tanpa pemurnian lebih lanjut. Ester minyak kedelai dan ester minyak jagung dipilih karena banyak mengandung asam lemak tak jenuh (*Polyunsaturated fatty acids* = PUFA) yang membuat mereka memiliki suhu beku dan leleh relatif rendah. Kelemahan dari PCM organik dalam hal ini minyak nabati adalah mempunyai konduktivitas panas yang rendah. Untuk penelitian ini minyak nabati akan dicampur dengan air yang mempunyai konduktivitas panas yang tinggi. Dengan demikian dari penelitian ini diharapkan dapat dihasilkan material PCM yang mempunyai karakteristik yang baik, sesuai dengan temperatur aplikasi.

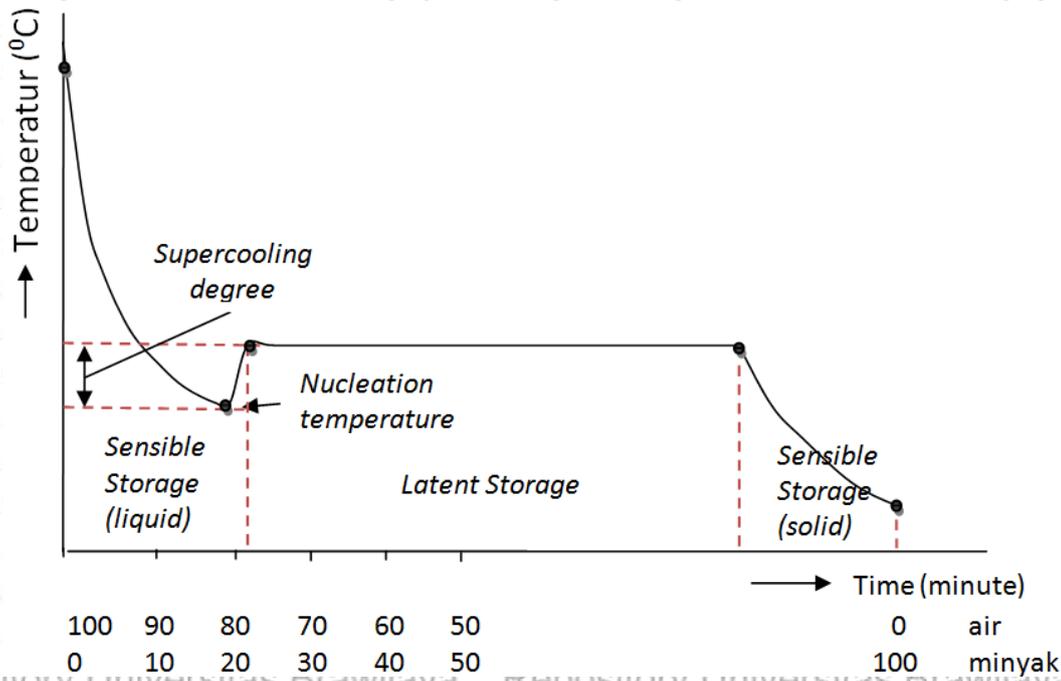
Untuk dapat mengamati terjadinya perubahan temperatur pada material PCM secara visual maka perlu dibuat suatu alat uji (*the T-history method*) di laboratorium Refrigerasi dan Tata udara PNB, adapun bahan dan alat yang dibutuhkan :

- 1) Komponen utama refrigerasi, seperti: kompresor torak 1 Pk, kondensor, evaporator, dan katup ekspansi.
- 2) Komponen tambahan, seperti: *filter dryer*, *sight glass* dan *accumulator*.
- 3) komponen kelistrikan.
- 4) Komponen kontrol, seperti: *Low pressure switch*, *High pressure switch*, *water temperature control in bath*, *ampere meter* dan *sight glass*.
- 5) Pompa air
- 6) Acrylic 10 mm
- 7) *Refrigerant*
- 8) *Propilenglycol*
- 9) Besi pelat, Besi H, alluminium L, dll.

4.5 Persiapan PCM Berbasis Air dengan Larutan Minyak Nabati

Bahan utama PCM yang dikembangkan adalah air. Air murni umumnya membeku pada 0 °C. Untuk mengembangkan konservasi energi pada suhu di bawah 0 °C, dua jenis

zat dapat dicampur dalam proporsi eutektik. Suhu eutektik yaitu suhu perubahan fase terendah. Untuk menurunkan suhu perubahan fase air murni, minyak nabati diterapkan sebagai fasa terdispersi dan air keran sebagai fase kontinu. PCM berbasis air dipersiapkan dengan konsentrasi yang berbeda (volume%) dari minyak nabati (ester minyak kedelai atau jagung) seperti ditunjukkan pada Gambar 4.3. Volume setiap sampel PCM yang diuji disiapkan menjadi 10 ml (10 cc)



Gambar 4.3 Prosentase sampel PCM campuran minyak dengan air

4.5.1 Preparasi sampel

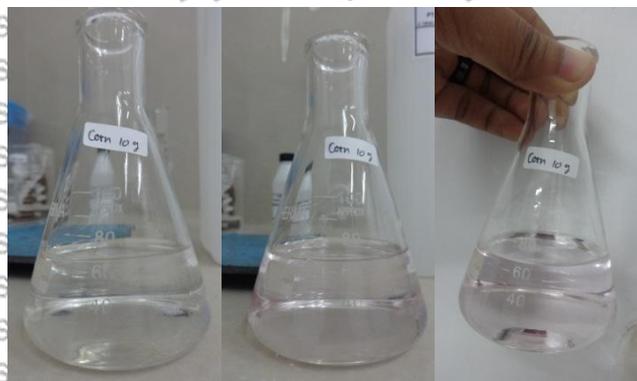
Untuk tahap awal dalam penelitian ini dipilih tiga jenis minyak nabati yang mengandung banyak asam lemak tak jenuh, seperti ester minyak jagung, ester minyak kedelai dan ester minyak matahari. Kemudian setiap minyak diuji kelarutannya dalam air, alkohol 95%, eter, kloroform dan larutan Na_2CO_3 0,5%. Untuk selanjutnya, hanya minyak yang larut dalam air yang akan dibahas dalam penelitian ini sebagai sampel PCM yang akan dikembangkan.



Gambar 4.4 Alat dan bahan



Gambar 4.5 Soya Oil



Gambar 4.6 Corn Oil



4.5.2 Uji kelarutan minyak

a. Bahan

- Minyak nabati (*soya oil ester* dan *corn oil ester*)
- Air keran (*tap water*)
- Alkohol 95%
- Eter
- Kloroform
- Larutan Na_2CO_3 0,5%

Pembuatan larutan Na_2CO_3 0,5% dengan cara 0,5 gram Na_2CO_3 dilarutkan dengan aquades sampai batas garis 100 ml dalam beaker glass.

b. Prosedur pengujian kelarutan minyak

1. Menyiapkan 5 tabung reaksi di isi dengan *tap water*, alkohol 95%, Eter, Kloroform dan larutan Na_2CO_3 0,5% masing-masing sebanyak 1 ml.
2. Menambahkan pada setiap tabung minyak yang akan diuji
3. Mengocok sampai homogen dan didiamkan beberapa saat
4. Mengamati kelarutan minyak yang diuji pada setiap pelarut

4.6 Tempat Penelitian

Untuk pengujian dengan metode T-history, penelitian dilaksanakan di laboratorium Teknik Refrigerasi dan Tata Udara Politeknik Negeri Bali (PNB), untuk komposisi kandungan minyak nabati (ester minyak jagung dan ester minyak kedelai) dialukan di laboratorium sentral Universitas Gajah Mada (UGM) dan pengujian dengan DSC dilakukan di Sentra Teknologi Polimer, BPPT Serpong, Jakarta.

4.7 Rencana Pengumpulan Data

Langkah-langkah yang dilakukan untuk pengambilan data dengan pengujian metode T-history sebagaimana digambarkan pada Gambar 4.1, adalah sebagai berikut :

- Menyiapkan peralatan dan alat uji sebelum dioperasikan dalam keadaan optimum.
- Menyalakan pompa air.
- Menyalakan alat uji dan mengoperasikan hingga temperatur air dalam bak mencapai $-20\text{ }^\circ\text{C}$.
- Menyiapkan bahan uji (campuran minyak dengan air sesuai komposisi yang ingin di teliti).

- Setelah temperatur air dalam bak mencapai $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, secara bersamaan bahan yang akan uji dimasukkan kedalam bak dan dilakukan perekaman gambar oleh kamera serta pengambilan data dengan data logger yang dihubungkan ke komputer.

- Demikian seterusnya dilakukan berulang-ulang dan dengan cara yang sama setiap pengujian sampel yang berbeda.

4.8 Rencana Analisis Data

Performance PCM sistem LHTES secara langsung berkaitan dengan sifat termal dari material PCM yang dipilih. Jika sistem baru yang akan dikembangkan atau dioptimalkan, sifat termal dari PCM harus diketahui secara tepat. Namun, data yang diberikan oleh produsen PCM bisa salah, tidak pasti dan terlalu optimistik (Tyagi and Buddhi, 2007). Ketidakkonsistenan ini dinyatakan dan diukur oleh banyak penulis (Joulin, *et al.* 2011; Castel, *et al.* 2010). Pengukuran harus dilakukan untuk mendapatkan sifat termal PCM yang benar. Sekarang ini teknik yang paling umum digunakan untuk menentukan sifat termal PCM adalah *differential scanning calorimetry* (DSC) dan *differential thermal analysis* (DTA).

Kalor lebur, kalor jenis dan titik leleh/titik beku dapat diperoleh dengan menggunakan teknik DSC (Zhou, *et al.* 2012). Metode DSC memungkinkan untuk mengukur jumlah panas yang mampu diserap atau dilepaskan oleh PCM yang mengalami perubahan suhu (perpindahan kalor), di mana dalam perbedaan jumlah panas yang dibutuhkan untuk meningkatkan suhu dari 2 contoh yang berbeda di dalam kondisi yang sama (sampel dan sifat sampel referensi diketahui) diukur sebagai fungsi temperatur. Untuk menggambarkan reaksi termal yang diperoleh dari sampel dibandingkan dengan reaksi termal dari sampel referensi (Kuznik, *et al.* 2011). Analisis DSC umumnya digunakan untuk mengevaluasi karakteristik termal PCM (Kuznik, *et al.* 2008; Joulin, *et al.* 2011; Castel, *et al.* 2010; Shilei, *et al.* 2007; Medina, *et al.* 2008; Silva, *et al.* 2012; Kuznik, *et al.* 2011; Kuznik, *et al.* 2008).

Sittisart dan Farid (2011) juga menggunakan hasil DSC untuk menunjukkan bahwa penambahan zat penghambat api menjadi bentuk PCM yang stabil (untuk mengurangi mudah terbakar) hanya berdampak kecil terhadap nilai panas laten dan tidak mengalami perubahan sifat termal secara signifikan. Keterbatasan utama teknik DSC adalah: (i) beberapa fenomena perpindahan panas dihilangkan seperti konveksi dalam sampel, tidak-keseragaman suhu dalam sampel dan waktu yang dibutuhkan untuk memanaskan atau mendinginkan sampel (inersia) (Kuznik *et al.* 2011); (ii) jumlah sampel yang dianalisis



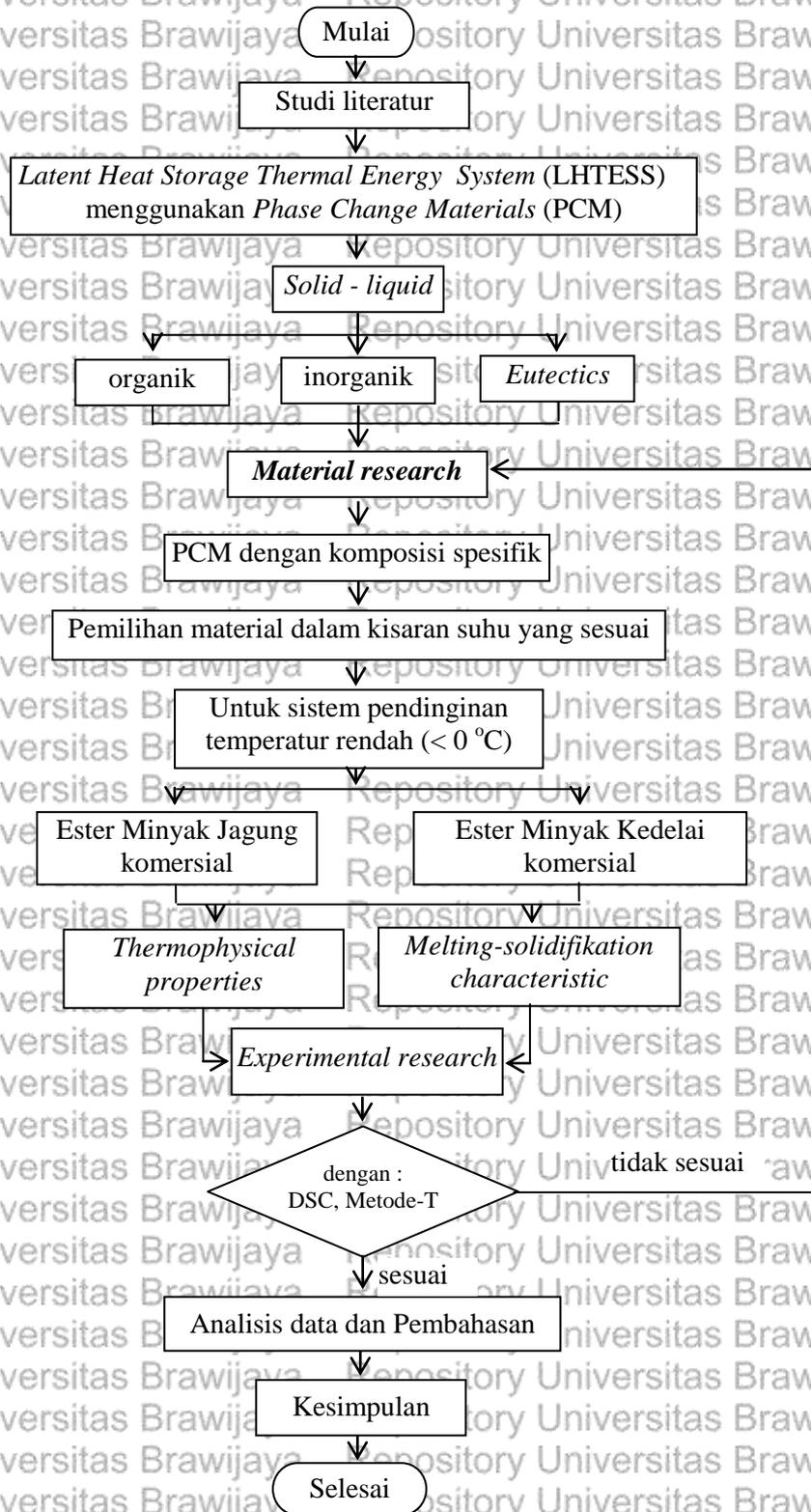
kecil, meskipun kapasitas panas setara dihitung dengan menggunakan kurva DSC jelas dipengaruhi oleh tingkat massa sampel dan pemanas (Mehling and Cabeza, 2008; Hauer, *et al.* 2005), dan (iii) instrumentasi analisis kompleks dan mahal dan fase-perubahan tidak dapat diamati secara visual (Zalba, *et al.* 2003)

Kuznik dan Virgone (2009) menyatakan bahwa hasil DSC dapat digunakan untuk menunjukkan perbedaan antara suhu leleh dan suhu beku yang mencirikan *hysteresis* dari PCM. Teknik DTA adalah teknik alternatif, untuk DSC di mana panas yang aplikasikan pada sampel dan referensi tetap sama terhadap suhu (Zhou, *et al.* 2012). DSC mengukur energi yang dibutuhkan untuk menjaga kedua sampel dan sampel referensi pada suhu yang sama sementara DTA mengukur perbedaan suhu antara sampel dan sampel referensi ketika keduanya mengalami panas yang sama. Metode DSC dikembangkan dengan baik dan banyak peneliti telah menggunakan metode ini (Sari, 2005; Sari and Kaygusuz, 2001; Sari and Kaygusuz, 2002; He, *et al.* 1999; He, *et al.* 2002; He, *et al.* 2004; Choi, *et al.* 1992; Suppes, *et al.* 2003).

The T-history method adalah sebuah metode sederhana untuk menentukan titik leleh, kalor lebur, kalor jenis dan konduktivitas termal PCM. Kurva *Temperatur - Time* dari sampel PCM diambil dan sifat *thermophysical* mereka diperoleh dengan membandingkan kurva dengan kurva *Temperature - Time* dari bahan lain yang dikenal berfungsi sebagai referensi (biasanya air murni) (Zhang, *et al.* 2007). Dibandingkan dengan metode lain, seperti metode kalorimetrik konvensional, DSC dan DTA, metode T memiliki beberapa keistimewaan sebagai berikut: (i) telah dirancang untuk menguji sampel besar (Kuznik, *et al.* 2011); (ii) unit percobaan sederhana, (iii) ia mampu mengukur beberapa sifat *thermophysical* beberapa sampel dari PCM secara bersamaan, dan (iv) memungkinkan seseorang untuk mengamati proses perubahan fase dari masing-masing sampel PCM (Zhang dan Jiang, 1999). Zhang dan Jiang (1999) mengukur sifat *thermophysical* beberapa PCM menggunakan metode T dan ditemukan kesesuaian yang diinginkan antara hasil dan data yang tersedia dalam literatur. Metode T telah dimanfaatkan oleh beberapa penulis (Marin, *et al.* 2003; Hong, *et al.* 2004; Peck, *et al.* 2006). Dalam penelitian ini alat yang akan digunakan untuk menguji sampel PCM selain metode DSC juga dengan metode *T-history*, model *bath* yang telah dibuat peneliti seperti Gambar 4.1 dan 4.2:

4.9 Diagram Alir Penelitian

Adapun tahapan-tahapan dalam pelaksanaan penelitian ini adalah sebagai berikut :



Gambar 4.7 Diagram alir penelitian

BAB V

HASIL DAN PEMBAHASAN

5.1 Analisis GCMS

Komposisi kimia dari ester minyak kedelai dan ester minyak jagung komersial diuji dengan *Gas Chromatography Mass Spectrometry* (GCMS). Hasil pengujian ditunjukkan pada Tabel 5.1 dan 5.2.

Table 5.1 Komposisi kimia ester minyak kedelai komersial.

<i>Component name</i>	<i>Formula</i>	<i>Area (%)</i>
Benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)	C ₁₅ H ₂₂	16.04
Zingiberene, 1,3-Cyclohexadiene, 5-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)	C ₁₅ H ₂₄	6.85
Cyclohexene, 1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)	C ₁₅ H ₂₄	11.32
Dodecanoic acid, methyl ester (CAS) Methyl laurate	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	5.30
4-Octenoic acid, methyl ester	C ₉ H ₁₆ O ₂	0.59
Beta-sesquiphellandrene	C ₁₅ H ₂₄	11.55
6,7-Dihydroxy-5,8,13,14-pentaphenotetrone	C ₂₂ H ₁₀ O ₆	0.36
Hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	12.64
Dodecanoic acid, (2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl) methyl ester	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	
Hexadecanoic acid, (2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl) methyl ester	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	24.14
2-Heptadecanone, 1-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl) methoxy	C ₂₃ H ₄₄ O ₄	
10-Octadecenoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	5.79
Nonadecanoic acid, methyl ester	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	5.43

Table 5.2 Komposisi kimia ester minyak jagung komersial.

<i>Component name</i>	<i>Formula</i>	<i>Area (%)</i>
3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris (trimethylsiloxy)	C ₁₈ H ₅₂ O ₇ Si ₇	0.61
Benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)	C ₁₅ H ₂₂	17.45
1,3-Cyclohexadiene, 5-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)	C ₁₅ H ₂₄	8.29
Copaene	C ₁₅ H ₂₄	0.28
8-Nonenoic acid, 5,7-Dimethylene-, methylester	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	0.50
Cyclohexene, 1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)	C ₁₅ H ₂₄	8.45
Dodecanoic acid, methyl ester	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	10.92
Beta-sesquiphellandrene	C ₁₅ H ₂₄	23.83
Hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	13.28
3-Butoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris (trimethylsiloxy)	C ₁₉ H ₅₄ O ₇ Si ₇	0.68
Dodecanoic acid, (2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl) methyl ester	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	
Hexadecanoic acid, (2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl) methyl ester	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	2.95
2-Heptadecanone, 1-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl) methoxy	C ₂₃ H ₄₄ O ₄	
Anodendroside G, monoacetate	C ₃₂ H ₄₂ O ₁₁	0.48
9-Octadecenoic acid (Z), methyl ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	
7-Hexadecenoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	6.21
9-Octadecenoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	
Cyclopropanebutanoic acid	C ₂₅ H ₄₂ O ₂	1.38
Oxiraneoctanoic acid, 3-octyl, methyl ester, trans	C ₁₉ H ₃₆ O ₃	
Heptasiloxane, hexadecamethyl	C ₁₆ H ₄₈ O ₆ Si ₇	1.63
Octadecanoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	1.99
Heptasiloxane, hexadecamethyl	C ₁₆ H ₄₈ O ₆ Si ₇	1.06

Hasil pengujian pada Tabel 5.1 dan 5.2, menunjukkan bahwa ester minyak kedelai dan jagung komersial terutama disusun oleh masing-masing metil ester 53,89% dan 38,54%. Ester minyak kedelai dan jagung juga mengandung benzene (16,4%) dan (17,45%), 1,3-cyclohexadiene (6,85%) dan (8,29%), beta-sesquiphellandrene (11,55%) dan (23,83%), dan yang lain kira-kira 11,68% and 11,89%.

Ester berasal dari asam di mana satu gugus hidroksil (OH) digantikan oleh salah satu gugus alkil (O) (Sharma, *et al.*, 2015). Dalam pelarut air, molekul asam tertentu memiliki klaster bagian -OH dari molekul akan terionisasi dengan melepaskan atom hidrogen (H) untuk menghasilkan ion H^+ .

Hasil pengujian GCMS menunjukkan ester minyak kedelai dan jagung mengandung gugus -OH. Air adalah substansi kimia dengan rumus kimia H_2O . Satu molekul air tersusun atas dua atom hidrogen yang berikatan secara kovalen dengan satu atom oksigen. Atom hidrogen memiliki nilai keelektronegatifan yang kecil, sedangkan atom oksigen mempunyai nilai keelektronegatifan yang besar. Karena perbedaan elektronegativitas, sisi hidrogen molekul air bermuatan positif, sementara oksigen bermuatan negatif, itulah yang menyebabkan molekul air dapat ditarik oleh senyawa lain yang bermuatan positif atau negatif. Hal ini selain menyebabkan sifat kepolaran air yang besar juga menyebabkan adanya ikatan hidrogen antar molekul air. Ikatan hidrogen terjadi karena atom oksigen yang terikat dalam satu molekul air masih mampu mengadakan ikatan dengan atom hidrogen yang terikat dalam molekul air yang lain. (Atom oksigen pada sebuah molekul air masih mampu mengikat 4 samapi 5 atom hidrogen dari molekul air yang lain, ini disebut ikatan hidrogen. Ikatan hidrogen diantara molekul air ini terjadi disebabkan juga karena sifat kepolaran air yang besar). Daya tarik menarik antara kutub positif sebuah molekul air dengan kutub negatif molekul air lain menyebabkan terjadinya penggabungan molekul-molekul air melalui ikatan hidrogen

Ikatan hidrogen tidak hanya terjadi pada satu molekul, melainkan bisa antara molekul satu dengan molekul yang lainnya. Ikatan hidrogen selalu melibatkan atom hidrogen. Ikatan hidrogen dalam air menyebabkan atom O pada air menarik atom H dari ester minyak kedelai atau ester minyak jagung untuk membentuk ikatan hidrogen, begitu juga sebaliknya, atom O pada ester minyak kedelai atau ester minyak jagung menarik atom H dari air. Dengan demikian ester minyak kedelai dan ester minyak jagung dapat bercampur dengan air. Polaritas ester minyak kedelai dan ester minyak jagung membuatnya menjadi larut dalam air.

5.2 Analisis Air Keran (*Tap Water*) dan Air Mineral (*Mineral water*)

Komposisi khas air keran (*tap water*) ditabulasi pada Tabel 2 bersama dengan komposisi dari air mineral (*mineral water*) lokal untuk perbandingan. Pengotor atau ketidakmurnian dalam air keran pada umumnya lebih besar daripada air mineral.

Table 5.3 Komposisi air keran (*tap water*) dan *mineral water*

No.	Parameter	Unit	Test Results		Methods of Analysis
			Mineral water	Tap water	
Physical					
1.	Odour	-	Odourless	Odourless	Organoleptic
2.	Taste	-	Tasteless	Tasteless	Organoleptic
3.	Colour	Scala TCU	0	<3	Calorimetric
4.	Turbidity	Scala NTU	0.01	0.26	Turbidimetric
5.	Total Dissolve Solid	mg/l	163	306	Conductometric
6.	Temperature	°C	27 °C	27 °C	Thermometer
Chemical					
1.	Air raksa (Hg)	mg/l	0.00	<0.01	AAS / Spectrophotometric
2.	Aluminium (Al)	mg/l	<0.01	-	Alizarin
3.	Arsen (As)	mg/l	0.00	<0.01	AAS
5.	Iron (Fe)	mg/l	<0.003	0.045	AAS
6.	Fluoride (F)	mg/l	≤0.01	0.327	Spectrophotometric
7.	Cadmium (Cd)	mg/l	<0.002	<0.003	AAS
8.	Total Hardness (CaCO ₃)	mg/l	97	261.516	Titrimetric
9.	Chloride (Cl)	mg/l	10.23	26.89	Argentometric
10.	Chlorine (Cl ₂)	mg/l	0.01	1.8	Titrimetric
11.	Amonium (NH ₄)	mg/l	<0.008	0.012	Spectrophotometric (Nessler)
12.	Chromium Val-6 (Cr ⁶⁺)	mg/l	<0.008	0.008	AAS
13.	Manganese (Mn)	mg/l	0.00	<0.001	Calorimetric
14.	Nitrate (NO ₃)	mg/l	0.02	0.094	Spectrophotometric (Brucine)
15.	Nitrite (NO ₂)	mg/l	<0.004	0.071	Spectrophotometric (NED)
16.	pH	mg/l	7	6.9	pH-meter
17.	Selenium	mg/l	0.00	<0.006	AAS
18.	Zinc (Zn)	mg/l	≤0.01	0.1037	AAS
19.	Cyanide (Cn)	mg/l	<0.001	<0.002	Calorimetric
20.	Sulfate (SO ₄)	mg/l	<2.93	4.884	Turbidymetric
21.	Copper (Cu)	mg/l	≤0.004	<0.0075	AAS
22.	Timbal (Pb)	mg/l	0.00	<0.0153	AAS
Microbiological					
1.	<i>Escherichia. Coli</i>	AMP/100 ml	0	0	SNI 06-4158-1996 (MPN)
2.	Total Coliform	AMP/100 ml	0	<0.18	SNI 06-4158-1996 (MPN)



5.3 Hasil Uji Kelarutan Minyak Nabati

Tabel 5.4 dan Gambar 5.1-5.5 menunjukkan kelarutan minyak nabati dalam berbagai pelarut. Minyak nabati (ester minyak jagung dan ester minyak kedelai) larut dalam pelarut air (*tap water*). Sesuai dengan syarat bahan agen nukleasi, zat atau material yang digunakan sebagai agen nukleasi harus larut dalam pelarut (air). Dengan demikian ester minyak jagung dan kedelai dapat digunakan sebagai agen nukleasi.

Tabel 5.4 Hasil uji kelarutan minyak nabati dalam berbagai pelarut

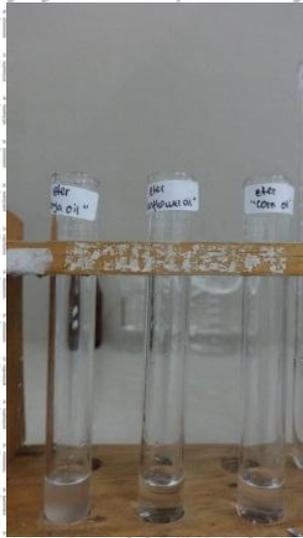
Minyak	Tap water	Alkohol 95%	Eter	Kloroform	Na ₂ CO ₃ 0,5%
<i>Soya Oil Ester</i>					
*10 tetes pertama	larut	larut	larut	larut	larut
*1 ml	larut	larut	larut	larut	larut
<i>Corn Oil Ester</i>					
*10 tetes pertama	larut	larut	larut	larut	larut
*1 ml	larut	larut	larut	larut	larut



Gambar 5.1. Kelarutan dalam air keran



Gambar 5.2. Kelarutan dalam alkohol 95%



Gambar 5.3. Kelarutan dalam eter



Gambar 5.4. Kelarutan dalam kloroform

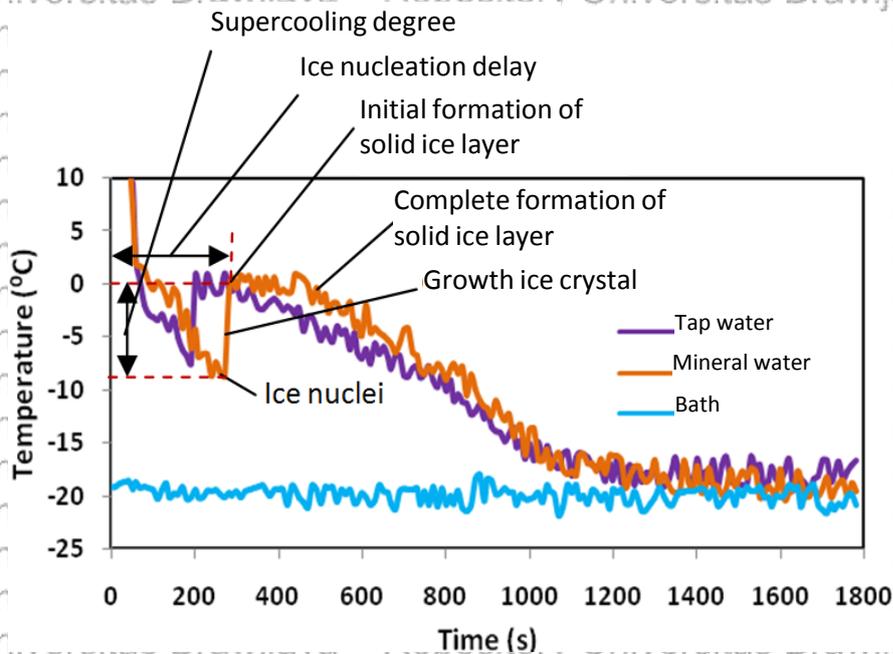


Gambar 5.5. Kelarutan dalam Na₂CO₃ 0,5%



5.4 Analisis *Supercooling* dan Agen Nukleasi

Supercooling merupakan suatu keadaan yang dialami oleh suatu zat cair yang mengalami penurunan suhu secara drastis sampai di bawah titik beku tanpa menjadi padat (Huang, *et al.*, 2010). Hal ini disebabkan karena molekul-molekul dalam cairan memiliki gerak termal yang mencegah mereka dari pembekuan (*crystallising*). Pembekuan terjadi mulai pada permukaan zat terlebih dahulu, sehingga ada kalor masih terperangkap di dalam larutan tersebut. Maka suatu saat ketika kalornya menyebar merata ke seluruh zat, suhunya akan naik kembali sampai titik bekunya tercapai. (Zat yang menempel pada dinding membeku lebih awal, sehingga panas masih ada yang terjebak didalam campuran. Ketika panasnya sudah merata menyebar ke semua zat maka suhu akan kembali naik sampai tercapai titik bekunya). *Supercooling* berkaitan dengan struktur internal cairan yang tidak sesuai dengan kristalisasi,

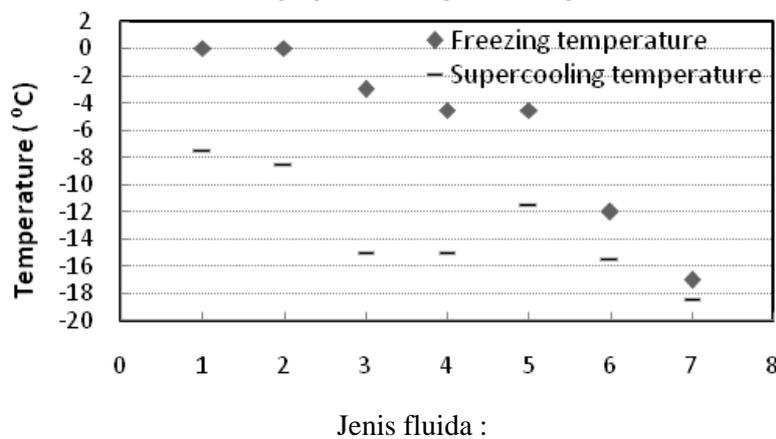


Gambar 5.6. Suhu air di pusat sampel pada suhu bak -20°C .

Gambar 5.6 menunjukkan variasi suhu di bagian tengah sampel dengan waktu sebagai hasil dari proses pendinginan di bak air (*water bath*) dengan suhu konstan sekitar -20°C . Angka tersebut menggambarkan perilaku *supercooling* dari air keran (*tap water*) dan air mineral (*mineral water*) selama proses pendinginan. Hal ini juga dapat dilihat bahwa suhu dari kedua sampel sekitar 50 detik menurun tajam menjadi $-3,5^{\circ}\text{C}$ dan relatif lebih lambat sekitar 200 detik ketika suhu mencapai $-8,5^{\circ}\text{C}$. Kemudian nukleasi es mulai

muncul dan suhu sampel naik ke 0°C . Pada tingkat ini suhu beku air dan suhu di bagian tengah sampel relatif konstan selama sekitar 200 detik. Setelah beku, suhu sampel menurun menuju suhu air bak.

Gambar 5.7 menunjukkan suhu pembekuan dan *supercooling* untuk air keran dan air mineral dengan konsentrasi agen nukleasi yang berbeda. Dari Gambar 5.7 dapat dilihat bahwa air keran dan air mineral belum membeku pada temperatur mencapai masing-masing $-7,5^{\circ}\text{C}$ dan $-8,5^{\circ}\text{C}$. Ini adalah efek *supercooling* air keran dan air mineral dengan tingkat *supercooling* masing-masing 7,5 K dan 8,5 K (Gambar 5.8). Tingkat *supercooling* air keran berbeda dengan air mineral. Hal ini disebabkan karena kemurnian air, dipengaruhi oleh sedikit banyaknya kandungan zat pengotor atau partikel-partikel asing, zat tak terlarut dan bahkan dinding bahan pembungkus dapat berperan dalam pembentukan *nulei*. Semakin murni air semakin tinggi tingkat *supercooling*. Hal ini menunjukkan bahwa partikel-partikel asing dalam air bertindak sebagai agen nukleasi (Braga & Milon, 2012; Chen, *et al.*, 1999). Oleh karena itu agen nukleasi diperlukan untuk mengurangi derajat *supercooling* air murni. Agen nukleasi yang biasanya digunakan untuk air adalah natrium klorida (NaCl) dan glikol yang juga diselidiki dan dibahas dalam penelitian ini.

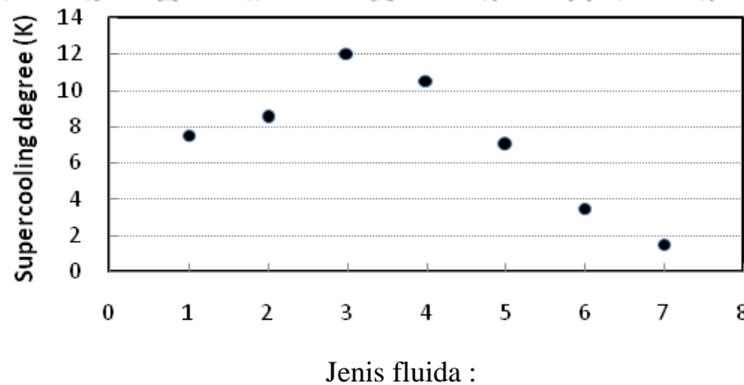


Jenis fluida :
 1. Tap water (Air PDAM Denpasar), 2. Mineral water, 3. Salt solution, 4. Salt solution increasing, 5. 10% propylenglycol, 6. 20% propylenglycol, 7. 30% propylenglycol.

Gambar 5.7. Suhu pembekuan dan *supercooling* air dengan konsentrasi agen nukleasi yang berbeda.

Gambar 5.7 juga menunjukkan bahwa dengan melarutkan garam atau propilen glikol dapat menurunkan titik beku air turun di bawah 0°C . Hal ini mungkin menjelaskan bahwa titik beku larutan adalah suhu di mana tekanan uap larutan sama dengan pelarut. Larutan tidak akan membeku pada 0°C ketika tekanan uap larutan lebih rendah dari

tekanan uap dari pelarut (air). Dalam rangka untuk membekukan larutan, oleh karena itu temperaturnya, harus diturunkan. Ketika pelarut (air) membeku, tekanan uapnya akan turun lebih cepat daripada larutan. Sebagai hasil pada tingkat suhu di bawah titik beku pelarut, tekanan uap dari kedua pelarut dan larutan itu menyamakan kedudukan. Pada kondisi ini, pelarut akan membeku sementara zat terlarut itu masih dalam fase cair. Hal ini menyebabkan larutan menjadi pekat dan mengakibatkan titik beku lebih rendah.



1. Tap water (Air PDAM Denpasar), 2. Mineral water, 3. Salt solution, 4. Salt solution increasing, 5. 10% propylenglycol, 6. 20% propylenglycol, 7. 30% propylenglycol.

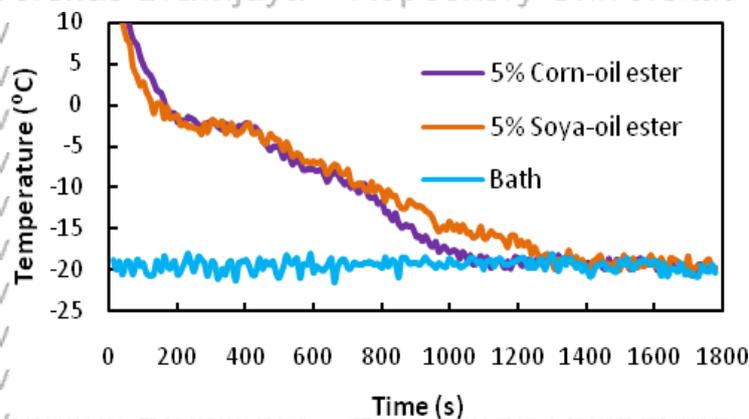
Gambar 5.8. Derajat *supercooling* air dengan konsentrasi agen nukleasi yang berbeda.

Penambahan larutan garam atau polipropilen glikol kedalam air keran berpengaruh terhadap derajat *supercooling* ditunjukkan pada Gambar 5.8. Dari gambar, dapat diketahui bahwa penambahan garam ke dalam air keran meningkatkan *supercooling*. Untuk air keran, tingkat *supercooling* ditemukan 7,5 K sedangkan untuk larutan garam berkisar antara 10,5 K-12 K (tergantung pada konsentrasi garam). Penambahan polypropylene glycol ke dalam air keran, bagaimanapun, akan secara signifikan mengurangi derajat super-cooling. Larutan dari 10%, 20% dan 30% polypropylene glycol dalam air keran bisa menurunkan derajat *supercooling* hingga masing-masing 7 K, 3,5 K dan 1,5 K.

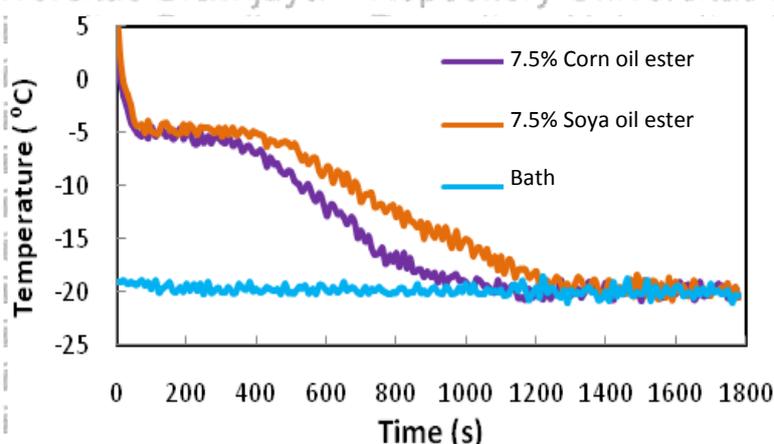
Gambar 5.9-5.11 menunjukkan proses pendinginan sampel PCM yang terdiri minyak nabati (ester minyak kedelai atau ester minyak jagung) dalam larutan air keran untuk konsentrasi yang berbeda. Suhu air di bak dipertahankan pada -20°C . Umumnya, suhu sampel berubah dengan waktu pada tiga tahap. Pertama suhu turun tajam. Kedua suhu tetap konstan dalam jangka waktu tertentu. Suhu ini diharapkan akan suhu pembekuan. Ketiga suhu menurun relatif halus menuju suhu air bak. Pada tahap pertama

dan kedua, efek dari ester minyak kedelai dan jagung pada air keran cukup mirip tetapi pada tahap ketiga efek yang sedikit berbeda.

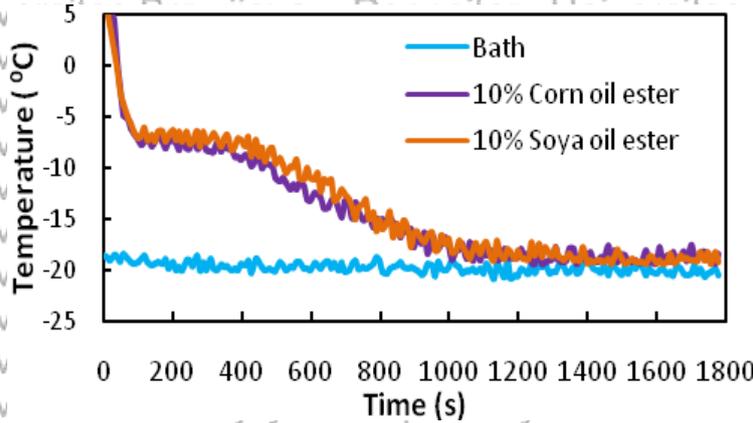
Dari Gambar 5.9-5.11 itu juga dapat dilihat bahwa ester minyak jagung dan kedelai dapat mengurangi titik beku air keran dengan efek yang sama. Ester minyak kedelai atau jagung konsentrasi 5%, 7,5%, dan 10% bisa menurunkan suhu pembekuan air keran masing-masing dari 0 °C ke -4 °C, -5 °C, dan -6,5 °C untuk ester minyak kedelai dan ester minyak jagung -3,5 °C, -5 °C, dan -6,5 °C. Secara signifikan, ester minyak kedelai dan ester minyak jagung benar-benar mengurangi *supercooling* air keran, karena bagian *hidrophobic* dari ester minyak kedelai dan ester minyak jagung berfungsi sebagai pengotor/zat tak larut dalam air yang dapat memicu pembentukan inti es lebih cepat.



Gambar 5.9. Proses pendinginan 5% larutan ester minyak jagung atau kedelai dalam air PDAM Denpasar.

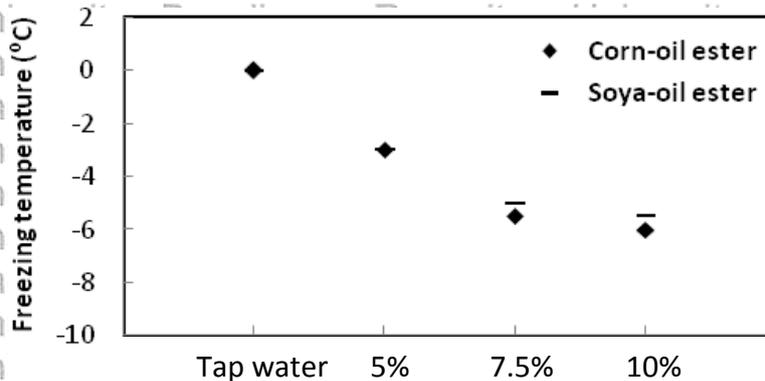


Gambar 5.10. Proses pendinginan 7,5% larutan ester minyak jagung atau kedelai dalam air PDAM Denpasar.



Gambar 5.11. Proses pendinginan 10% larutan ester minyak jagung atau kedelai dalam air PDAM Denpasar.

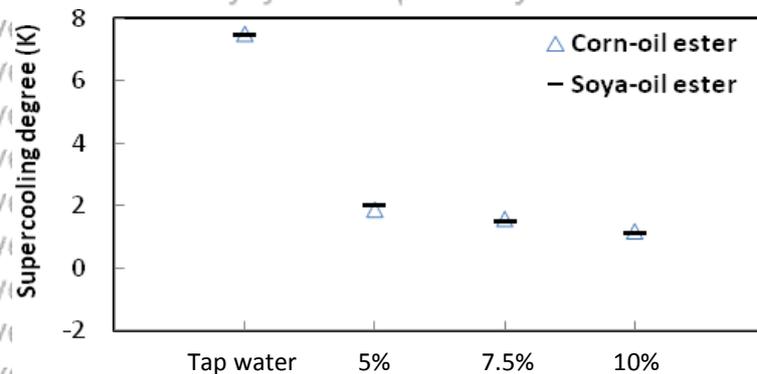
Gambar 5.12 menunjukkan suhu pembekuan air keran dan larutan dari ester minyak kedelai dan jagung dalam air keran dengan konsentrasi yang berbeda. Hal ini dapat dilihat bahwa ester minyak kedelai dan jagung mempunyai efek hampir sama dengan terhadap suhu beku. Mereka dapat secara signifikan menurunkan temperatur pembekuan air keran hampir secara proporsional dengan konsentrasi larutan. Semakin tinggi konsentrasi ester minyak jagung dan kedelai, semakin rendah temperatur pembekuan larutan. Hal ini menunjukkan bahwa larutan dari ester minyak jagung dan kedelai dapat dikatakan sebagai kandidat PCM untuk aplikasi pada tingkat suhu di bawah 0°C dengan sifat termo-fisik yang mendekati air.



Gambar 5.12. Suhu pembekuan air keran dengan persentase yang berbeda dari ester minyak jagung dan kedelai.

Dampak dari ester minyak kedelai dan jagung terhadap derajat *supercooling* ditunjukkan pada Gambar 5.13. Dari gambar itu dapat diketahui bahwa minyak kedelai dan jagung dapat mengurangi/meminimalkan *supercooling* air keran pada setiap tingkat

konsentrasi larutan. Gambar ini juga menekankan proses pendinginan dari larutan tanpa menunjukkan dampak *supercooling* seperti yang dibahas sebelumnya (Gambar 5.9-5.11).



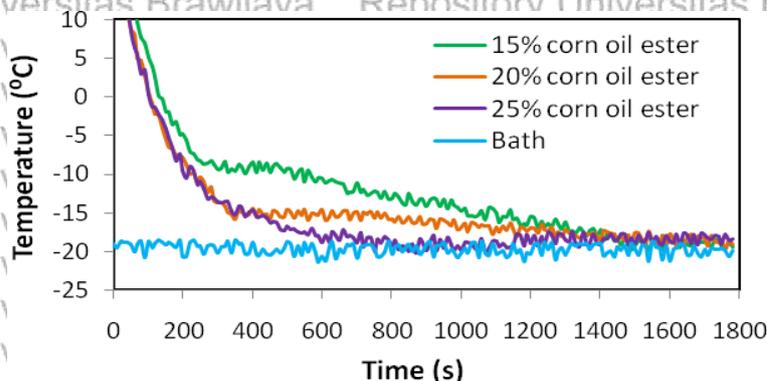
Gambar 5.13. Derajat *supercooling* air keran dengan konsentrasi agen nukleasi yang berbeda.

Selama proses pembekuan, profil penurunan suhu sampel PCM (Gambar 5.9-11) berbeda dengan yang terjadi pada pembekuan air keran (Gambar 5.6). Kecenderungan yang berbeda ini terjadi karena penambahan minyak nabati dalam sampel PCM. Proses kristalisasi dari PCM melibatkan kombinasi pembentukan inti dan pertumbuhan kristal es dalam struktur kristal. Perubahan air menjadi kristal memerlukan inti untuk memicu pembekuan. Pembentukan kristal es dimulai setelah nukleasi di mana molekul air bergabung dengan inti yang terbentuk. Senyawa molekul terjadi sesuai dengan ukuran yang sesuai dari molekul yang diperlukan untuk menahan inti dan memberikan kristal untuk tumbuh (Fennema, *et al.*, 1973). Dengan tidak adanya partikel inti, air keran dapat bertahan dalam keadaan kondisi *supercooling* hingga $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($-43,6\text{ }^{\circ}\text{F}$, 231 K) sebelum pembekuan homogen (Koop, 2004; Murray, 2010). Hal ini terlihat pada Gambar 5.6 bahwa PCM air keran *supercooling* sampai sekitar $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ sebelum proses pembentukan es dimulai.

Penambahan ester minyak kedelai dan ester minyak jagung ke dalam air keran sebagai bahan PCM meningkatkan nukleasi heterogen. Mereka mampu melakukan pembentukan inti pada suhu relatif hangat mendekati titik bekunya. Molekul air bergabung dengan inti yang sudah terbentuk dalam larutan, meningkatkan luas permukaan pertumbuhan kristal sampai keadaan larutan stabil dicapai jika tidak ada lagi kristal yang terbentuk. Dengan adanya material nukleasi (*hidrophobic*), titik beku bahan PCM akan berada di titik yang sama dari titik lelehnya. Potensi nukleasi yang tepat dari masing-masing jenis zat PCM bervariasi; Namun sangat, tergantung pada kondisi larutan yang tepat. Larutan minyak kedelai dan jagung dapat mengurangi atau bahkan menghilangkan

supercooling karena dua alasan; nukleasi lebih cepat dan penurunan titik beku. Penurunan titik beku disebabkan oleh kenyataan bahwa penambahan minyak kedelai atau jagung menghasilkan ion yang memperkuat gaya antarmolekul antara partikel pelarut dan zat terlarut. Partikel-partikel yang lebih kuat menarik melepaskan kekuatan energi yang jauh lebih tinggi untuk mencapai titik beku maka titik beku menurun.

Gambar 5.14 menunjukkan bahwa sampel PCM dengan konsentrasi yang berbeda dari ester jagung minyak dapat memulai pembentukan inti es dengan cepat pada suhu yang lebih tinggi mendekati titik beku dari larutan. Penambahan 15%, 20% dan 25% dari ester minyak jagung pada sampel PCM dapat menurunkan titik beku air keran hingga masing-masing $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan $-19,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mereka juga dapat mengurangi derajat *supercooling* menjadi masing-masing 0,75 K, 0,4 K dan 0 K. Molekul air yang terbentuk dalam larutan bergabung dengan inti meningkatkan laju pertumbuhan kristal sampai pada keadaan larutan stabil. Keadaan larutan stabil dicapai ketika tidak ada lagi kristal yang terbentuk. Penambahan ester minyak jagung sebagai partikel zat terlarut (*hidrophilic*) ke dalam air keran sebagai pelarut menghasilkan beberapa ion yang berkontribusi terhadap gaya antarmolekul antara partikel pelarut dan zat terlarut. Selama proses pendinginan, gaya menarik antara partikel pelarut dan zat terlarut melepaskan lebih banyak panas maka titik beku larutan menjadi menurun. Larutan ester minyak jagung ini mampu mengurangi atau bahkan menghilangkan *supercooling* karena dua alasan; (i) nukleasi lebih cepat dan (ii) titik beku lebih rendah. Oleh karena itu, peran larutan ester minyak jagung, mampu mengurangi bahkan menghilangkan tingkat *supercooling* dan dapat menurunkan titik beku dalam batas tertentu sesuai dengan konsentrasi larutan, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 5.4.



Gambar 5.14. Proses pendinginan 15%; 20%; dan 25% larutan ester minyak jagung dalam air pada suhu konstan $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$

5.5 Pengaruh Ester Minyak Jagung pada Pembentukan Inti Es

Air tidak dapat digunakan sendiri sebagai PCM untuk aplikasi temperatur rendah dibawah 0°C karena mempunyai titik beku 0°C seperti ditunjukkan pada Gambar 5.6. Tetapi untuk mendapatkan molekul air turun ke dalam garis dibawah 0°C dan membuat es padat membutuhkan lebih dari sekedar penurunan suhu, seperti ditunjukkan pada hasil pengujian Gambar 5.17-5.21.

Tanpa situs/agen *nucleation* air tetap cair sampai molekul air akhirnya terpaksa membentuk kristal es karena keadaan energi/suhu rendah, seperti ditunjukkan pada hasil pengujian (Gambar 5.6). Ini disebut *homogeneous nucleation*, dan itu biasa terjadi pada suhu lebih dingin dari *heterogeneous nucleation*. Pembentukan kristal es dapat disebabkan oleh kombinasi molekul-molekul air yang disebut dengan *homogeneous nucleation*, atau pembentukan inti di sekitar partikel tersuspensi yang dikenal dengan nama *heterogeneous nucleation*. *Homogeneous nucleation* terjadi dalam kondisi di mana zat terbebas dari partikel-partikel yang pada umumnya berperan sebagai inti (*nuclei*) ketika terjadi proses pembekuan. *Heterogeneous nucleation* terjadi ketika molekul-molekul air bersatu dengan agen nukleasi atau partikel zat terlarut (Dalmazzone & Lause, 2001; Dalmazzone, *et al.*, 2009).

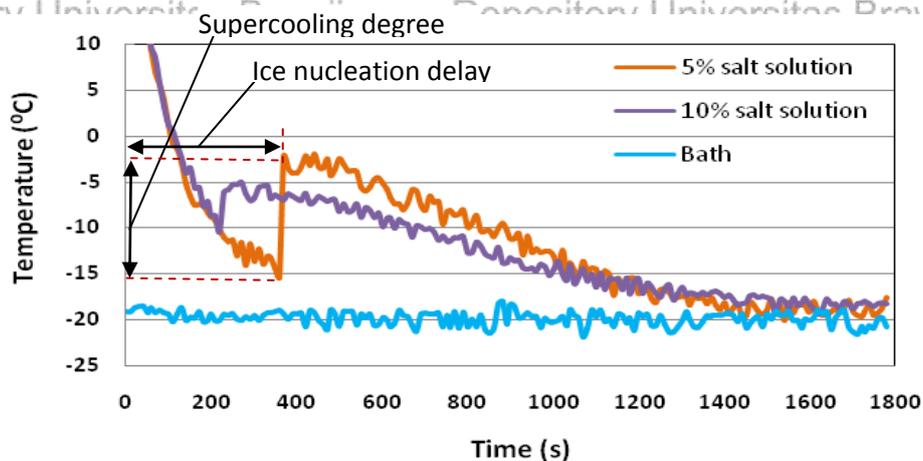
Gambar 5.6 menunjukkan proses pembentukan es yang terjadi di dalam sistem penyimpanan energi termal panas laten (*latent heat thermal energy storage*, LHTES). Ketika didinginkan di bawah 0°C pada tekanan ambien, air akhirnya akan menjadi es, suatu padatan dengan struktur molekul yang teratur dan interaksi menarik yang kuat antara molekul menjadi keadaan termodinamika yang baik sekali. Tetapi transformasi yang pertama membutuhkan benih kristal, untuk membentuk es. Sebelum kristal es terbentuk, inti kristal es harus sudah terbentuk. Sebuah inti es (*ice nucleus*) adalah partikel yang bertindak sebagai inti untuk pembentukan kristal es di larutan. Inti es ini menjadi embrio terbentuknya butiran es

Kristal (*crystallites*) tersebut diciptakan secara spontan sebagai akibat dari gencarnya bergoyang (*incessant jiggling*) seluruh molekul dalam cairan, yang disebabkan oleh fluktuasi termal. Namun, sebagian besar kristal larut kembali ke dalam cairan. Untuk tumbuh, kristal harus mengatasi hambatan yang ditimbulkan oleh tegangan permukaan, interaksi yang tidak menguntungkan antara molekul dalam susunan kristal dan mereka yang di sekitarnya cairan. Sebuah kristal yang cukup besar yang dapat mengatasi penghalang disebut inti kritis; proses yang membentuk disebut pembentukan inti (*nucleation*). Setelah kristal terbentuk dalam larutan, mereka tumbuh meningkatkan luas

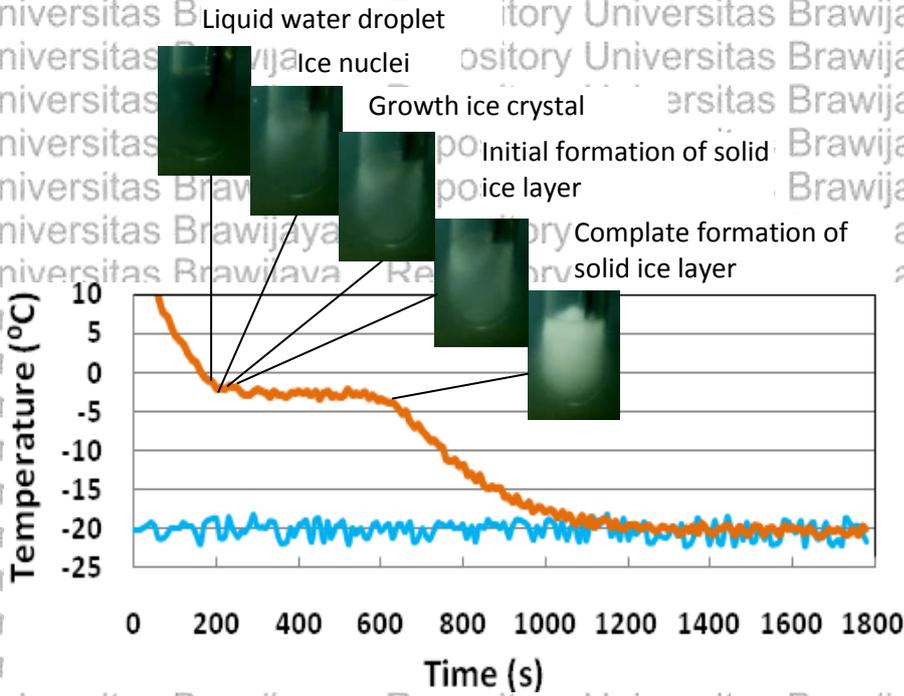


permukaan, menarik lebih banyak molekul dan meningkatkan pertumbuhan pada tingkat yang semakin meningkat, sampai larutan stabil dan tidak ada lagi kristal dapat terbentuk dan es akan terbentuk. Hal ini menjelaskan mengapa dibutuhkan waktu oleh air untuk membeku pada waktu didinginkan.

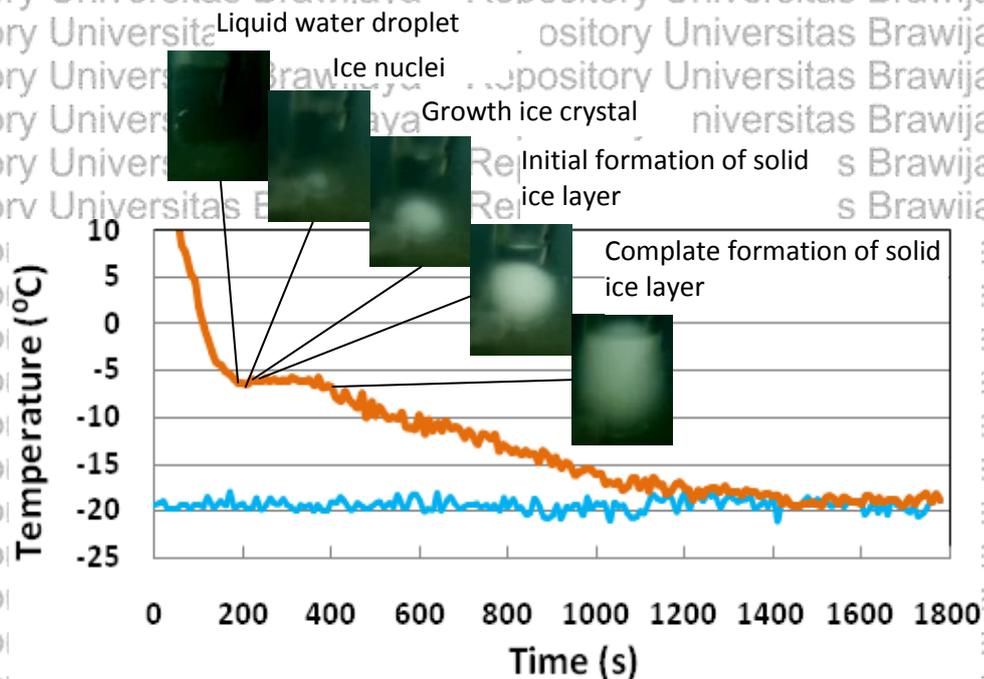
Gambar 5.16-5.21 menunjukkan kemajuan signifikan dapat diperoleh dalam proses pembekuan sampel bahan PCM, dengan penambahan campuran ester minyak jagung ke dalam air keran dapat memicu/menginisiasi pembentukan inti es pada suhu jauh lebih hangat mendekati titik beku. Peningkatan jumlah campuran ester minyak jagung ke dalam air keran (pelarut) terjadi kecenderungan penurunan titik beku. Hal ini disebabkan oleh sulitnya partikel pelarut (*solvent*) menguap dan memerlukan lebih banyak energi untuk mencapai titik didih. Sebaliknya, kuatnya gaya tarik antar partikel tadi akan membebaskan kalor lebih banyak untuk mencapai titik beku sehingga titik beku larutan menjadi turun (sifat koligatif larutan). Dengan demikian, penambahan campuran ester minyak jagung ke dalam air keran dapat mengurangi dan bahkan meniadakan derajat *supercooling*, sehingga menjadi bahan PCM yang baik untuk aplikasi pada *medium temperature refrigerations*. Namun, potensi pembentukan inti (*nucleation*) yang tepat dari masing-masing jenis partikulat di dalam larutan sangat bervariasi, tergantung pada kondisi larutan yang tepat. Sangat sedikit yang diketahui tentang distribusi spasial partikel-partikel ini. Dengan tidak adanya partikel *ice nucleation* tetesan air murni dapat bertahan dalam keadaan sangat dingin dengan suhu mendekati -37°C di mana mereka membeku *homogeneously* (Murray, 2010; Franks, *et al.*, 1987).



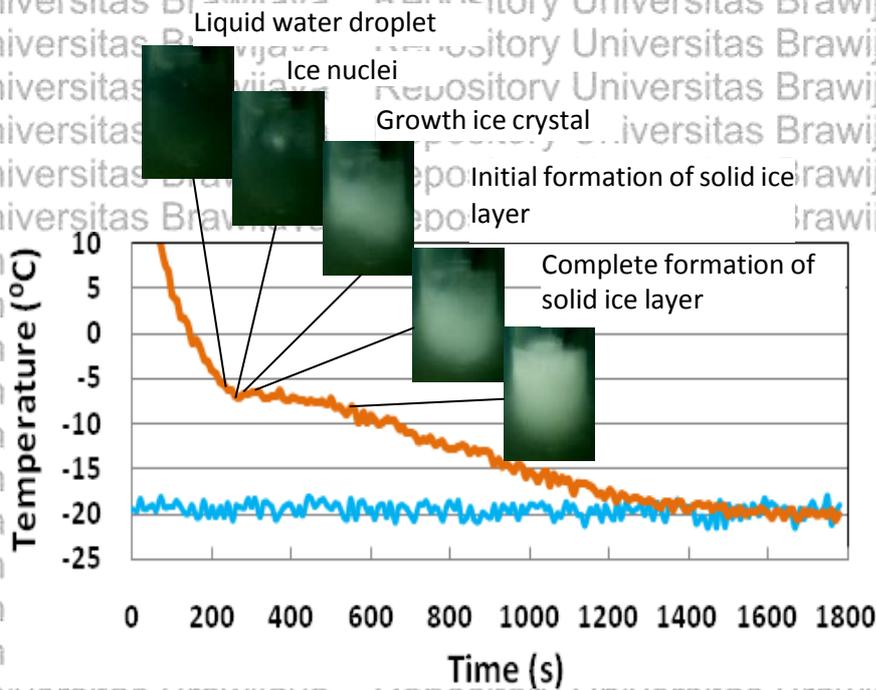
Gambar 5.15. Proses pembentukan inti es larutan garam (NaCl) dengan berbagai konsentrasi.



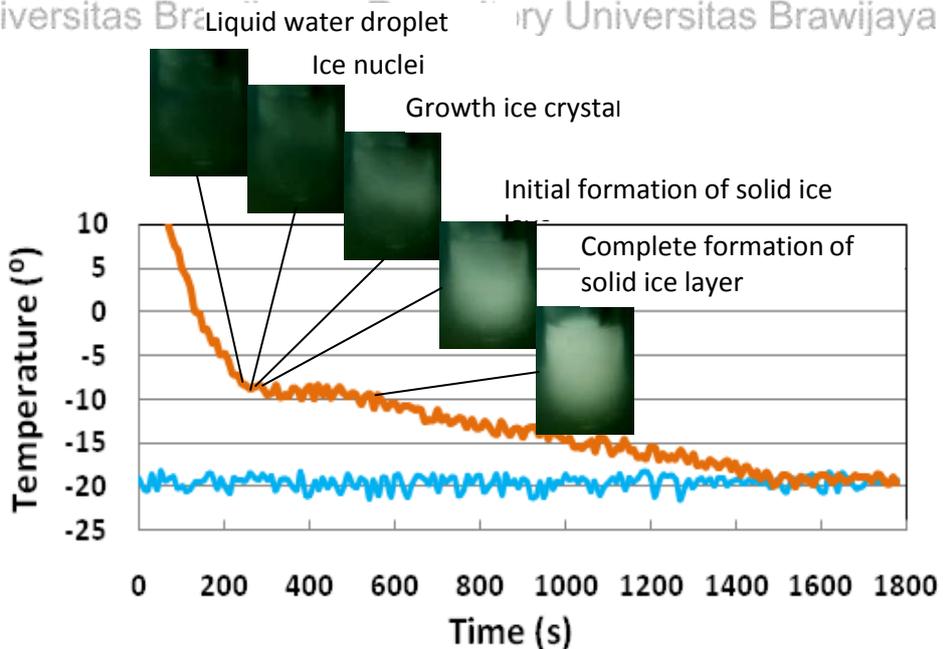
Gambar 5.16. Proses pembekuan larutan 5% ester minyak jagung dalam air.



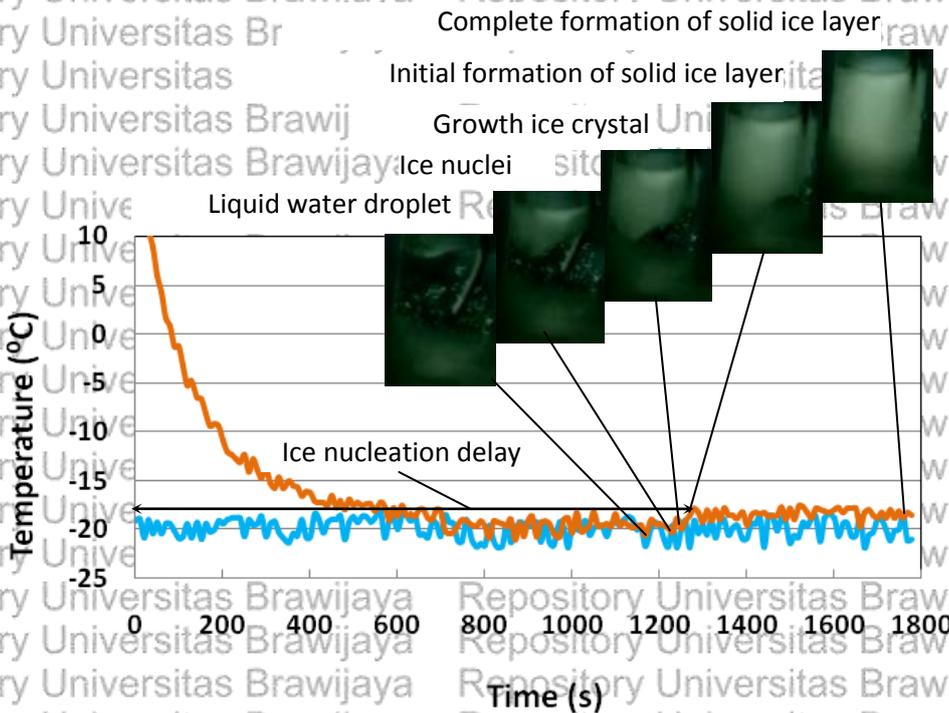
Gambar 5.17. Proses pembekuan larutan 10% ester minyak jagung dalam air.



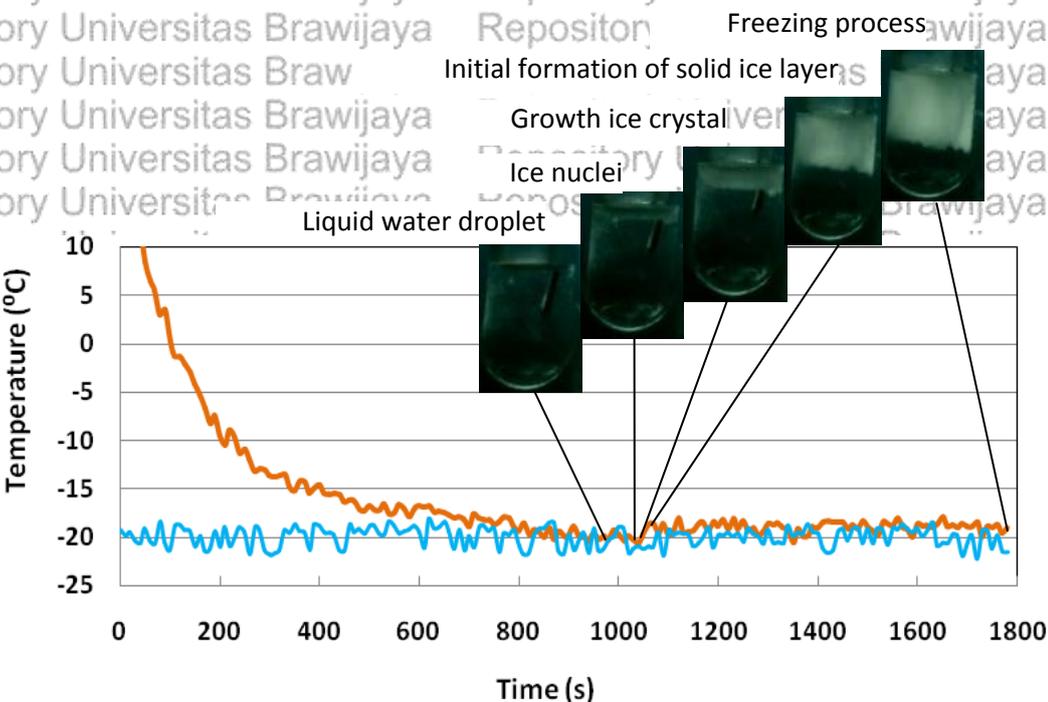
Gambar 5.18. Proses pembekuan larutan 15% ester minyak jagung dalam air.



Gambar 5.19. Proses pembekuan larutan 20% ester minyak jagung dalam air.



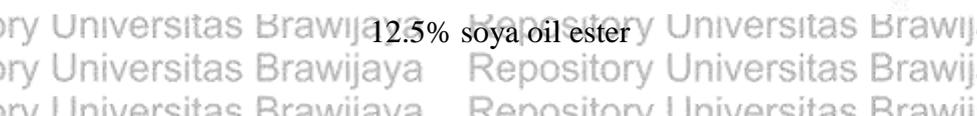
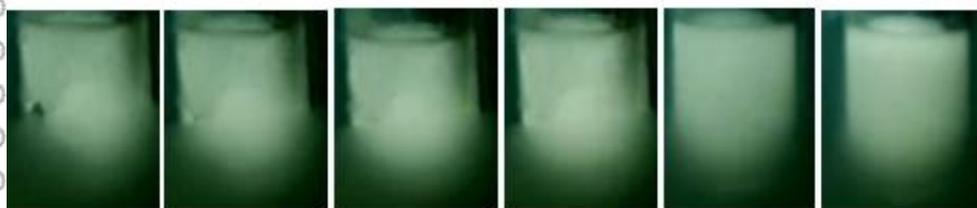
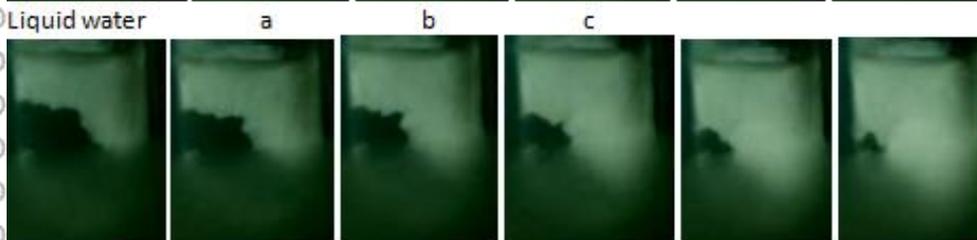
Gambar 5.20. Proses pembekuan larutan 30% ester minyak jagung dalam air.



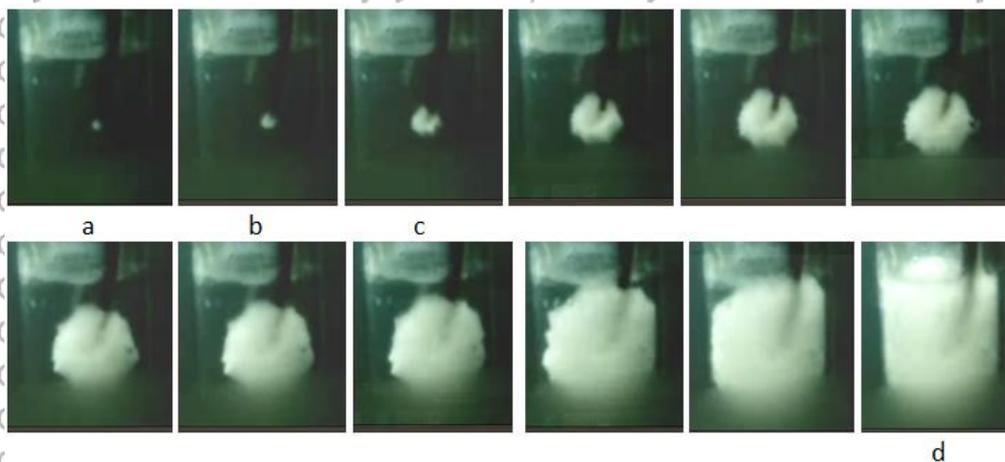
Gambar 5.21. Proses pembekuan larutan 35% ester minyak jagung dalam air.



5.6 Analisis Peran Ester Minyak Kedelai pada Pembentukan Inti Es



Liquid water a b c d



17.5% soya oil ester

a. Ice nuclei, b. Growth ice crystal, c. Initial formation of solid ice layer, d. Complete formation of solid ice layer, c-d. ice crystal growth during freezing process.

Gambar 5.22 Cooling process of 12.5%, 15% and 17.5% soya oil ester solutions in tap water.

Untuk melihat secara langsung nukleasi es (yaitu, pembentukan es awal) dan perambatan pada proses pembekuan, menggunakan webcam. Penggunaan teknologi ini, untuk mempelajari proses pembekuan didasarkan pada kenyataan bahwa pembentukan es merupakan acara eksotermik dan pelepasan panas fusi perubahan fase air dari cair ke padat dapat dipantau dan divisualisasikan. Suhu dan resolusi spasial dari perangkat yang digunakan dalam studi ini telah memungkinkan peneliti untuk secara jelas menentukan lokasi awal nukleasi es serta memantau es menyebar ke jaringan sekitarnya. Menggunakan kamera adalah mungkin untuk menentukan peran agen es nukleasi ekstrinsik dan intrinsik dalam proses pembekuan, tingkat perambatan/penyebaran es, pengaruh struktur larutan pada proses pembekuan, dan bagaimana pola tertentu pembekuan berkaitan dengan pola visual nukleasi es. Hal ini juga memungkinkan untuk secara jelas mengevaluasi apakah pengurangan inti es akan menghambat aktivitas mereka adalah pendekatan yang layak untuk proses pembekuan. Laporan ini akan memberikan gambaran dari berbagai penelitian dan detail faktor-faktor yang tampaknya memainkan peran penting dalam menentukan kapan akan membeku dan bagaimana es akan merambat pada proses pembekuan.

Hasil eksperimen menunjukkan bahwa ada perbedaan data tingkat nukleasi yang diperoleh antara *tap water* and *mineral water* dengan campuran ester minyak jagung dan ester minyak kedelai dalam air. Peran pembentukan inti es heterogen (*ice heterogen nucleators*) dalam mendorong pembentukan es pada pembekuan ini penting karena jika

metode dapat dikembangkan untuk mengatur *ice nucleation*, kemajuan signifikan bisa dibuat dalam proses pembekuan, baik disesuaikan dengan suhu beku-sensitif dan dingin. Untuk menjawab sebuah pertanyaan besar menyangkut kepentingan relatif agen nukleasi es ekstrinsik.

Gambar 5.22 menunjukkan proses pembentukan inti es pada campuran ester minyak kedelai dengan *tap water* bervariasi antara campuran satu dengan yang lainnya. Hal ini disebabkan karena konsentrasi campuran berbeda. Perbedaan konsentrasi campuran akan menyebabkan jumlah kandungan zat tidak terlarut (bagian *hidrophobic* dari ester asam lemak) juga berbeda dalam *tap water*. Untuk tumbuh, kristal harus mampu mengatasi tegangan permukaan dan mereka yang disekitarnya cairan. Dengan demikian dibutuhkan jumlah kandungan dari zat tidak terlarut (bagian *hidrophobic*) dari ester asam lemak yang cukup untuk mengatasi penghalang tersebut. Setelah kristal (inti) es terbentuk dalam campuran, mereka tumbuh meningkatkan luas permukaan dengan menarik molekul-molekul air disekitarnya, sampai tidak ada lagi kristal es yang terbentuk dan proses pembekuan berakhir.

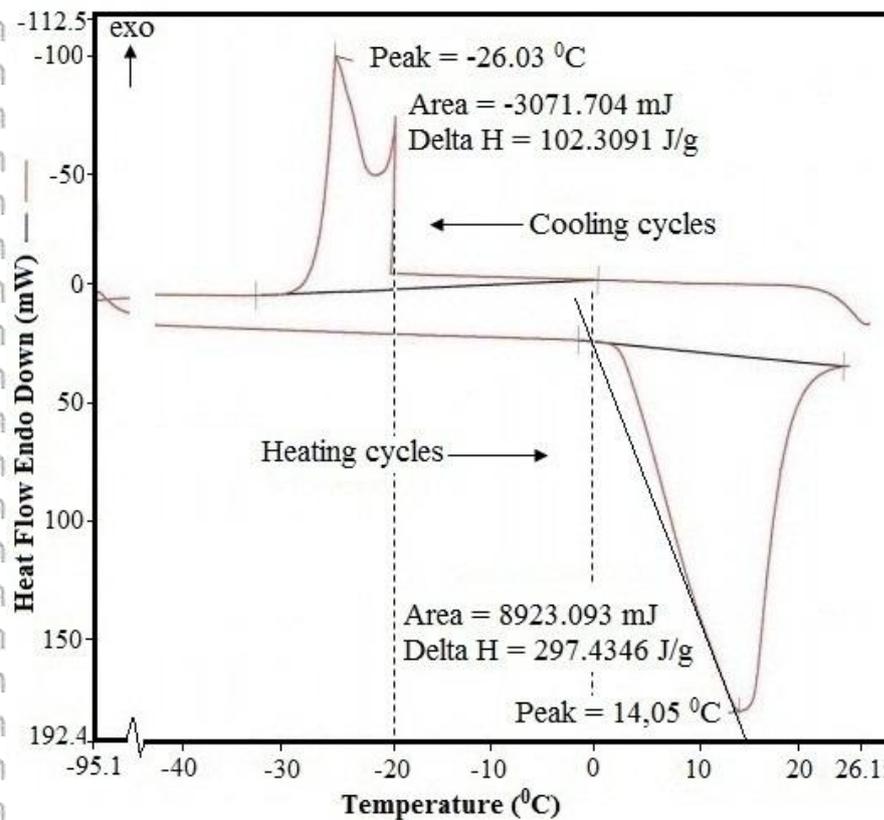
5.7 Analisis Termal DSC

Analisis DSC dilakukan untuk mengukur sifat termal dari sampel PCM. Gambar 5.23 menunjukkan kurva DSC untuk proses pemanasan dan pendinginan PCM air keran. Gambar ini menunjukkan bahwa ada derajat *supercooling* yang tinggi, seperti yang ditunjukkan oleh dua puncak eksotermis yang kuat selama siklus pendinginan. Titik leleh dan titik beku air keran dihasilkan dari DSC masing-masing adalah $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan $-19,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, dan panas laten peleburan dan pembekuan masing-masing adalah $297,4\text{ J/g}$ dan $102,4\text{ J/g}$. Perlu diperhatikan bahwa, apa pun ukuran sampel, es meleleh pada $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Brun, *et al.*, 1977). Sebaliknya, pembekuan terjadi pada temperatur yang berbeda, tergantung pada ukuran sampel air (Dalmazzone & Clause, 2001). Dari teori nukleasi, telah ditunjukkan bahwa semakin kecil volume, semakin rendah suhu pembekuan. Untuk air curah (*bulk water*), pembekuan terjadi sekitar $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ untuk volume 1 cm^3 dan sekitar $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ untuk volume 1 mm^3 , sedangkan untuk tetesan berukuran mikro ($1\text{ }\mu\text{m}^3$) pembekuan ditemukan sekitar $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Dalmazzone, *et al.*, 2009). Energi yang dilepaskan selama proses pembekuan ini ditunjukkan pada hasil DSC sebagai puncak eksotermik dengan bentuk *bell* tidak sempurna bila dibandingkan dengan proses pencairan. Suhu ujung puncaknya dapat berkorelasi dengan jumlah derajat *supercooling*. Derajat *supercooling* tergantung pada

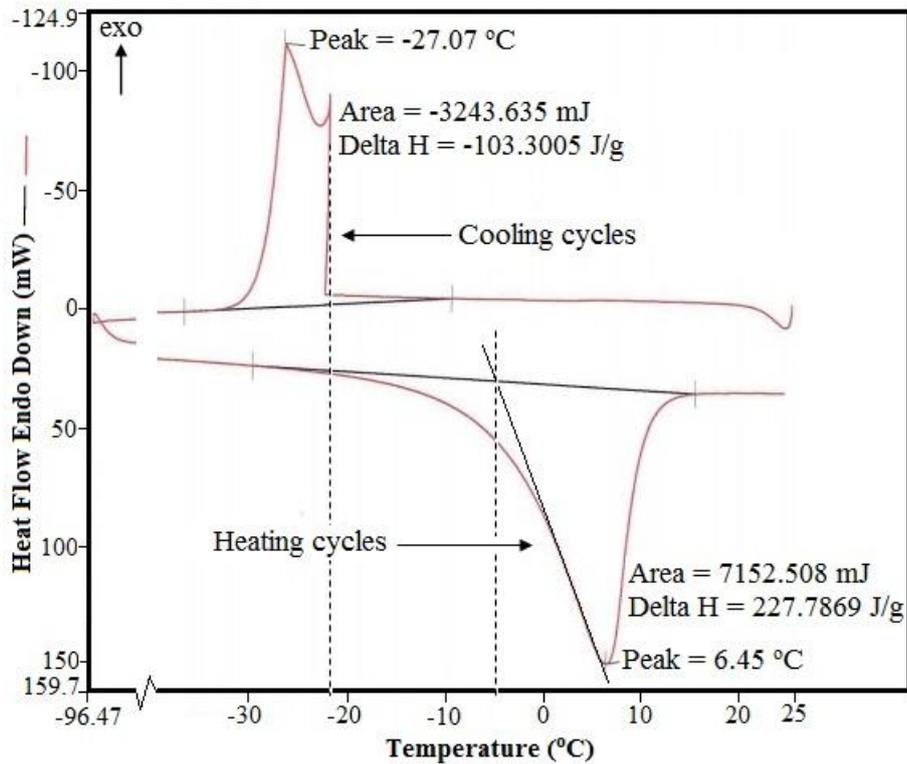
kondisi permukaan, tingkat volume cairan dan agen nukleasi pendinginan (Braga & Milon, 2012). Dalam fenomena mencairnya tidak ada penundaan, semua air meleleh pada suhu yang sama, yaitu $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, yang merupakan suhu kesetimbangan termodinamika antara air dan es.

Variasi suhu mencair dan membeku dan panas laten dari campuran 5%, 7,5% dan 10% ester minyak jagung dan kedelai dalam air dengan komposisi komponen (% vol.) sebagai sampel PCM diperlihatkan dalam Gambar 5.24-5.29 kurva DSC.

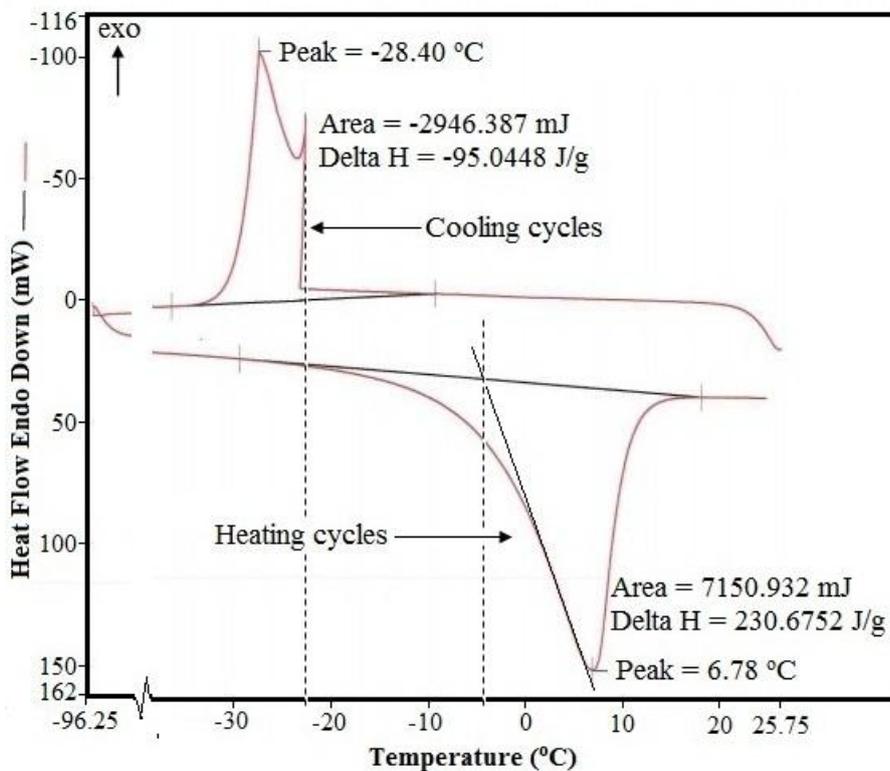
Gambar 5.23-5.29 menunjukkan hanya satu benih dapat memulai pembekuan, setelah terjadi pembentukan inti (*nucleation*), dan proses lengkap kristalisasi sangat cepat. Oleh karena itu, sejumlah besar energi dilepaskan dalam waktu yang sangat singkat, dan itu adalah alasan mengapa bagian pertama dari puncak pembekuan eksotermis yang begitu tajam. Diketahui bahwa suhu beku diperkirakan bervariasi dari satu sampel ke sampel yang lain, karena nukleasi adalah fenomena *stochastic*.



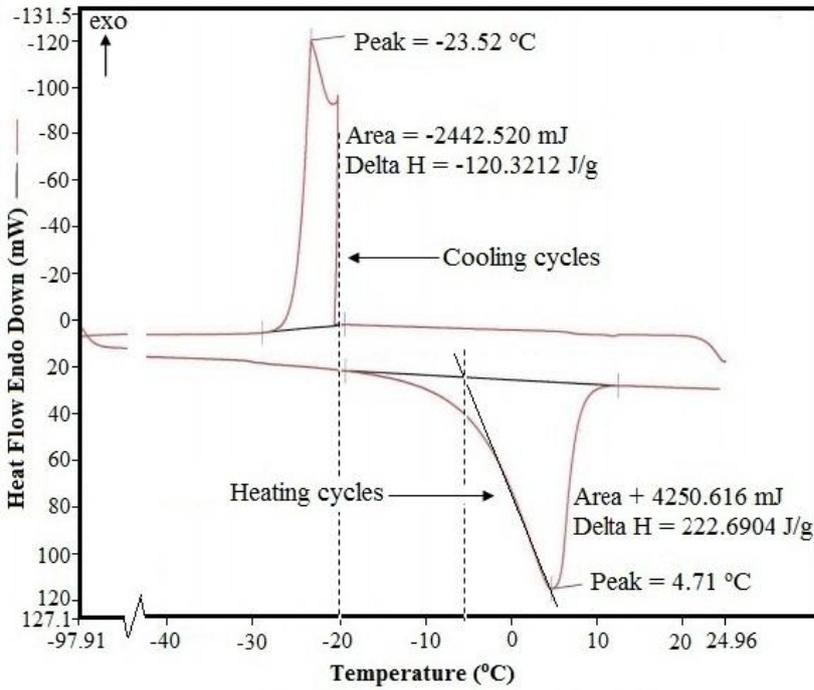
Gambar 5.23. Kurva DSC air keran selama proses pemanasan dan pendinginan.



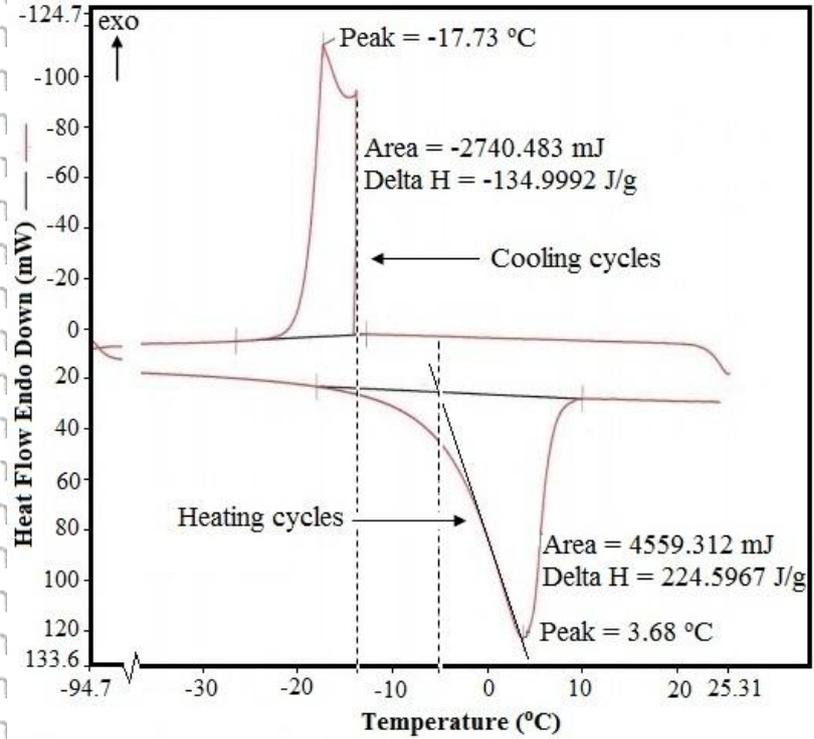
Gambar 5.24. Kurva DSC dari 5% ester minyak jagung dalam air selama proses pemanasan dan pendinginan.



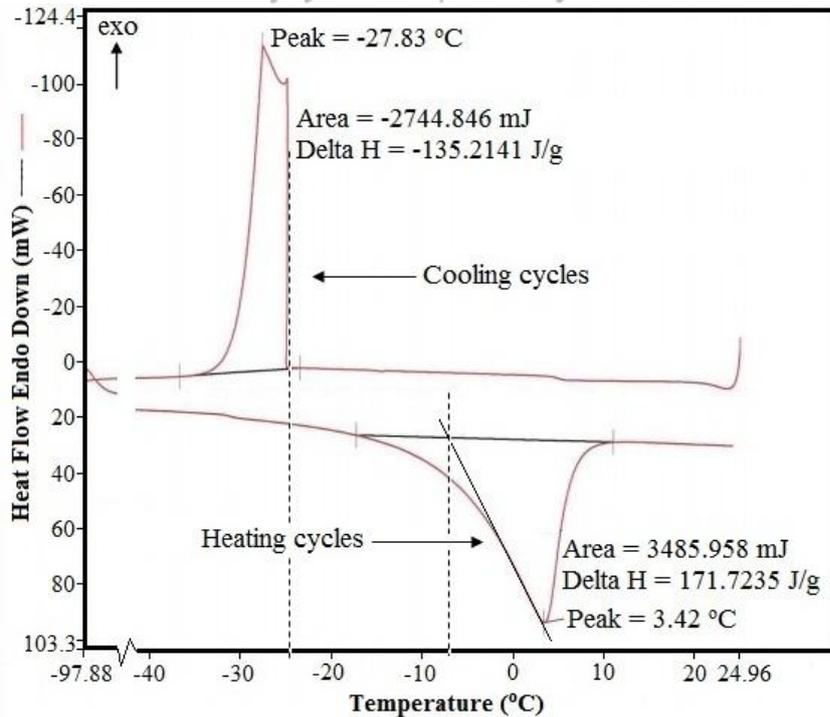
Gambar 5.25. Kurva DSC dari 5% ester minyak kedelai dalam air selama proses pemanasan dan pendinginan.



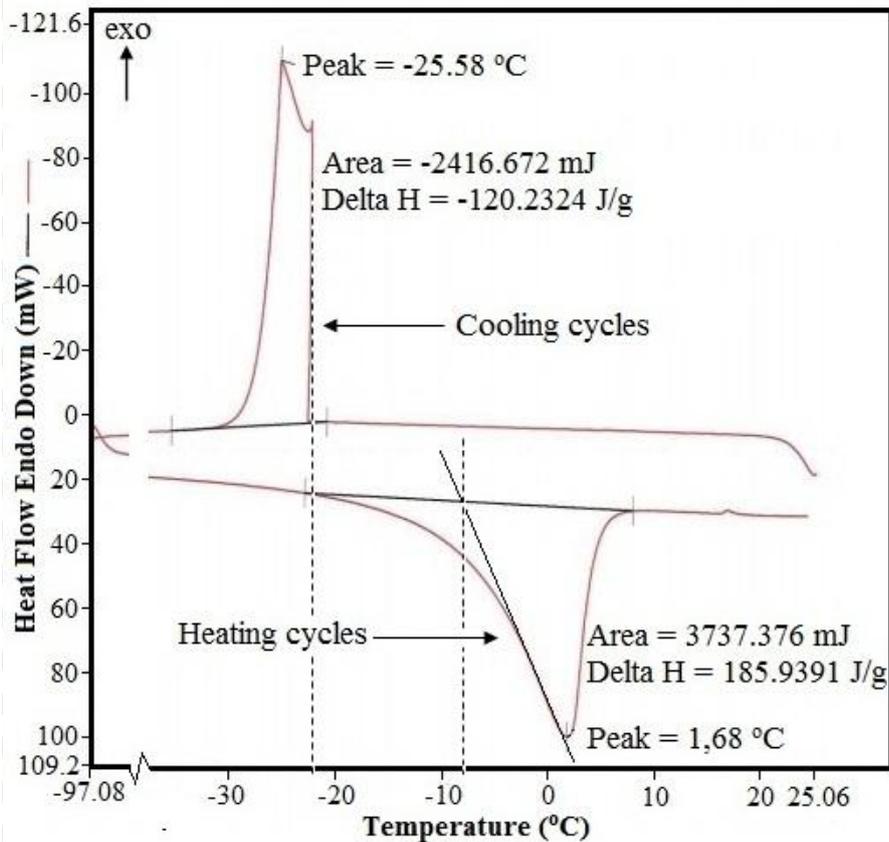
Gambar 5.26. Kurva DSC dari 7,5% ester minyak jagung dalam air selama proses pemanasan dan pendinginan.



Gambar 5.27. Kurva DSC dari 7,5% ester minyak kedelai dalam air selama proses pemanasan dan pendinginan.

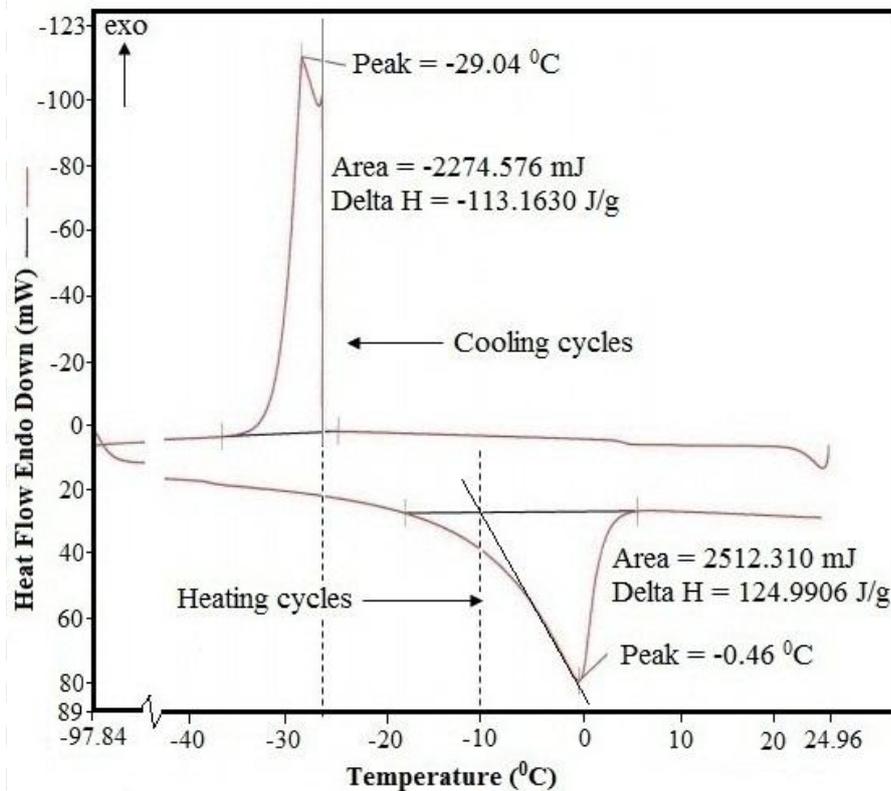


Gambar 5.28. Kurva DSC dari 10% ester minyak jagung dalam air selama proses pemanasan dan pendinginan.

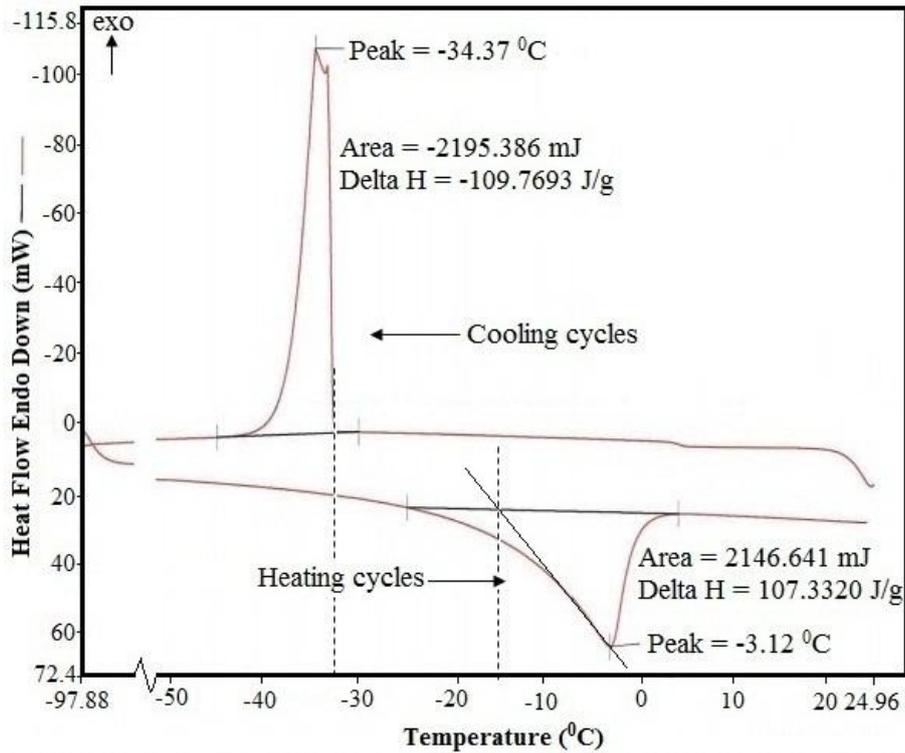


Gambar 5.29. Kurva DSC dari 10% ester minyak kedelai dalam air selama proses pemanasan dan pendinginan.

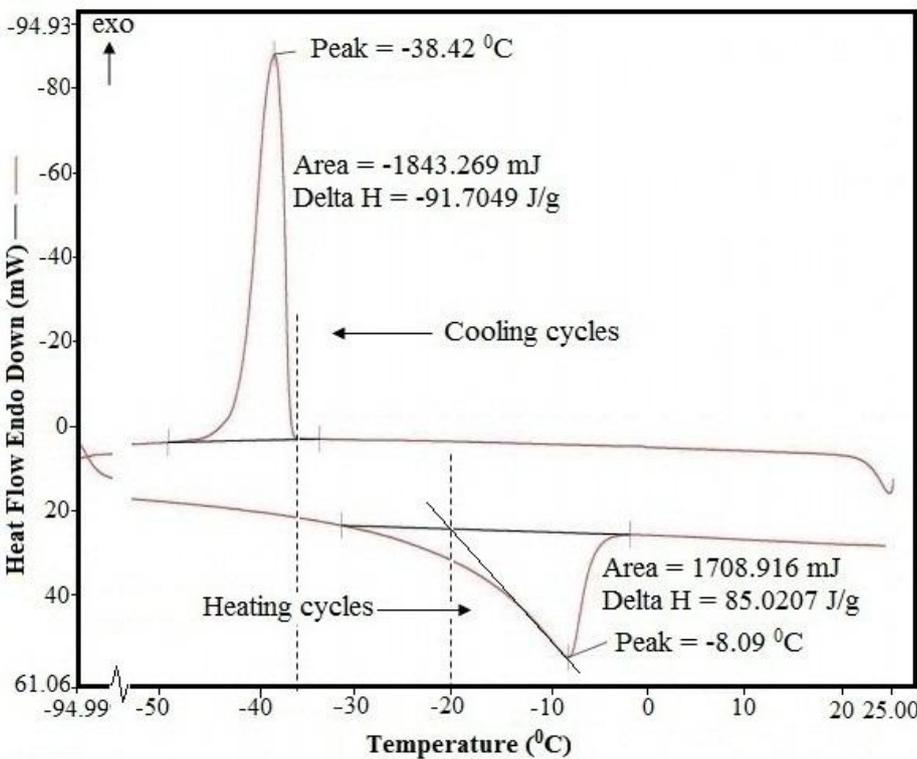
Sifat termal kandidat PCM berbagai komposisi ester minyak jagung dalam air keran dapat dilihat pada Gambar 5.30-5.32. Gambar 5.30 menunjukkan sifat termal dari kandidat PCM dengan 15% ester minyak jagung. Dari gambar dapat dilihat bahwa penambahan 15% ester minyak jagung ke dalam air keran masih menunjukkan terjadinya *supercooling*. Dengan meningkatkan konsentrasi larutan ester minyak jagung 20% (Gambar 5.31), derajat super-cooling PCM menurun. Tingkat *supercooling* benar-benar hilang pada konsentrasi ester minyak jagung mencapai 25%. Hal ini ditunjukkan dengan bentuk lonceng (*bell*) yang sempurna, ditunjukkan pada Gambar 5.32.



Gambar 5.30. Kurva DSC dari 15% ester minyak jagung dalam air selama proses pemanasan dan pendinginan.



Gambar 5.31. Kurva DSC dari 20% ester minyak jagung dalam air selama proses pemanasan dan pendinginan.



Gambar 5.32. Kurva DSC dari 25% ester minyak jagung dalam air selama proses pemanasan dan pendinginan.

Hasil penelitian juga menunjukkan bahwa proses kristalisasi lengkap sangat cepat karena dengan hanya satu inti dapat memulai pembekuan dan nukleasi terjadi secara serentak. Oleh karena itu, sejumlah besar energi dilepaskan dalam waktu yang sangat singkat, dan itu adalah alasan mengapa bagian pertama dari puncak pembekuan eksotermis yang begitu tajam. Suhu beku dari satu sampel ke yang lain bervariasi, karena nukleasi adalah fenomena stokastik.

Table 5.5 Sifat termal PCM dari air keran dan campuran ester minyak nabati dalam air.

Samples (Vol. %)	DSC		Cooling process		T-history	
	Heating process		Cooling process		Cooling process	
	Melting temp. (T_m , °C)	Latent heat of melting (ΔH_m , J/g)	Freezing temp. (T_f , °C)	Latent heat of freezing (ΔH_f , J/g)	Freezing temp. (T_f , °C)	Supercooling degree (K)
Tap water	0	297.4346	-19.5	-102.3901	0	7.5
Mineral water					0	8.5
5/95 (corn O/W)	-4.5	227.7869	-22	-103.3005	-3.5	1.9
5/95 (soya O/W)	-4	230.6752	-19	-95.0448	-4	2
7.5/92.5 (corn O/W)	-6	222.6904	-20	-120.3212	-5	1.6
7.5/92.5 (soya O/W)	-5.5	224.5967	-14	-134.9992	-5	1.5
10/90 (corn O/W)	-7.5	171.7235	-25	-135.2141	-6.5	1.2
10/90 (soya O/W)	-8	185.9391	-22	-120.2324	-6.5	1.1
15/85 (corn O/W)	-10.5	124.9906	-27	-113.1630	-9.5	0.75
20/80 (corn O/W)	-15	107.3320	-33	-109.7693	-15	0.4
25/75 (corn O/W)	-20	85.0207	-36	-91.7049	-19.5	0

O/W = Oil ester in water

Hasil uji metode DSC dirangkum dalam Tabel 5.5 menunjukkan bahwa suhu leleh kandidat PCM lebih rendah daripada *tap water* dan *mineral water*. Tabel 5.5 juga menunjukkan bahwa suhu leleh air yang dihasilkan dari DSC dan suhu beku air diperoleh dari T-history adalah 0 °C. Suhu leleh dari campuran ester minyak jagung dalam air (*tap water*) dengan konsentrasi 5%, 7,5%, 10%, 15%, 20% dan 25% berdasarkan volume, berkisar dari -4,5 °C sampai -20 °C di uji dengan DSC, sedangkan dengan metode T-history titik bekunya berkisar antara -3,5 °C sampai -19,5 °C. Panas laten peleburan bervariasi diantara 85-227,78 J/g. Hasil penelitian menunjukkan bahwa dengan meningkatkan konsentrasi larutan ester minyak jagung dalam air dapat menurunkan suhu meleleh dan meminimalkan atau bahkan meniadakan *supercooling*. Sifat ini membuat campuran potensial untuk menjadi PCM dengan panas laten yang besar dan suhu perubahan fasa sesuai untuk aplikasi LHTES suhu rendah.

Hasil tes DSC dalam Tabel 5.5 menunjukkan suhu leleh sampel ester minyak kedelai - air (*tap water*) dengan konsentrasi (5/95, 7.5 / 92,5 dan 10/90 vol%) berada pada rentang suhu di antara -4 °C sampai -8 °C, dengan panas laten peleburan bervariasi di antara 185, 9391 - 230,6752 J/s. Sedangkan berdasarkan hasil pengujian dengan T-sejarah

titik pembekuan diperoleh berada di antara rentang suhu -4°C sampai $-6,5^{\circ}\text{C}$ untuk ester minyak kedelai.

Secara keseluruhan dari semua sampel yang dikembangkan dengan fraksi volume yang berbeda dari minyak nabati (ester minyak kedelai dan ester minyak jagung) dan *tap water* pada pencampuran yang tepat. Hasil yang diperoleh dari pengujian metode T-sejarah dan DSC menunjukkan bahwa suhu fase transisi campuran minyak nabati dengan *tap water* lebih rendah daripada *tap water* itu sendiri. Suhu pencairan dan pembekuan campuran mengikuti penurunan dengan peningkatan konsentrasi minyak nabati dalam *tap water* dan secara signifikan dapat mengurangi dan bahkan meniadakan *supercooling*. Namun, seiring dengan meningkatnya konsentrasi prosentase campuran mengakibatkan terjadi penurunan panas laten peleburan. Ini disebabkan karena minyak nabati tidak mempunyai karakteristik (panas laten) yang baik/tinggi seperti air. Hal ini merupakan kelemahan dari PCM yang terbuat dari bahan campuran.

Campuran minyak nabati dalam air sebagai PCM memiliki panas laten yang tinggi dan suhu fase transisi yang sesuai dan/atau suhu pencairan dan kristalisasi dapat disesuaikan dan ini akan sangat diinginkan dalam aplikasi. Tapi ada perbedaan kecil antara DSC dan hasil tes T-history. Perbedaan antara hasil yang paling mungkin karena dua faktor; kehadiran sejumlah kotoran dari minyak nabati yang digunakan dalam campuran dan kesalahan eksperimental melalui DSC serta analisis T-sejarah (Demirel & Paksoy, 1993; Bo, *et al.*, 1999).

Sifat ini membuat mereka menjadi PCM yang menjanjikan untuk penyimpanan dan melepaskan energi untuk aplikasi *latent heat thermal eenergy storage* refrigerasi suhu rendah. Selain itu, mereka memiliki sifat bau yang lebih baik dan tidak korosif dan potensi untuk penggunaan penyimpanan energi pada suhu kerja lebih rendah dibandingkan dengan air (*tap water*).



BAB VI

KESIMPULAN DAN SARAN

6.1 Kesimpulan

Dari hasil eksperimen dan pembahasan, penambahan minyak nabati (ester minyak jagung dan ester minyak kedelai) ke dalam air sebagai kandidat PCM untuk LHTES, diselidiki dengan metode T-history, DSC, GCMS dan diamati secara visual dengan camera, dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Ester minyak jagung mempunyai titik leleh sedikit lebih rendah dari ester minyak kedelai. Hal ini disebabkan karena ester minyak jagung mengandung lebih banyak asam lemak tak jenuh. Semakin banyak minyak nabati mengandung asam lemak tak jenuh maka semakin rendah titik lelehnya karena ikatan vander walls yang lemah, sehingga PCM campuran dari ester minyak jagung mempunyai titik leleh sedikit lebih rendah dari ester minyak kedelai.
2. Semakin meningkat prosentase (% volume) komposisi masing-masing campuran minyak nabati (ester minyak jagung dan ester minyak kedelai) dalam air menyebabkan semakin rendah titik leleh/beku dari sampel PCM. Demikian juga halnya dengan derajat *supercooling* semakin kecil dan bahkan tidak terjadi *supercooling*, dimana campuran eutektik terjadi. Namun, kelemahannya terjadi penurunan panas laten akibat dari minyak nabati tidak mempunyai panas laten yang tinggi seperti air.
3. Penambahan minyak nabati (ester minyak jagung dan minyak kedelai) sebagai agen nukleasi ekstrinsik ke dalam air dapat memicu pembentukan inti kristal es lebih cepat mendekati titik beku larutan. Begitu juga, penambahan minyak nabati (zat terlarut) ke dalam air (pelarut) menyebabkan ion-ion yang dihasilkannya turut menyumbang kuatnya gaya intermolekuler antar partikel pelarut dan zat terlarut. Hal ini menyebabkan sulitnya partikel pelarut menguap dan memerlukan lebih banyak energi untuk mencapai titik didih. Sebaliknya, kuatnya gaya tarik antar partikel tadi akan membebaskan kalor lebih banyak untuk mencapai titik beku sehingga titik beku larutan menjadi turun

Dengan demikian, metode ini dapat dikembangkan dalam pengembangan bahan PCM dengan karakteristik yang baik sesuai temperatur aplikasi. Dalam hal ini untuk aplikasi temperatur rendah dengan biaya murah dan ramah lingkungan.

6.2 Saran

Sesungguhnya tidak ada satu jenis material yang dapat memenuhi semua jenis kebutuhan manusia, dalam hal ini sebagai bahan PCM. Untuk itu perlu terus dicari dan dikembangkan jenis-jenis material baru sebagai PCM yang mempunyai karakteristik baik, murah, aman dan ramah lingkungan. Sesuai dengan *trend* bahan PCM kedepan yang berbasis bio dan nano. Hal yang tidak kalah penting juga, dalam aplikasinya dibutuhkan pemahaman yang cukup tentang PCM yang akan digunakan untuk menghasilkan hasil penelitian yang berkualitas.

DAFTAR PUSTAKA

Abhat, A. 1983. Low temperature latent heat thermal energy storage; heat storage material. *Solar Energy*, 30:313-32.

Agyenim, F., Hewitt, N., Eames, P., Smyth, M. 2010. A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14:615-28.

Agyenim, F., & Neil, H. 2010. The development of a finned phase change material (PCM) storage system to take advantage of off-peak electricity tariff for improvement in cost of heat pump operation. *Energy Building*. 42:1552-60.

ASHRAE. HVAC Applications Handbook. Atlanta: ASHRAE Inc; 2007.

Alkan, C., Sari, A. 2008. Fatty acid/poly(methyl methacrylate) (PMMA) blends as form-stable phase change materials for latent heat thermal energy storage. *Solar Energy*. 82:118-124.

Al-Shannaq, R., Kurdi, J., Al-Muhtaseb, S., Dickinson, M., Farid, M. 2015. Supercooling elimination of phase change materials (PCMs) microcapsules. *Energy*. 87:654-662.

Asbik, M., Ansari, O., Bah, A., Zari, N., Mimet, A., El-Ghetany, H. 2016. Exergy analysis of solar desalination still combined with heat storage system using phase change material (PCM). *Desalination*. 381:26-37.

Aydin, A.A., Okutan, H. 2011. High-chain fatty acid esters of myristyl alcohol with even carbon number: Novel organic phase change materials for thermal energy storage-1. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 95:2752-2762.

Aydin, A.A., Okutan, H. 2011. High-chain fatty acid esters of myristyl alcohol with odd carbon number: Novel organic phase change materials for thermal energy storage-2. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 95:2417-2423.

Aydin, A.A., Okutan, H. 2012. High-chain fatty acid esters of 1-hexadecanol for low temperature thermal energy storage with phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 95:93-100.

Baetens, R., Jelle, B.P., Gustavsen, A. 2012. Phase change materials for building applications: a state-of-the-art review. *Energy and Buildings* 42(9):1361-1368.

Bo, H., Gustafsson, M., Setterwall, M.F. 1999. Tetradecana and hexadecana binary mixtures as phase change materials (PCMs) for cool storage in district cooling systems. *Energy*. 24:1015-1028.

Braga, S.L., Milón, J.J. 2012. Visualization of dendritic ice growth in supercooled water inside cylindrical capsules. *Int J Heat Mass Transfer*. 55:3694-703.

Cabeza, L.F., Castell, A., Barreneche, C., de Gracia, A., Fernández, A.I. 2011. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15(3):1675-1695.

Cabeza, L.F., Badia, F., Ila, J., Roca, J. 2001. Corrosion experiments on salt hydrates used as phase change materials in cold storage. *Appl Therm Eng*. 30:2652-7.

Cabeza, L.F., Castell, A., Barreneche, C., de-Gracia, A, Fernández, A.I. 2011. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15:1675-95.

Cabeza, L.F., Roca, J., Nogue, M., Mehling, H., Hiebler, S. 2002. Immersion corrosion tests on metal-salt hydrate pairs used in latent heat storage in the 48 to 58 °C temperature range. *Mater Corros*. 53:902-7.

Cedeno, F.O., Prieto, M.M., Espina, A., Garcia, J.R. 2001. Measurements of temperature and melting heat of some pure fatty acids and their binary and ternary mixtures by differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*. 369:39-50.

Cellata, K., Beyhana, B., Güngör, C., Konukluc, Y., Karahand, O., Dündare, C., Paksoy, H. 2015. Thermal enhancement of concrete by adding bio-based fatty acids as phase change materials. *Energy and Build*. 106:156-163.

Chen, S.L. & Lee, T.S. 1998. A study of supercooling phenomenon and freezing probability of water inside horizontal cylinders. *Int J Heat Mass Transfer*. 41:169-83.

Chen, C., Liu, W., Wang, H., Peng, K. 2015. Synthesis and performances of novel solid-solid phase change materials with hexahydroxy compounds for thermal energy storage. *Applied Energy*. 152:198-206.

Chen, S.L., Wang, P.P., Lee, T.S. 1999. An experimental investigation of nucleation probability of super cooled water inside cylindrical capsules. *Exp Therm Fluid Sci*. 18:299-306.

Christner, B.C., Morris, C.E., Foreman, C.M., Cai, R., Sands, D.C. 2008. Ubiquity of biological ice nucleators in snowfall. *Science* 319 (5867): 1214.

Clause, D. 1985. In encyclopedia of emulsion technology: Applications, Becher P.(ed.), Marcel Dekker, New-York and Basel. 2:77-157.

Dalmazzone, C. & Clause, D. 2001. In encyclopedic handbook of emulsion technology, Sjöblom J. (ed.), Marcel Dekker, New York. Chap. 14.

Dalmazzone, C., Noik, C., Clause, D. 2009. Application of DSC for emulsified system characterization". *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP*. 64(5):543-555.

Demirbas, M.F. 2006 Thermal energy storage and phase change materials: an overview. *Energy Sources Part B*. 1:85-95.



Demirel, Y., Paksoy, H.O. 1993. Thermal analysis of heat storage materials. *Thermochim Acta*. 213:211-221.

Dheep, G.R., Sreekumar, A. 2015. Influence of accelerated thermal charging and discharging cycles on thermo-physical properties of organic phase change materials for solar thermal energy storage applications. *Energy Conversion and Management*. 105:13-19.

Diaconu, B.M., Varga, S., Oliveira, A.C. 2010. Experimental assessment of heat storage properties and heat transfer characteristics of a phase change material slurry for air conditioning applications. *Applied Energy*. 87:620-8.

Dincer, I., Rosen, M.A. 2002. Thermal energy storage: systems and applications. New York: Wiley.

Ehid, R., Fleischer, A.S. 2012. Development and characterization of paraffin-based shape stabilized energy storage materials. *Energy Conversion and Management*. 53:84-91.

Farrell, A.J., Norton, B., Kennedy, D.M. 2006. Corrosive effects of salt hydrate phase change materials used with aluminium and copper. *J. Mater. Process Technol.* 175:198-205.

Farid, M.M., Khudhair, A.M., Razack, S.A.K., Al-Hallaj, S. 2004. A review on phase change energy storage: materials and applications. *Energy Conversion and Management*. 1597-615.

Fauzi, H., Hendrik, S.C., Metselaar, Mahlia, T.M.I, Silakhori, M., Chyuan-Ong, H. 2015. Thermal characteristic reliability of fatty acid binary mixtures as phase change materials (PCMs) for thermal energy storage applications. *Appl Therm Eng.* 80:127-131.

Feldman, D., Shapiro, M.M., Banu, D., Fuks, C.J. 1989. Fatty acids and their mixtures as phase change materials for thermal energy storage. *Solar Energy Materials*. 18:201-16.

Fennema, D., Powrie, W.D., Marth, E.H. 1973. Low temperature preservation of foods and living matter. Marcel Dekker, Inc. New York.

Fernandes, D., Pitie, F., Caceres, G., Baeyens, J. 2012. Thermal energy storage: how previous findings determine current research priorities. *Energy*. 39:246-57.

Ferrer, G., Sole, A., Barreneche, C., Martorell, I., Cabeza, L.F. 2015. Corrosion of metal containers for use in PCM energy storage. *Renewable Energy*. 76:465-469.

Ferrer, G., Solé, A., Barreneche, C., Martorell, I., Cabeza, L.F. 2015. Review on the methodology used in thermal stability characterization of phase change materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 50:665-685.

Freezing point depression. Available at: [depression](#).



Freyer, D., Reck, G., Bremer, M., Voigt, W. 1999 Thermal behavior and crystal structure of sodium-containing hemihydrates of calcium sulfate. *Monatsh Chem.* 30:1179-1193.

Fuqiao, W., Maidment, G., Missenden, J., Tozer, R. 2002. A review of research concerning the use of PCMS in air conditioning and refrigeration engineering. *Advanc Build Techn.* 1273-80.

Garg, H.P., Mullick, S.C., Bhargava, A.K. 1985. Solar thermal energy storage. Dordrecht-Holland: Reidel Publishing Company.

Günther, E., Hiebler, S., Mehling, H. 2006. Determination of the heat storage capacity of PCM and PCM-objects as a function of temperature. In: Proceedings of the 10th International Conference on Thermal Energy Storage (ECOSTOCK). Stockton - USA.

Halford, C.K., Boehm, R.F. 2007. Modeling of phase change material peak load shifting. *Energy Building.* 39:298-305.

Hasan, A., Sayigh, A.A.M. 1994. Some fatty acids as phase change thermal energy storage materials. *Renewable Energy.* 4:69-76.

Hawes, D.W., Feldman, D., Banu, D. 2009. Latent heat storage in building materials. *Energy Build.* 20:77-86.

Ismail, K.A.R., Moraes, R.I.R. 2009. A numerical and experimental investigation of different containers and PCM options for cold storage modular units for domestic applications. *Int J Heat Mass Transfer.* 52:4195-202.

Joybari, M.M., Haghghat, F., Moffat, J., Sra, P. 2015. Heat and cold storage using phase change materials in domestic refrigeration systems: The state-of-the-art review. *Energy and Building.* 106:111-123.

Kalnæs, S.E., Jelle, B.P. 2015. Phase change materials and products for building applications: A state-of-the-art review and future research opportunities. *Energy and Buildings.* 94:150-176.

Kaygusuz, K. 1999. The viability of thermal energy storage. *Energy Sources.* 21:745-56.

Kaygusuz, K. & Sari, A. 2006. Thermal energy storage performance of fatty acids as a phase change material, *Energy Sourc Part A.* 28(2):105-116.

Kenisarin, M., Mahkamov, K. 2016. Passive thermal control in residential buildings using phase change materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 55:371-398.

Kenisarin M, Mahkamov K. 2016. Salt hydrates as latent heat storage materials: Thermophysical properties and costs. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 145:255-286.



Kenisarin, M., Mahkamov, K. 2007. Solar Energy storage using phase change materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 11(9):1913-65.

Khadiran, T., Hussein, M.Z., Zainal, Z., Rusli, R. 2015. Encapsulation techniques for organic phase change materials as thermal energy storage medium: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 143:78-98.

Khan, M.I.H. & Afroz, H.M. 2014. Diminution of temperature fluctuation inside the cabin of a household refrigerator using phase change material, *Recent Adv Mech Eng (IJMECH)*. 3(1):43-52.

Khudhair, A.M., Farid, M.M. 2004. A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials. *Energy Conversion and Management*. 45:263-75.

Koop, T. 2004. Homogeneous ice nucleation in water and aqueous solutions. *Zeitschrift für physikalische Chemie*. 218(11):1231-1258.

Lacroix, M. 1999. Electric water heater designs for load shifting and control of bacterial contamination. *Energy Conversion and Management*. 40:1313-40.

Lane, G.A. 1983. Solar heat storage: latent heat materials. Background and scientific principles. vol. 1. Boca Raton – USA: CRC Press.

Lei, J., Yang, J., Yang, E.H. 2016. Energy performance of building envelopes integrated with phase change materials for cooling load reduction in tropical Singapore. *Appl Energy*. 162:207-217.

Li, W., Song, G., Li, S., Yao, Y.W., Tang, G.Y. 2014. Preparation and characterization of novel Micro PCMs (microencapsulated phase-change materials) with hybrid shells via the polymerization of two alkoxy silanes. *Energy*. 70:298-306.

Liston, L.C., Farnam, Y., Krafcik, M., Weiss, J., Erk, K., Tao, B.Y. 2016. Binary mixtures of fatty acid methyl esters as phase change materials for low temperature applications. *Appl Thermal Eng*. 96:501-507.

Liu, M., Saman, W., Bruno, F. 2012. Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16:2118-32.

Luo, J., Zhao, L., Yang, Y., Song, G., Liu, Y., Chen, L., Tang, G. 2016. Emulsifying ability and cross-linking of silk fibroin microcapsules containing phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 147:144-149.

Lu, W. & Tassou, S.A. 2013. Characterization and experimental investigation of phase change materials for chilled food refrigerated cabinet applications. *Appl Energy*. 112:1376-82.

Marinkovic, M., Nikolic, R., Savovic, J., Gadzuric, S., Zsigrai, I. 1998. Thermo-chromic complex compounds in phase change materials: possible application in an agricultural green house. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 51:401-11.



Marques, A., Davies, G., Maidment, G., Evans, J., 2014. Wood I. Novel design and performance enhancement of domestic refrigerators with thermal storage. *Appl Therm Eng.* 63(2):511-519.

Martianingsih, N & Aymaja, L. 2009. Analisis Sifat Kimia, Fisik, dan Termal Gelatin dari Ekstraksi Kulit Ikan Pari (*Himantura gerrardi*) melalui Variasi Jenis Larutan Asam. Prosiding KIMIA FMIPA – ITS, Surabaya.

Min-Li, Kao, H., Wu, Z. 2011. Jinmiao Tan. Study on preparation and thermal property of binary fatty acid and the binary fatty acids/diatomite composite phase change materials. *Applied Energy.* 88:1606-1612.

Mondal, S. 2008. Phase change materials for smart textiles an overview. *Applied Thermal Engineering.* 28:1536-50.

Mo, S.P., Chen, Y., Jia, L.S., Luo, X.L. 2012. Investigation on crystallization of TiO₂-water nanofluids and deionized water. *Appl Energy.* 93:65-70.

Murat, M., & Kenisarin. 2010. High-temperature phase change materials for thermal energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 14: 955-970.

Murray, B. 2010. Homogeneous ice nucleation in water and aqueous solutions. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 12:10380-10387

Murray et al. 2012. Ice nucleation by particles immersed in supercooled cloud droplets. *Chem Soc Rev* 41:6519-6554

Nallusamy, N., Sampath, S., Velraj, R. 2007. Experimental investigation on a combined sensible and latent heat storage system integrated with constant/varying (solar) heat sources. *Renewable Energy.* 32:1206-27.

Nkwetta, D.N., Haghghat, F. 2014. Thermal energy storage with phase change material-A state of the art review. *Sustainable Cities Society.* 10:87-100.

O'Connor, W.E., Warzoha, R., Weigand, R., Fleischer, A.S., Wemhoff, A.F. 2014. Thermal property prediction and measurement of organic phase change materials in the liquid phase near the melting point. *Applied Energy.* 132:496-506.

Oró, E., de-Gracia, A., Castell, A., Farid, M.M., Cabeza, L.F. 2010. Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications. *Applied Energy.* 99:513-33.

Osterman, E., Tyagi, V.V., Butala, V., Rahim, N.A., Strith, U. 2012. Review of PCM based cooling technologies for buildings, *Energy and Buildings* 49:37-49.

Qinbo-He., Wang, S., Tong, M., Liu, Y. 2012. Experimental study on thermophysical properties of nanofluids as phase change material (PCM) in low temperature cool storage. *Energy Conversion and Management.* 64:199-205.



Rastogi, M., Chauhan, A., Vaish, R., Kishan, A. 2015. Selection and performance assessment of Phase Change Materials for heating, ventilation and air-conditioning applications. *Energy Conversion and Management*. 89:260-269.

Rathod, M.K., Banerjee, J. 2013. Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 18:246-58.

Reddigari, M.R., Nallusamy, N., Bappala, A.P., Konireddy, H.R. 2012. Thermal energy storage system using phase change materials-constant heat source. *Therm Sci*. 16:1097-104.

Reyes, A., Mahn, A., Vásquez, F. 2014. Mushrooms dehydration in a hybrid-solar dryer, using a phase change material. *Energy Conversion and Management*. 83:241-8.

Rozanna, D., Chuah, T.G., Salmiah, A., Choong, T.S.Y., Sa'ari, M. 2005. Fatty acids as phase change materials (PCMs) for thermal energy storage: a review. *International Journal of Green Energy*. 1:495-513.

Saputra, E.Y. 2009. Analisa Termal *Differential Scanning Calorimetry*. Available online at: <http://www.chem-is-try.org> [14 Jun 2013].

Sang, X., Wang, P., Ai, L., Li, Y., Bu, J. 2011. Preparation of organophilic bentonite/paraffin composite phase change energy storage material with melting intercalation method. *Adv Mater Res*. 284-286:126-131.

Sari, A., Karaipekli, A. 2009. Preparation, thermal properties and thermal reliability of palmitic acid/expanded graphite composite as form-stable PCM for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 93:571-576.

Sari, A., Kaygusuz, K. 2003. Some fatty acids used for latent heat storage: thermal stability and corrosion of metals with respect to thermal cycling. *Renewable Energy*. 28:939-48.

Seddegh, S., Wang, X., Henderson, A.D. 2016. A comparative study of thermal behaviour of a horizontal and vertical shell-and-tube energy storage using phase change materials. *Applied Thermal Engineerig*. 93:348-358.

Seddegh, S., Wang, X., Henderson, A.D., Xing, Z. 2015. Solar domestic hot water systems using latent heat energy storage medium: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 49:517-533.

Shafie-khah, M., Kheradmand, M., Javadi, S., Azenha, M., de-Aguiar J.L.B., Castro-Gomes, J., Siano, P., Catalão, J.P.S. 2016. Optimal behavior of responsive residential demand considering hybrid phase change materials. *Appl Energy*. 163:81-92.

Sharif, M.K.A., Al-Abidi, A.A., Mat, S., Sopian, K., Ruslan, M.H., Sulaiman, M.Y., Rosli, M.A.M. 2015. Review of the application of phase change material for heating and



domestic hot water systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 42:557-568.

Sharma, A., Sharma, S.D., Buddhi, D., Won, L.D. 2006. Effect of thermophysical properties of heat exchanger material on the performance of latent heat storage system using an enthalpy method. *Int J Energy Res*. 30:191-201.

Sharma, A., Shukla, A., Chen, C.R., Dwivedi, S., 2013. Development of phase change materials for building applications. *Energy Build*. 64:403-407.

Sharma, A., Shukla, A., Chen, C.R., Wu, T.N. 2014. Development of phase change materials (PCMs) for low temperature energy storage applications. *Sustain Energy Tech Assess*. 7:17-21.

Sharma, R.K., Ganesan, P., Tyagi, V.V., Metselaar, H.S.C., Sandaran, S.C., 2015. Developments in organic solid-liquid phase change materials and their applications in thermal energy storage. *Energy Conversion and Management*. 95:193-228.

Sharma, A., Tyagi, V.V., Chen, C.R., Buddhi, D. 2009. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(2):318-345.

Silberberg, 2006. Chemistry, The Molecular Nature of Matter and Change, Fourth Edition, McGraw Hill.

Soaresa, N., Costa, J.J., Gaspar, A.R., Santos, P. 2013. Review of passive PCM latent heat thermal energy storage systems towards buildings energy efficiency, *Energy and Building*. 59: 82-103.

Sun, X., Zhang, Q., Medina, M., Liu, Y., Liao, S. 2014. A study on the use of phase change materials (PCMs) in combination with a natural cold source for space cooling in telecommunications base stations (TBSS) in China. *Applied Energy*. 117:95-103.

Sun, Y., Wang, S., Xiao, F., Gao, D. 2013. Peak load shifting control using different cold thermal energy storage facilities in commercial buildings: a review. *Energy Conversion and Management*. 71:101-114.

Tang, F., Su, D., Tang, Y., Fang, G. 2015. Synthesis and thermal properties of fatty acid eutectics and diatomite composites as shape-stabilized phase change materials with enhanced thermal conductivity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 141:218-224.

Tassou, S.A., De-Lille, G., Ge, Y.T. 2009 Food transport refrigeration - approaches to reduce energy consumption and environmental impacts of road transport. *Appl Therm Eng*. 29:1467-77.

Tatsidjodoung, P., Le Pierrès, N., Luo, L. 2013. A review of potential materials for thermal energy storage in building applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 18:327-49.



Teramoto, Y. 1990. Thermal analysis-as a method of material characterization A-Review. *Analytical Sciences*, Vol. 6.

Tyagi, V.V., Buddhi, D. 2007. PCM thermal storage in buildings: a state of art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 11:1146-66.

Wang, L., Yang, R. 2012. Multi-zone building energy management using intelligent control and optimization. *Sustainable Cities and Society*; <http://dx.doi.org/10.1016/j.scs.2012.07.001>.

Wang, H.Y., Lu, S.S. 2013. Study on thermal properties of phase change material by an optical DSC system. *Appl Therm Eng*. 60:132-136.

Wang, Z., Zhang, Z., Jia, L., Yang, L. 2015. Paraffin and paraffin/aluminum foam composite phase change material heat storage experimental study based on thermal management of Li-ion battery. *Applied Thermal Engineering*. 78:428-436.

Water-thermal properties. Available at http://www.Engineeringtoolbox.com/water-thermal-properties-d_162.html.

Wi S., Seo, J., Jeong, S.G., Chang, S.J., Kang, Y., Kim, S. 2015. Thermal properties of shape-stabilized phase change materials using fatty acid ester and exfoliated graphite nanoplatelets for saving energy in buildings. *Sol Energy Mat Sol Cells*. 143:168-173.

Xia, Y., Zhang, X.S. 2016. Experimental research on a double-layer radiant floor system with phase change material under heating mode. *Applied Thermal Engineering*. 96:600-606.

Xue, H.S. 2016. Experimental investigation of a domestic solar water heater with solar collector coupled phase-change energy storage. *Renewable Energy*. 86:257-261.

Yang, D., Shi, S., Xiong, L., Guo, H., Zhang, H., Chen, X., Wang, C., Chen, X. 2016. Paraffin/Palygorskite composite phase change materials for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 44:228-234.

Yang, X.J., Yuan, Y.P., Zhang, N., Cao, X.L., Liu, C. 2014. Preparation and properties of myristic-palmitic-stearic acid/expanded graphite composites as phase change materials for energy storage. *Solar Energy*. 99:259-266.

Yanshan, L., Shujun, W., Hongyan, L., Fanbin, M., Huanqing, M., Wangang, Z. 2014. Preparation and characterization of melamine/ formaldehyde/polyethylene glycol cross linking copolymers as solid-solid phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 127:92-97.

Yingbo, C., Shifeng, Z., Qi, Z., Yusheng, C., Yufeng, Z. 2014. Composite phase change materials prepared by encapsulating paraffin in PVC macrocapsules. *Thermochimica Acta*. 578: 10-14.



Yuan, Y., Zhang, N., Tao, W., Cao, X., He, Y. 2014. Fatty acids as phase change materials: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 29:482-498.

Yusufoğlu, Y., Apaydin, T., Yilmaz, S., Paksoy, H.O. 2015. Improving performance of household refrigerators by incorporating phase change materials. *International Journal of Refrigeration*. 57:892-901.

Zalba, B., Marin, J.M., Cabeza, L.F., Mehling, H. 2003. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering*. 23:251-283.

Zhang P., Xiao, X., Ma, Z.W. 2016. A review of the composite phase change materials: Fabrication, characterization, mathematical modeling and application to performance enhancement. *Appl Energy*. 165:472-510.

Zhang, Y., Zhou, G., Lin, K., Zhang, Q., Di, H. 2007. Application of latent heat thermal energy storage in buildings: state of the art and outlook. *Building and Environmental*. 42:2197-209.

Zhang, Z.G., Zhang, N., Peng, J., Fang, X.M., Gao, X.N., Fang, Y.T. 2012. Preparation and thermal energy storage properties of paraffin/expanded graphite composite phase change material. *Appl Energy*. 1:426-431.

Zhou, D., Zhao, C.Y., Tian, Y. 2012. Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications. *Appl Energy*. 92:593-605.

Zhou, Z., Zhang, Z., Zuo, J., Huang, K., Zhang, L. 2015. Phase change materials for solar thermal energy storage in residential buildings in cold climate. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 48:692-703.

Zong, X., Cai, Y., Sun, G., Zhao, Y., Huang, F.L., Song, L., Hu, Y., Fong, H., Wei, Q.F. 2015. Fabrication and characterization of electrospun SiO_2 nanofibers absorbed with fatty acid eutectics for thermal energy storage/retrieval. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 132:183-190.

