

## Bab II Tinjauan Pustaka

### II.1 *Particle Size Analyzer*

*Particle size analyzer* merupakan suatu perangkat elektronik untuk menentukan karakterisasi distribusi ukuran partikel dalam sampel. Penentuan distribusi ukuran partikel dapat berupa bahan padat, suspensi, emulsi dan aerosol. Analisis ukuran partikel digunakan untuk mengontrol kualitas dan menentukan efisiensi proses manufaktur atau kinerja produk akhir di banyak industri. Semua teknik analisis ukuran partikel melaporkan ukuran partikel sebagai hal utama yang dapat menjadi masalah saat menggunakan partikel yang bukan berbentuk bola. Untuk mengatasi masalah ini, semua teknik penganalisis ukuran partikel mengaitkan sifat satu dimensi dari sebuah partikel dengan ukuran “ekuivalen bola”. Hal ini dilakukan dengan menggunakan pengukuran luas atau volume permukaan. Berdasarkan metode yang digunakan penganalisis ukuran partikel dapat terlihat sebagai area yang kompleks dan rumit. Pengukuran dan kesimpulan yang dihasilkan dari partikel kecil secara mikroskopis dapat terlihat sangat membingungkan dan metode yang digunakan untuk mengukur partikel mungkin tampak lebih sulit. Alat penganalisis ukuran partikel sangat berguna pada pengukuran dengan menggunakan metode difraksi laser yang didasarkan pada prinsip DLS, hal ini membantu memahami lebih lanjut tentang karakteristik dari bahan.

Pada penganalisis ukuran partikel, ketiga istilah ini terlalu sering disalahartikan dan dianggap memiliki arti yang sama, istilah-istilah tersebut diantaranya :

1. **Mean** - berhubungan dengan rata-rata aritmatika dari data.
2. **Median** - Jika berkaitan dengan partikel, median adalah nilai ukuran partikel yang secara tepat membagi sejumlah data menjadi dua bagian. Artinya ada 50% data sampel di atas dan 50% data sampel di bawah.
3. **Mode** - Mode menentukan nilai paling umum dalam distribusi frekuensi. Ini juga sesuai dengan titik tertinggi dari kurva frekuensi.

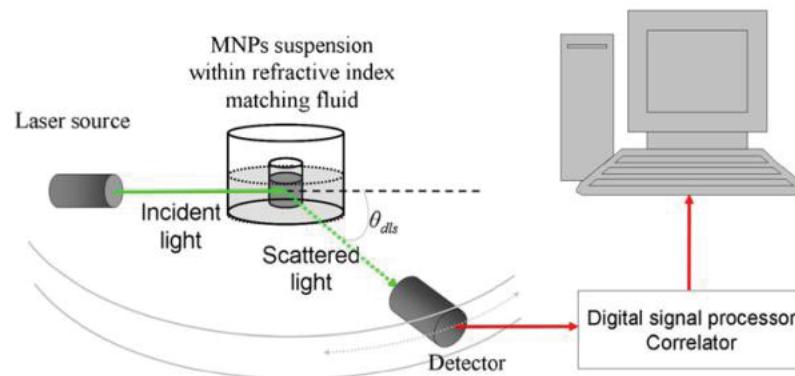
Penganalisis ukuran partikel tipe Horiba SZ-100 menggunakan prinsip *dynamic light scattering* yang mengukur ukuran partikel dalam kisaran 0.3 nm – 8.0  $\mu\text{m}$ . Gerak Brownian menyebabkan pergeseran Doppler di frekuensi cahaya datang, yang dapat dikaitkan dengan ukuran partikel (Horiba, 2020). DLS merupakan pengukuran ensemble yang menentukan diameter hidrodinamik rata-rata dari suspensi partikel dengan mengukur perubahan pola spektrum yang dihasilkan oleh partikel yang menghamburkan cahaya saat melakukan gerakan Brown (Anderson dkk, 2013).

### **II.1.1 Metode *Dynamic Light Scattering***

*Dynamic Light Scattering* dikenal sebagai laser scattering karena menggunakan laser sebagai sumber cahayanya. Panjang gelombang cahaya laser yang digunakan antara 488–635 nm (Stetefeld dkk, 2016). DLS juga dikenal sebagai *photon correlation spectroscopy* atau *quasi-elastic light scattering*, yaitu teknik mengukur gerak *brown* makromolekul, yang berkaitan erat dengan teknik "time-domain" untuk mengukur distribusi frekuensi dari cahaya yang terhambur dan juga mengukur distribusi frekuensi oleh filter sebelum terdeteksi oleh detektor (photomultiplier) (Stetefeld dkk, 2016; Pecora, 1985). Gerakan makromolekul tersebut bergantung pada ukuran, suhu, dan viskositas pelarutnya (Harding dan Jumel, 1998). Makromolekul yang dimaksud dapat berupa molekul polimer dalam larutan atau partikel koloid dalam suspensi (Hassan dkk, 2015). Tujuannya adalah untuk mempelajari struktur dan gerak dinamis molekul polimer (Chu, 1991) dan untuk menentukan nilai koefisien difusi yang dapat digunakan untuk menganalisis ukuran partikel (Sun, 2004; Stetefeld, 2016; Hassan dkk, 2015; Babick 2020).

Keunggulan metode DLS adalah memberikan perkiraan ukuran rata-rata partikel nano dalam beberapa menit, prosedur penyiapan sampel yang mudah, dan peralatan komersial yang ramah pengguna. Namun keterbatasan dari teknik ini adalah DLS perlu menggunakan konsentrasi yang rendah untuk menghindari hamburan ganda sehingga menghasilkan estimasi ukuran partikel yang rendah. Hasil DLS

merupakan fungsi autokorelasi dari intensitas hamburan dan kemudian diinterpretasikan dalam rata-rata ukuran partikel dan indeks polidispersitas.



Gambar II.1. Konfigurasi optik dari pengaturan eksperimen untuk pengukuran *dynamic light scattering*. Pengaturan dapat dioperasikan di beberapa sudut. (Lim dkk, 2013)

DLS merupakan metode yang digunakan untuk mengukur partikel nano dan submikron dengan mengukurnya gerak termal (difusi) dalam lingkungan cair. koefisien difusi yang diukur terkait dengan ukuran partikel hidrodinamik melalui persamaan Stokes-Einstein. Penerapan DLS untuk karakterisasi suspensi encer dari pirogenik silika telah dibahas Katzel et al (2008) yang terdiri dari agregat mirip fraktal polidispersi yang terdiri dari partikel primer bola sinter.

Pengukuran partikel yang didasarkan pada difusi dari gerak brown mengakibatkan terjadinya perbedaan elektrisitas yang akan menjaga volume partikel. Mekanisme sederhana dari metode DLS menurut Wahyudi et al (2011) :

1. Mengukur kecepatan gerak Brown dan menghubungkannya dengan ukuran partikel
2. Menyinari partikel dengan laser dan menganalisa fluktuasi intensitas hamburan
3. Ukuran partikel bergantung pada intensitas hamburan

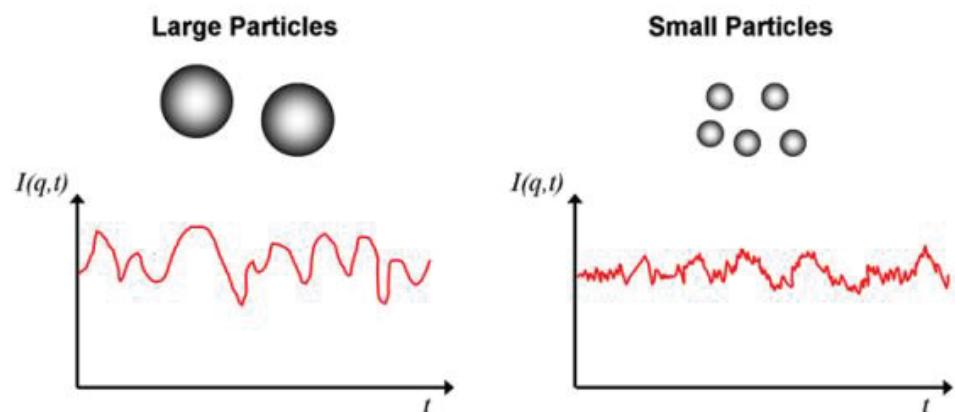
Partikel adalah objek 3 dimensi, kecuali partikel tersebut merupakan bola sempurna (misalnya emulsi atau gelembung), mereka tidak dapat sepenuhnya dijelaskan oleh satu dimensi seperti jari-jari atau diameter. Ukuran partikel bola apa pun dapat ditunjukkan dengan diameternya tanpa ambiguitas. Untuk partikel dengan bentuk tidak beraturan, ukurannya diwakili oleh nilai skalar satu dimensi yang diperoleh secara geometris. Ukuran geometris atau ukuran ekuivalen berkaitan dengan metode praktis pengukuran ukuran partikel.

Untuk menyederhanakan proses pengukuran, seringkali lebih mudah untuk menentukan ukuran partikel menggunakan konsep ekivalen bola. Dalam hal ini ukuran partikel ditentukan oleh diameter ekivalen bola yang memiliki sifat yang sama dengan partikel aktual seperti misalnya volume atau massa. Penting untuk diketahui bahwa teknik pengukuran yang berbeda menggunakan model ekivalen bola yang berbeda tidak selalu memberikan hasil yang persis sama untuk diameter partikel. Konsep ekuivalen bola bekerja sangat baik untuk partikel berbentuk biasa. Namun, hal ini mungkin tidak selalu sesuai untuk partikel berbentuk tidak teratur, seperti jarum atau pelat, di mana ukurannya setidaknya satu dimensi dapat berbeda secara signifikan dari dimensi lainnya. Teknik DLS akan memberikan distribusi berbobot intensitas, dimana kontribusi setiap partikel dalam distribusi tersebut berkaitan dengan intensitas cahaya yang dihamburkan oleh partikel tersebut. Misalnya, dengan menggunakan pendekatan Rayleigh, kontribusi relatif untuk partikel yang sangat kecil akan sebanding dengan ukuran.

Variabel seperti suhu, viskositas pelarut, sudut detektor dan interaksi antar partikel juga dapat mempengaruhi penentuan ukuran partikel. Untuk partikel bola homogen, yang lebih kecil dibandingkan dengan panjang gelombang cahaya, koefisien difusi rata-rata adalah Z-Average diameter. Namun diameter yang dihitung dari ini bukanlah 2 rata-rata tetapi rata-rata harmonik Z yaitu rata-rata perantara antara momen volume dan rata-rata Z.

## II.1.2 Distribusi Ukuran Partikel

Sebagian besar lapisan dipol listrik tipis menempel pada permukaan partikel yg terdispersi ketika bergerak melalui media cair. Karena lapisan ini mempengaruhi pergerakan partikel, maka lapisan yang terukur disebut diameter partikel hidrodinamik dengan hamburan cahaya dinamis sebagian besar di atas diameter yang terukur dengan mikroskop elektron transmisi (TEM). Ketebalan lapisan tergantung pada berbagai faktor, seperti konduktivitas listrik zat cair. Pada banyak partikel dalam suspensi, sinar laser tersebar ke segala arah yang memungkinkan. Saat memilih arah, berbagai partikel yang dihamburkan oleh sinar cahaya mengganggu satu sama lain sehingga menghasilkan intensitas hamburan tertentu. Gerak Brown mengakibatkan posisi relatif dari partikel secara konstan berubah satu sama lain yang mengubah intensitas hamburan. Ketika partikel kecil bergerak cepat mengakibatkan perubahan intensitas hamburan yang bervariasi dengan cepat, sedangkan partikel besar bergerak lambat menyebabkan variasi yang lebih lambat.



Gambar II.2. Ilustrasi skema pengukuran intensitas pada metode DLS. Fluktuasi intensitas cahaya yang dihamburkan terhadap waktu pada partikel besar dan partikel kecil (Lim dkk, 2013).

Dengan hamburan cahaya dinamis, suspensi sampel biasanya diam. Oleh karena itu, istilah dinamika tidak mengacu pada gerakan sampel secara keseluruhan, melainkan pada "gerak getar" partikel primer. Dalam instrumen DLS, saat sinar laser mengenai makromolekul, sinar datang tersebar di semua arah dan intensitas hamburan direkam oleh detektor. Sinar datang monokromatik akan mengalami fenomena yang disebut pelebaran Doppler saat makromolekul berada pada gerak berkelanjutan dalam larutan (Stetefeld dkk, 2016). Pada eksperimen DLS, kita mengukur  $G_2(\tau)$ , fungsi korelasi intensitas (atau fungsi korelasi orde kedua) yang menggambarkan gerakan makromolekul yang sedang diselidiki dan bisa diekspresikan sebagai satu kesatuan atas produk intensitas di waktu  $t$  dan waktu delay  $(t + \tau)$

$$G_2(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle \quad (\text{II.1})$$

Pada eksperimen hamburan cahaya yang khusus, tidak dapat diketahui dengan pasti bagaimana setiap partikel bergerak dalam larutan. Namun, gerak relatif partikel satu sama lain dapat dikorelasikan dengan fungsi korelasi medan listrik,  $G_1(\tau)$ , dikenal sebagai fungsi korelasi orde pertama, yang menggambarkan pergerakan partikel berkorelasi dan dapat didefinisikan sebagai:

$$G_1(\tau) = \langle E(t)E(t + \tau) \rangle \quad (\text{II.2})$$

Dimana  $E(t)$  dan  $E(t + \tau)$  merepresentasikan medan listrik pada waktu  $t$  dan  $(t + \tau)$

$G_1(\tau)$  dan  $G_2(\tau)$  kemudian dinormalisasikan menjadi  $g_1(\tau)$  dan  $g_2(\tau)$  dan digabungkan satu sama lain dengan perkiraan hamburan tersebut adalah homodyne (photodetector hanya mendekripsi cahaya yang tersebar) dan bahwa penghitungan foton adalah proses acak dari Gaussian. Untuk partikel monodispersi, faktor korelasi medan listrik,  $g_1(\tau)$  meluruh secara eksponensial dan bergantung pada konstanta peluruhan,  $\Gamma$ , untuk makromolekul yang mengalami gerakan Brown.

$$g_1(\tau) = e^{-\Gamma\tau} \quad (\text{II.3})$$

Namun, untuk sistem polidispersi,  $g_1(\tau)$  tidak dapat direpresentasikan sebagai peluruhan eksponensial tunggal tetapi sebagai integral yang dihitung intensitasnya atas distribusi laju peluruhan  $G(\Gamma)$ . Konstanta peluruhan,  $\Gamma$  dalam persamaan (II.3) berhubungan langsung dengan perilaku difusi makromolekul ( $D\tau_r$ ) seperti yang diungkapkan dalam persamaan berikut.

$$\Gamma = -D\tau q^2 \quad (\text{II.4})$$

Pada persamaan (II.4), vektor gelombang Bragg  $q$  sebanding dengan indeks bias pelarut  $n$

$$q = \frac{4\pi\eta}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad (\text{II.5})$$

Dimana  $\lambda$  adalah panjang gelombang cahaya datang dan  $\theta$  adalah sudut di mana detector ditempatkan. Pada instrument PSA Horiza SZ-100 dengan metode DLS menggunakan sudut  $90^\circ$  untuk mendeteksi ukuran partikel yang lebih kecil (mikromolekul).

Karena koefisien difusi translasi,  $D\tau$ , bergantung pada konsentrasi maka harus diukur pada beberapa konsentrasi dan diekstrapolasi menjadi pengenceran tak hingga ( $D_0\tau$ ) sebagai standar praktis.  $D\tau$  sangat berguna dalam penentuan parameter hidrodinamik penting lainnya. Misalnya, jari-jari hidrodinamik ( $R_h$ ), yang dapat didefinisikan sebagai jari-jari dari bidang hipotetis yang berdifusi pada kecepatan yang sama seperti partikel yang diteliti, dengan menggunakan Persamaan Stokes-Einstein didapatkan

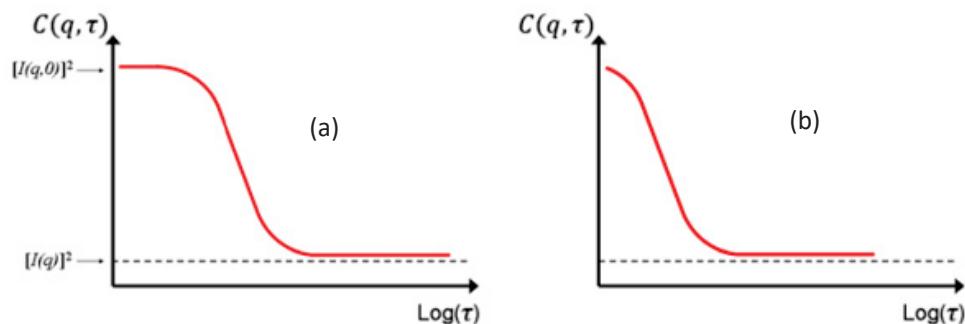
$$D\tau = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (\text{II.6})$$

Di mana  $k_B$  adalah koefisien Boltzmann ( $1,380 \times 10^{-23}$  kg.m $^2$ .s $^{-2}$ .K $^{-1}$ ), T adalah suhu absolut, dan  $\eta$  adalah viskositas media. Selain itu, koefisien gesekan translasi,  $f(F/v)$ , rasio gaya gesek F yang dialami partikel yang bergerak akibat gerak Brown dan kecepatan v partikel) itu dapat juga memberikan informasi tentang

bentuk makromolekul dihitung menggunakan Dr. Koefisien gesekan juga dapat dihitung dengan menggunakan Rh dengan persamaan

$$f = 6\pi\eta R_h \quad (\text{II.7})$$

Untuk menyederhanakan proses pengukuran, seringkali lebih mudah untuk menentukan ukuran partikel menggunakan konsep ekivalen bola. Sehingga metode dynamic light scattering disimulasikan menggunakan metode ray tracing.

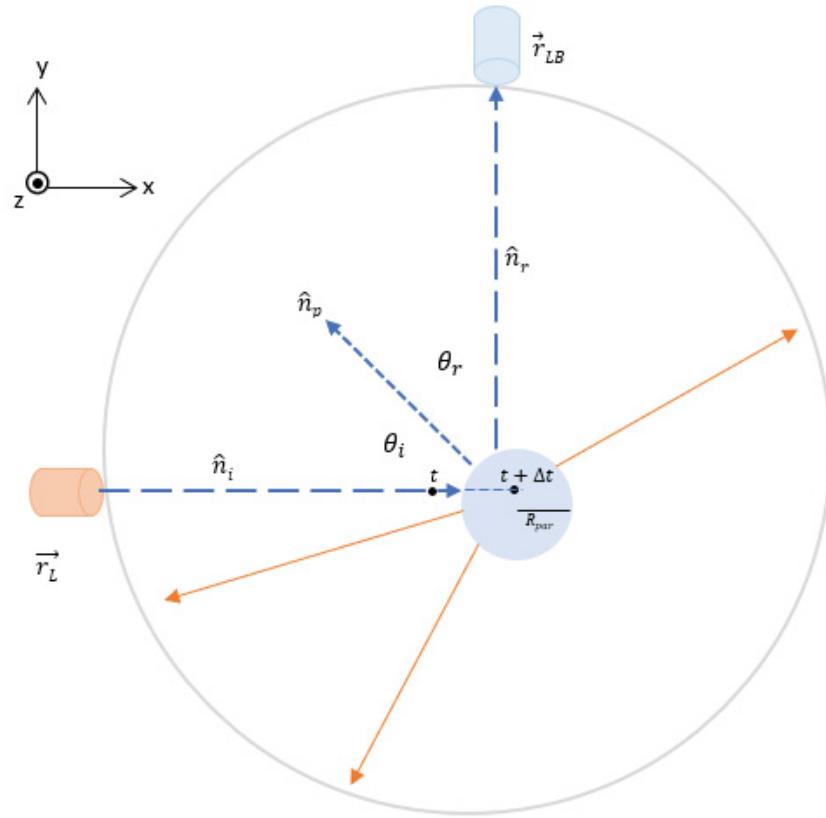


Gambar II.3. Ilustrasi skema fungsi autokorelasi pada metode DLS. Variasi fungsi autokorelasi dengan waktu tunda pada (a) partikel besar dan (b) partikel kecil (Lim dkk, 2013).

Pengukuran fungsi autokorelasi dilakukan dengan membandingkan intensitas cahaya yang tersebar pada beberapa referensi waktu  $t$  dan setelah beberapa waktu tunda  $\tau$ . Untuk waktu tunda yang sangat singkat, partikel tidak memiliki kesempatan untuk bergerak dan oleh karena itu intensitas cahaya yang tersebar tidak mungkin banyak berubah. Jadi, fungsi autokorelasi memiliki nilai yang tinggi. Untuk waktu tunda yang sangat lama, partikel memiliki kesempatan untuk bergerak secara signifikan, dan fungsi autokorelasi memiliki nilai yang rendah. Nilai yang rendah ini berkaitan dengan intensitas penyebaran rata-rata waktu. Kecepatan peluruhan dari nilai tinggi ke nilai rendah sesuai dengan kecepatan gerak partikel yang berhubungan dengan ukuran partikel tersebut. Fungsi autokorelasi yang diukur biasanya memiliki peluruhan eksponensial dan koefisien difusi yang dapat disederhanakan dengan hubungan pada persamaan II.3 dan II.4 (Horiba, 2020).

## II.2 Model Numerik menggunakan metode *Ray Tracing*

Ray tracing mampu menjalankan simulasi pada berbagai efek optik, seperti refleksi, refraksi, hamburan, dan fenomena dispersi. Metode ini juga dapat digunakan untuk melacak jalur gelombang suara dengan cara yang mirip dengan gelombang cahaya, menjadikannya sebagai pilihan yang tepat untuk desain suara yang lebih mendalam pada video game dengan menampilkan gema dengan gema yang realistik. Fenomena gelombang fisik atau partikel apa pun dengan gerakan linier kira-kira dapat disimulasikan dengan teknik ini. Gambar II.4 menunjukkan geometri simulasi PSA dua dimensi dengan menggunakan metode *ray tracing*.



Gambar II.4. Geometri simulasi *particle size analyzer*

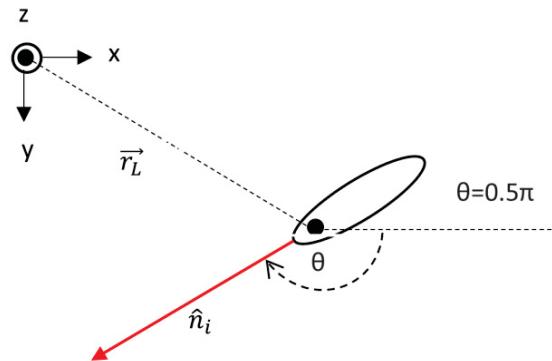
Desain optik modern masih melibatkan metode *ray tracing* namun sebagai teknik berbantuan komputer sehingga dengan menggunakan metode tersebut simulator

dapat dikembangkan. Simulasi interaksi sinar laser dengan pengemasan acak partikel bola ukuran-mono dan ukuran-poli mengimplementasikan metode ini (Kovaleva dan Balyaev, 2018).

Sumber cahaya diposisikan pada  $\vec{r}_L$  dengan arah  $\hat{n}_i$  di mana  $\theta=0.5\pi$  dalam hal ini ( $\theta$  diukur dari sumbu z ke arah sumbu x)

$$\vec{r}_L = x_L \hat{x} + y_L \hat{y} + z_L \hat{z} \quad (\text{II.8})$$

$$\hat{n}_i = \sin \theta_i \cos \phi_i \hat{x} + \sin \theta_i \sin \phi_i \hat{y} + \cos \theta_i \hat{z} \quad (\text{II.9})$$



Gambar II.5. Sumber cahaya diposisikan di  $\vec{r}_L$  dengan arah  $\hat{n}_i$

Sebagai arah sinar laser, yang merupakan vektor satuan. Sudut  $\theta_i$  dan  $\phi_i$  adalah sudut dalam koordinat bola menggunakan ketentuan fisika  $(r, \theta, \phi)$ , dimana untuk vektor satuan  $r = 1$  or  $|\hat{n}_i| = 1$ . Dalam percobaan laser digunakan untuk melakukan ray tracing (Leno, 2008) dan sinar dapat dilacak secara numerik dengan cara yang sederhana menggunakan vray kecepatan sinar dan Persamaan. (II.8) dan (II.9). Posisi muka gelombang sinar laser pada waktu t dapat didefinisikan sebagai

$$\vec{r}_{LB}(t) = \vec{r}_L + \hat{n}_i v_{ray} (t - t_0) \quad (\text{II.10})$$

jika laser dihidupkan pada  $t = t_0$ . Karena waktu t diskrit dalam pendekatan numerik, maka waktu akan diperbarui

$$t \equiv t_n = t_{n-1} + \Delta t \quad (\text{II.11})$$

di mana  $\Delta t$  adalah langkah waktu simulasi dan  $n$  adalah langkah ke- $n$  dalam iterasi. Kita juga bisa menulis Persamaan. (II.11) dalam bentuk lain

$$t = t_0 + n \Delta t \quad (\text{II.12})$$

dengan  $n = 0, 1, 2, \dots N$ . Persamaan. (II.10) dalam bentuk yang lebih baik

$$\vec{r}_{LB}(t) = \vec{r}_L + \hat{n}_i u(t - t_0) v_{ray} (t - t_0) \quad (\text{II.13})$$

menggunakan fungsi unit langkah

$$u(t - t_0) = \begin{cases} 0, & t < t_0 \\ 1, & t \geq t_0 \end{cases} \quad (\text{II.14})$$

untuk memastikan bahwa muka gelombang sinar laser merambat hanya ketika  $t \geq t_0$ .

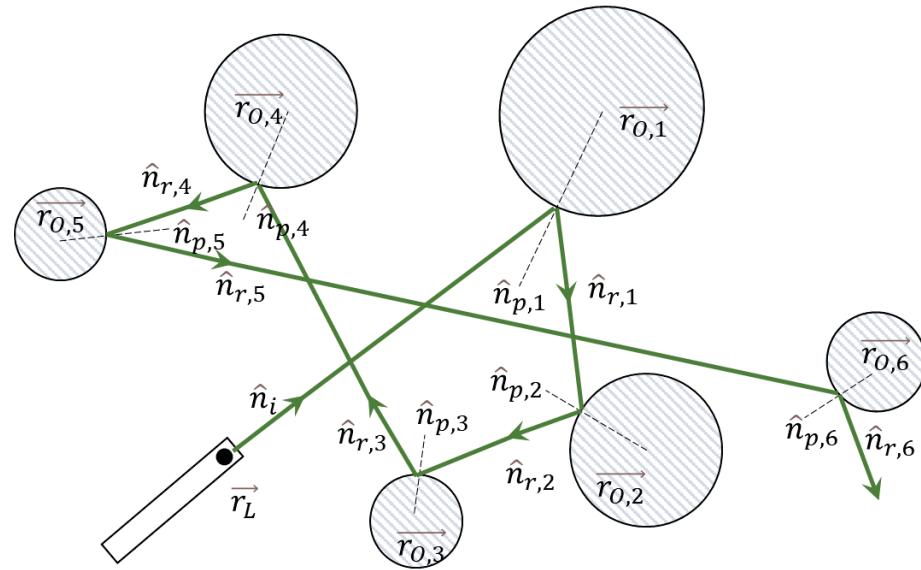
Refleksi sinar tunggal dari sinar laser pada partikel yang berfungsi sebagai cermin cembung bulat, membutuhkan penentuan lokasi refleksi pada permukaan partikel, yang sebenarnya merupakan akar permasalahan. Diasumsikan terdapat sinar tunggal dari suatu sumber ke arah tertentu, yang dapat menghasilkan titik A pada waktu  $t$  dan titik B pada waktu  $t + \Delta t$ , di mana refleksi sebenarnya terjadi pada titik C dengan  $\overline{OC} = R_{par}$  adalah jari-jari partikel bola. Pusat partikel adalah titik O. Muka gelombang sinar merambat ke arah  $\hat{n}_i$  dengan peningkatan posisi  $v_{ray}\Delta t$  pada setiap iterasi. Mendapatkan titik C dari titik A (keluar dari partikel) dan titik B (dalam partikel) sebenarnya adalah solusi dari akar permasalahan. Posisi muka gelombang berkas cahaya pada persamaan (II.13) seperti pada sinar tunggal dari suatu sumber ke arah tertentu dan dapat ditentukan.

$$f_{root}(t) = |\vec{r}_{LB}(t) - \vec{r}_O| - R_{par} \quad (\text{II.15})$$

dimana  $\vec{r}_O$  adalah posisi pusat partikel bola. Solusi Persamaan. (II.15) ditemukan saat

$$f_{root}(t) = 0 \rightarrow t = t_C \quad (\text{II.16})$$

dengan  $t_A = t_B = t_C$ . Pada Gambar 1  $t_A = t$  dan  $t_B = t + \Delta t$ , dimana  $t_C$  tidak diketahui. Persamaan (16) memberikan akar karena  $f_{root}(t_A) > 0$  dan  $f_{root}(t_B) < 0$  atau  $f_{root}(t_A)f_{root}(t_B) < 0$ .



Gambar II.6. Sinar laser yang dipantulkan beberapa kali dalam sistem banyak bola

Akar Persamaan (II.15) dapat ditemukan secara numerik, misalkan menggunakan metode garis potong, yang rumus iteratifnya adalah

$$t_n = t_{n-1} - \left( \frac{t_{n-1} - t_{n-2}}{f_{n-1} - f_{n-2}} \right) f_{n-1} \quad (\text{II.17})$$

Pada lokasi refleksi  $\vec{r}_C$  akan didapatkan arah sinar datang  $\hat{n}_i$  dan arah normal  $\hat{n}_p$  pada permukaan partikel, dengan  $\vec{r}_O$  adalah posisi pusat partikel. Vektor normal  $\hat{n}_p$  adalah garis normal dalam hukum refleksi.

$$\hat{n}_p = \frac{\vec{r}_C - \vec{r}_O}{|\vec{r}_C - \vec{r}_O|} \quad (\text{II.18})$$

Kemudian dengan formulasi vektor arah sinar setelah refleksi  $\hat{n}_r$  dapat diperoleh

$$\hat{n}_r = \hat{n}_i - 2(\hat{n}_i \cdot \hat{n}_p) \hat{n}_p \quad (\text{II.19})$$

Pemantulan sinar tunggal sinar laser pada banyak bidang dapat dilakukan dengan menggunakan pemantulan sinar tunggal pada satu bidang secara berurutan sampai sinar tersebut meninggalkan daerah pengamatan atau tersangkut pada sensor cahaya seperti pada Gambar II.6. Kemudian dengan formulasi vektor arah sinar setelah refleksi pada banyak bidang sistem  $\hat{n}_r$  dapat kita tentukan

$$\hat{n}_{r,n} = \hat{n}_{i,n-1} - 2(\hat{n}_{i,n-1} \cdot \hat{n}_{p,n}) \hat{n}_{p,n} \quad (\text{II.20})$$

dengan n=1,2,3,.. dimana  $\hat{n}_{r,0} = \hat{n}_i$