

Studi Kinetika Reaksi pada Proses Deasetilasi Kitin dari Limbah Industri Ebi

Jenial S¹, Ahmad Fadli² dan Yelmida Aziz²

Program Studi Teknik Kimia S1, Fakultas Teknik, Universitas Riau

Jl. HR Subrantas Km 12.5, Pekanbaru, Riau 28293

Jenial334@gmail.com

ABSTRACT

Chitosan is used in a variety of industrial applications, such as purification agents, flocculation agents, anti-microbial agents, biological adhesives, anti-tumor agents and the cosmetic industry. This study studied deacetylation reaction kinetics and the effect of particle size difference on chitosan formation of chitin using raw materials of ebi industrial waste. Chitosan was obtained by deproteinization, demineralization and deacetylation using 50% NaOH with a ratio of 1:20 (w / v) at a temperature of 80 ° C. Samples were analyzed using FTIR spectroscopy and acid-base titration. The results showed the deacetylation degree at minute 120 for chitin diameter 0.25, 0.177, 0.152 mm were 51.51, 64.39, and 78.87%, respectively. The reaction mechanism is determined by model matching using the SSE value of the model against the value of the data obtained. From the result of approach done using the Shrinking Unreacted Core model it is known that the reaction is influenced by diffusivity. This corresponds to the value of the obtained diffusivity for each sample ranging from 0.25, 0.177 and 0.152 mm diameters respectively of $1.841 \cdot 10^{-18}$, $2.657 \cdot 10^{-18}$, and $3.085 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$.

Keywords : Deacetylation, reaction kinetics, chitosan, ebi's waste, shrinking unreacted core model

1. PENDAHULUAN

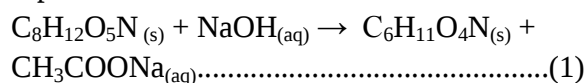
Produksi udang tangkapan di Indonesia mencapai 250.000 ton per tahun, dan mencapai 400.000 ton per tahun jika digabung dengan udang hasil akuakultur (Gillett, 2014). Limbah kulit udang terdiri dari tiga komponen utama yaitu protein (25%- 44%), kalsium karbonat (45%-50%), dan kitin (15%-20%) (Azhar dkk, 2010). Hal ini dapat dijadikan dasar pemilihan udang sebagai sumber bahan baku dalam pembuatan kitosan. Disamping itu, penggunaan kulit udang akan mengangkat nilai ekonomis limbah kulit udang dari nilai semula. Kitosan dapat ditemukan secara alami pada dinding sel jamur jenis *Basidiomycetes* sp. Sedangkan kitin dapat ditemukan sebagai salah satu bahan utama penyusun eksoskeleton sebagian besar invertebrata, khususnya

serangga (*insecta*) dan krustasea. Banyak peneliti dan ilmuwan memanfaatkan kitin sebagai bahan baku pembuatan kitosan karena sumbernya lebih mudah didapatkan dibanding jamur *Basidiomycetes* sp. Proses utama yang digunakan secara komersial untuk ekstraksi kitin dari kulit udang adalah berdasarkan proses demineralisasi oleh asam dan dilakukan perlakuan lanjutan menggunakan alkali (Gillett, 2014). Pada penelitian ini akan dikaji kinetika kimia dari proses yang terjadi pada tahap transformasi kitin menjadi kitosan, yaitu pada tahap deasetilasi.

2. METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan untuk mempelajari kinetika reaksi kitin menjadi kitosan pada proses deasetilasi. Pendekatan

yang digunakan menggunakan model Shrinking Core untuk melihat bagian mana dari masing-masing tahap reaksi yang dianggap terjadi dan sesuai dengan keadaan sebenarnya pada reaksi. Hal ini dilakukan karena informasi mengenai kinetika reaksi deasetilasi tersebut belum dapat ditemui. Kitosan dibuat melalui metode kimiawi yang umum digunakan adalah metode Hackmann, penyederhanaan atau modifikasi metode tersebut sesuai dengan sumber bahan baku yang akan digunakan. Pada metode kimiawi menggunakan alkali NaOH terjadi reaksi seperti berikut:



Pada reaksi tersebut, reaktan padat (kitin) bereaksi dengan reaktan cair ($\text{NaOH}_{(aq)}$) tanpa adanya katalis yang menghasilkan produk padatan (kitosan) ditambah produk cair ($\text{CH}_3\text{COONa}_{(aq)}$). Untuk reaksi partikel non katalitik dengan cairan disekitarnya, ada dua model ideal sederhana yang dapat dipertimbangkan yaitu model Konversi Bertahap (*Progressive-Conversion Model* /PCM) dan model Penyusutan Inti yang Tidak Bereaksi (*Shrinking Core Model*/SCM) (Levenspiel, 1998).

2.1 Bahan

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah padat (kering) industri ebi sebagai sumber kitin. Limbah tersebut berasal dari Desa Kuala Enok, Kecamatan Indragiri Hilir, Provinsi Riau. NaOH, HCl dan akuades.

2.2 Alat

Peralatan yang digunakan yaitu berupa *magnetic stirrer*, neraca analitik, oven, termometer, pH meter, ayakan 40, 60, 80 dan 100 mesh, gelas ukur 5 mL dan 10 mL, labu ukur 300 mL, gelas beaker 300 mL, pipet tetes, blender, kertas saring.

2.3 Variabel

Variabel tetap berupa bahan dan kondisi proses pada proses deproteinasi dan demineralisasi. Proses deproteinasi menggunakan NaOH 3,5% (b/v), dilakukan selama 120 menit pada suhu 60 °C. Proses demineralisasi menggunakan HCl 1 N, dilakukan pada suhu ruang selama 60 menit. Proses deasetilasi dilakukan menggunakan NaOH 50% pada suhu 80 °C selama 120 menit. Ketiga proses tersebut dilakukan dengan pengadukan 150 rpm. Variabel berubah berupa ukuran partikel/padatan kitin umpan pada proses deasetilasi yaitu, 60, 80 dan 100 mesh. Data diambil melalui pengambilan sampel tiap 10 menit hingga proses selesai.

2.4 Prosedur Penelitian

2.4.1. Persiapan Bahan Baku

Persiapan bahan baku terbagi dalam tiga tahap, tahap pertama meliputi pemisahan kulit udang pada limbah ebi dengan menghilangkan kotoran-kotoran termasuk sisa mata dan daging udang pada limbah ebi padat tersebut dengan air bersih yang selanjutnya dikeringkan. Dari proses tersebut didapatlah kulit udang kasar dengan berbagai macam ukuran. Selanjutnya ukuran butiran padatan kulit udang limbah ebi diperkecil menggunakan blender. Hasil blender diayak menggunakan ayakan agar didapat partikel dengan ukuran yang seragam.

Tahap kedua adalah persiapan larutan NaOH 3,5% (w/v) dan 50% (w/v) dengan melarutkan padatan NaOH dengan aquadest. Tahap ketiga adalah persiapan larutan HCl 1 N dengan metode pengenceran larutan baku HCl menggunakan pelarut aquadest.

2.4.2. Tahap Deproteinasi

Deproteinasi dilakukan dengan memasukkan bahan baku dalam larutan NaOH 3,5% pada suhu 65 °C, dengan kecepatan

pengadukkan sebesar 150 rpm selama 2 jam. Perbandingan antara serbuk kulit udang dan larutan NaOH sebesar 1:10 (b/v) dalam artian digunakan 10 mL larutan NaOH untuk 1 gram serbuk kulit udang. Proses ini dilakukan untuk memisahkan protein dan kitin yang terdapat pada kulit udang sehingga ikatan protein-kitin pada kulit udang lepas dan protein larut bersama larutan NaOH dan meninggalkan padatan kitin.

Selanjutnya, padatan disaring dan dicuci menggunakan aquadest hingga pH aquadest sisa pencucian terakhir netral. Netralnya pH air pencucian mengindikasikan bahwa tidak ada lagi NaOH serta protein yang terlarut dalam NaOH yang dapat dihilangkan. Keringkan dan oven pada 110 °C hingga berat padatan konstan (± 4 jam). Hasil yang didapat pada tahap ini selanjutnya disebut sebagai kitin.

2.4.3. Tahap Demineralisasi

Demineralisasi dilakukan untuk menghilangkan mineral-mineral yang masih terdapat pada kitin yang dihasilkan oleh tahap deproteinasi. Pada tahap ini digunakan larutan HCl 1 N sebagai media pelarut bagi mineral-mineral yang mungkin masih ada tersebut. Padatan (kitin) hasil deproteinasi diaduk didalam larutan HCl 1 N selama 1 jam pada suhu ruangan. Setelah itu padatan yang tersisa kembali disaring dan dicuci menggunakan aquadest hingga pH aquadest pencucian terakhir netral dan di oven pada 110 °C untuk pengeringan hingga berat padatan konstan.

2.4.4. Tahap Deasetilasi

Deasetilasi adalah proses penghilangan gugus asetil pada kitin untuk mentransformasikan (mengubah) kitin menjadi kitosan. Dilakukan dengan memanaskan padatan kitin dalam larutan NaOH 50% dengan perbandingan padatan kitin dan larutan NaOH sebesar 1:20 (b/v)

pada suhu 80 °C dan pengadukan sebesar 150 rpm selama 2 jam. Sampel padat dari reaktor diambil setiap 10 menit untuk melihat perubahan pada kitin per waktu selama reaksi. Padatan yang didapat selanjutnya disaring dan dicuci menggunakan aquadest hingga pH aquadest sisa pencucian netral. Padatan dikeringkan dengan oven pada suhu 110 °C hingga beratnya konstan. Prosedur ini dilakukan sebanyak tiga kali untuk variabel ukuran partikel yang berbeda, yaitu 0,25 mm, 0,177 mm dan 0,152 mm.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil yang didapat pada proses deasetilasi dianalisa menggunakan spektrofotometer FTIR untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat pada sampel hasil. Untuk menghitung perubahan nilai derajat deasetilasi per waktu dilakukan dengan titrasi asam-basa. Titrasi dilakukan merujuk pada titrasi yang dilakukan oleh Triastiningrum dan Purnomo (2016). Perhitungan nilai derajat deasetilasi menggunakan persamaan seperti berikut :

$$DD = \frac{C1 \times V1 - C2 \times V2}{m \times 0,0994} \times 0,016 \dots\dots (2)$$

Dimana :

C1 = Konsentrasi larutan HCl (Pada pelarutan kitosan, M)

C2 = Konsentrasi larutan NaOH yang terpakai (Larutan titer, M)

V1 = Volume larutan HCl (Pada pelarutan kitosan, mL)

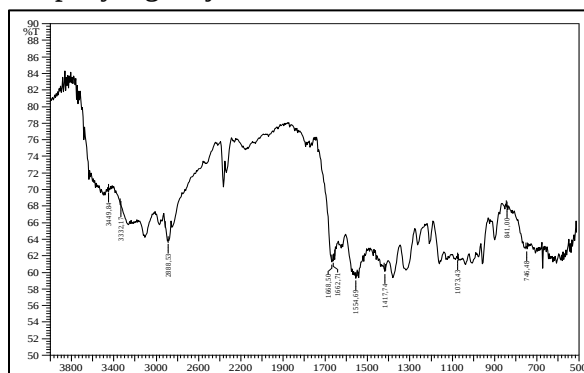
V2 = Volume larutan NaOH yang terpakai (Larutan titer, mL)

m = Massa kitosan yang dilarutkan (gram)

0,016 = Nilai tetapan gugus NH₂ dalam 1 gram larutan HCl 1 M sebanyak 1 ml

Hasil analisis dengan spektrofotometer FTIR menunjukkan adanya serapan O-H *stretching* pada panjang gelombang 3449,48 cm⁻¹ untuk sampel ukuran 1 dengan ukuran

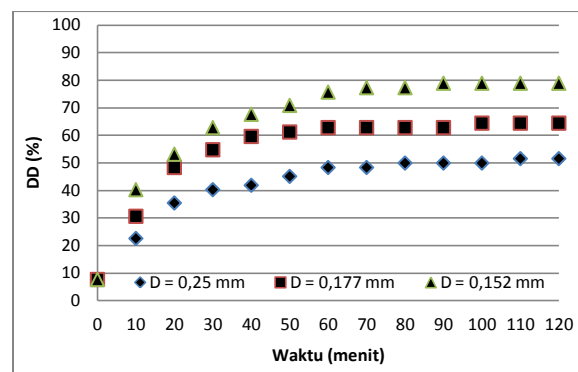
diameter rata-rata 0,152 mm, 3449,84 untuk sampel ukuran 2 dengan diameter rata-rata 0,177 dan 3450,8 untuk sampel ukuran 3 dengan diameter rata-rata 0,25 mm. Vibrasi ulur N-H pada $3333,14\text{ cm}^{-1}$ untuk sampel ukuran 1, $3332,17\text{ cm}^{-1}$ untuk sampel ukuran 2, $3332,17\text{ cm}^{-1}$ untuk sampel ukuran 3. uluran C-H alifatik pada $2886,60\text{ cm}^{-1}$ untuk sampel ukuran 1, $2888,53\text{ cm}^{-1}$ untuk sampel ukuran 2 dan $2888,53\text{ cm}^{-1}$ untuk sampel ukuran 3. Vibrasi ulur C=O didapat pada $1661,75\text{ cm}^{-1}$ untuk sampel ukuran 1, $1662,71\text{ cm}^{-1}$ dan $1661,75$ untuk sampel ukuran 3. Vibrasi tekuk N-H muncul pada bilangan gelombang $1553,73\text{ cm}^{-1}$ untuk sampel ukuran 1, $1554,69$ untuk sampel ukuran 2 dan $1552,76\text{ cm}^{-1}$ untuk sampel ukuran 3. Serapan CH_3 untuk sampel 1, 2 dan 3 menunjuk pada bilangan gelombang yang sama pada $1417,74\text{ cm}^{-1}$. Serapan vibrasi C-O-C didapat pada $1073,43\text{ cm}^{-1}$ untuk sampel ukuran 1, 2 dan 3. Vibrasi kibasan N-H pada $747,45\text{ cm}^{-1}$ untuk sampel ukuran 1, $746,48\text{ cm}^{-1}$ untuk sampel ukuran 2 dan 3. Pada Gambar 1 dapat dilihat hasil spektrum FTIR yang didapat dari salah satu sampel yang diuji.



Gambar 1. Spektrum FTIR sampel hasil deasetilasi kitin pada $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 120$ menit dari limbah ebi dengan diameter partikel 0,177 mm

Selanjutnya adalah pengujian nilai derajat deasetilasi dari metode titrasi. Metode

titrasi yang mula-mula digunakan adalah berdasarkan perhitungan jumlah gugus amino yang terbentuk berdasarkan jumlah HCl yang dikonsumsi. Metode penghitungan dengan titrasi seperti ini disebut sebagai metode titrasi acidimetry, dimana jumlah gugus amino yang terbentuk sebanding dengan jumlah HCl yang dikonsumsi oleh sampel kitin atau kitosan (Sannan, 1997). Pada penelitian ini digunakan metode titrasi yang dilakukan oleh Biskup dkk (2012) dan Triastiningrum dan Purnomo (2016). Padatan kitin yang telah dideasetilasi dilarutkan terlebih dahulu kedalam larutan HCl 0,1 N sebagai larutan titran. Selanjutnya dititrasi dengan NaOH untuk mengetahui jumlah gugus amino pada masing-masing sampel melalui volume NaOH yang habis digunakan. Pada Gambar 2. Dapat dilihat nilai derajat deasetilasi sampel yang diambil setiap 10 menit.



Gambar 2. Nilai derajat deasetilasi dari hasil percobaan yang dilakukan pada $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 120$ menit dan $d = 0,25 - 0,152\text{ mm}$

Selanjutnya dilakukan pencocokan data dengan model. Nilai seharusnya yang berasal dari model diwakili oleh nilai t/τ sebagai konversi kitin dalam fraksi waktu sedangkan data hasil percobaan diwakili oleh nilai $1-X_B$ sebagai fraksi konversi. Sejak model shrinking unreacted core untuk partikel yang tidak berubah ukuran dipilih pada pendekatan kinetika reaksi ini. Ada tiga bentuk model

persamaan yang digunakan pada pendekatan kinetika reaksi heterogen pada proses ini. Model-model tersebut mewakili ke tiga tahap yang dianggap terjadi atau mekanisme reaksi yang terjadi, diantaranya yaitu :

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = X_B \dots \dots \dots (3)$$

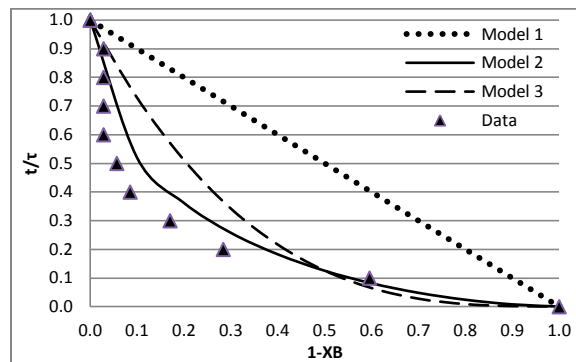
$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \dots \dots (4)$$

$$\frac{t}{\tau} = \left(\frac{R}{r_c} - \frac{r_c}{R}\right) = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \dots (5)$$

Persamaan diatas menggambarkan hubungan antara konversi dalam fraksi waktu (t/τ) dan konversi dalam fraksi jari-jari (r_c/R) padatan yang terkonversi. X_B adalah nilai konversi dimana seberapa bagian dari partikel kitin tersebut yang telah berubah menjadi kitosan. Persamaan (3) mewakili model pertama yang menggambarkan bahwa tahap difusi pada *liquid film* merupakan tahap pengontrol reaksi. Persamaan (4) mewakili model kedua yang menggambarkan bahwa tahap difusi pada lapisan produk yang terbentuk merupakan tahap pengontrol reaksi. Persamaan (5) mewakili model ketiga yang menggambarkan bahwa tahap reaksi kimia atau tumbukan antara NaOH dengan permukaan kitin merupakan tahap pengontrol reaksi.

Gambar 3. menunjukkan salah satu kurva hubungan antara konversi dan waktu reaksi untuk sampel dengan diameter rata-rata partikel, $d = 0,177$ mm. Pada variabel ini, dianggap pada menit ke 100 telah tercapai kesetimbangan dengan asumsi bahwa tingkat konversi per waktu yang jauh lebih rendah dan cenderung konstan. Dua sampel lainnya yang diuji memiliki karakteristik yang sama, konversi tinggi terjadi di 10 menit pertama. Setelah itu konversi menurun dan hanya terjadi sedikit perubahan konversi mulai dari menit ke-60 hingga ke-120. Walaupun memiliki karakteristik yang mirip, namun perbedaan konversi yang besar antara konversi

teoritis model dengan hasil penelitian menyebabkan titik data yang didapat berada cukup jauh dari garis yang dilewati kurva model.



Gambar 3. Kurva hubungan antara konversi kitin ($1 - X_B$) terhadap waktu reaksi (t/τ) pada temperatur 80 °C dan diameter partikel rata-rata 0,177 mm

Reaksi yang terjadi pada proses deasetilasi kitin menjadi kitosan tidak sesuai dengan ke 3 model yang digunakan, namun diantara ke tiga model yang ada, data lebih mendekati kinetika model ke-2, yang artinya laju reaksi cenderung dipengaruhi oleh proses difusi larutan NaOH pada lapisan padat kitosan yang terbentuk.

Selain itu, dari penelitian ini terlihat bahwa nilai konversi juga dipengaruhi oleh ukuran partikel. Semakin kecil partikel reaktan semakin besar konversi yang didapat. Selain itu, semakin kecil ukuran partikel kitin reaktan, maka reaksi lebih cepat mencapai kesetimbangan.

Selanjutnya pengolahan data yang kedua dilakukan dengan melihat besarnya nilai *error* dari data hasil penelitian terhadap data hasil perhitungan secara teoritis menurut model yang digunakan. Besarnya kesalahan dihitung berdasarkan nilai SSE (*Sum of Square for Error*). Nilai SSE dihitung menggunakan persamaan berikut

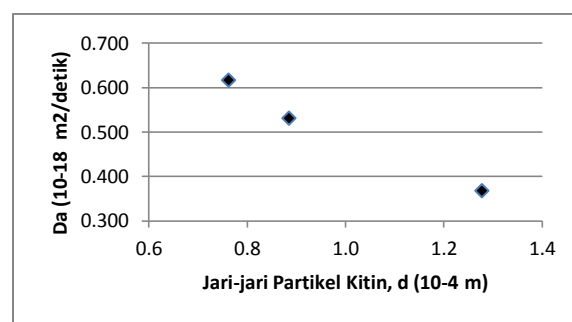
$$SSE = \sum_{i=1}^n ((1 - X_{Bex}) - (1 - X_{Bteoritis}))^2 \dots (6)$$

X_{Bex} adalah harga konvesi pada percobaan dan $X_{Bteoritis}$ adalah harga konversi dari perhitungan secara teori. Dari nilai SSE yang didapat, besarnya kesalahan dilihat dari semakin besarnya nilai SSE data dan sebaliknya nilai SSE terkecil menunjukkan kedekatan atau kemiripan data dengan *error* yang kecil. Dari hasil perhitungan didapat nilai SSE intuk sampel 3 dengan $d = 0,25$ mm untuk model 1, dengan nilai $SSE = 1,128$, didapat 0,018 untuk model 2 dan 0,062 untuk model 3. Untuk sampel 2 dengan $d = 0,177$ mm didapat SSE secara berturut-turut dari model 1 sampai 3 sebesar 1,348 ; 0,037 dan 0,123. Untuk sampel 1 dengan $d = 0,152$ mm didapat SSE secara berturut-turut dari model 1 sampai 3 sebesar 0,886 ; 0,003 dan 0,044. Nilai SSE terkecil didapat untuk model 2 pada setiap variabel sampel. Dari nilai SSE yang didapat, disimpulkan bahwa reaksi deasetilasi kitin menggunakan limbah ebi pada suhu 80 °C adalah reaksi heterogen dengan tahap difusi sebagai penentu laju reaksi dan sedikit mendekati tahap kedua pada model kinetika *Shrinking Core*.

Hasil penelitian ini menunjukkan karakteristik khas yang dijumpai pada setiap variabel penelitian yang digunakan, yaitu tingkat konversi terhadap waktu reaksi. Proses deasetilasi berjalan cepat dan terlihat lebih mudah di awal proses pereaksian sampel. *Trend* konversi seperti ini menunjukkan bahwa proses berlangsung dipengaruhi oleh proses reaksi dan difusi. Tingkat deasetilasi tinggi pada tahap awal tersebut merupakan tahap pertama dari proses deasetilasi. Reaksi yang terjadi melibatkan garam *onium*, yang ditetapkan sebagai Q^+X^- dengan NaOH untuk memberikan oksida hidroksida yang sesuai dengan Q^+OH^- yang dapat berdifusi dari fasa cair ke fase organik untuk memulai proses

deasetilasi dengan menyerang $C=O$ pada guus asetil, lalu setelah menyelesaikan reaksi hidrolisis, dihasilkan *onium* asetat ($CH_3COO^- Q^+$) yang akan berdifusi ke fasa cair untuk menghasilkan *onium* hidroksida yang baru melalui bereaksi dengan NaOH. Selanjutnya memasuki tahap ke dua, proses deasetilasi tetap terus berlangsung untuk waktu yang cukup lama namun memiliki derajat deasetilasi yang tidak begitu berarti yang artinya reaksi sudah mendekati atau bahkan memasuki ekuilibrium. Secara keseluruhan reaksi terjadi lebih cepat sebelum menit ke-60. Rendahnya tingkat reaksi deasetilasi setelahnya disebabkan karena tahap difusi terjadi lebih lama dibanding tahap lainnya. Sehingga laju difusi menjadi penentu laju reaksi keseluruhan (Ahlaifi dkk, 2013).

Berikut pada Gambar 6. menampilkan kurva yang didapat dari hubungan nilai difusivitas dengan ukuran partikel yang digunakan. Dari Gambar 4.6 dapat disimpulkan nilai difisivitas (Da) semakin besar dengan bertambahnya diameter partikel. Namun hasil yang didapat berbanding terbalik dengan derajat deasetilasi yang didapat.



Gambar 4. Kurva hubungan antara nilai difusivitas dengan jari-jari partikel untuk reaksi deasetilasi kitin pada temperatur 80 °C

4. KESIMPULAN

Kesimpulan yang didapat dari penelitian ini adalah:

1. Ukuran partikel kitin yang digunakan mempengaruhi nilai derajat deasetilasi, dimana derajat deasetilasi semakin rendah dengan bertambahnya ukuran partikel yang digunakan dimana pada d 0,152 mm didapat DD 78,87%, d 0,177 mm didapat DD 64,39% dan d 0,255 mm didapat DD 51,51% .
2. Waktu reaksi pada proses deasetilasi kitin dari limbah kulit udang mempengaruhi nilai derajat deasetilasi, nilai derajat deasetilasi akan meningkat hingga mencapai waktu kesetimbangan.
3. Berdasarkan hasil yang didapat, pendekatn kinetika menggunakan model *shrinking unreacted core* untuk partikel yang tidak berubah ukuran pada proses reaksi heterogen deasetilasi kitin menjadi kitosan belum dapat dikatakan sesuai. Namun diantara ketiga model yang diuji, data yang didapat lebih mendekati model ke dua dimana tahap difusi pada lapisan kitosan produk sebagai pengontrol reaksi.

5. DAFTAR PUSTAKA

- Azhar, M., Efendi, J., Syofyeni, E., Lesi, R. M., dan Novalina, S. 2010. Pengaruh Konsentrasi NaOH dan KOH Terhadap Derajat Deasetilasi Kitin dari Limbah Kulit Udang. Eksakta. 1: 1-8
- Gillett, R. 2014. Global Study of Shrimp Fisheries. FAO Fisheries Technical Paper 475. FAO Consultant : Fiji
- Levenspiel, O. 1998. Chemical Reaction Engineering, Thrid Edition. John Wiley & Sons, Inc. : New York
- Sannan, T., Kurita, K. dan Iwakura, Y. 1997. Kinetics of Deacetylation Reaction.
- Biskup, R. C., Jarosinska, D., Rokita, B., Ulanski, P., Rosiak, J. M. 2012. Determination of Degree of

Deacetylation of Chitosan – Comparison of Methods. Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives. 17: 5-20

- Ahlafi, H., Moussout, H., Boukhli, F., Echeta, M., Bennani, M. N. dan Slimane, S. M. 2013. Kinetics of N-Deacetylation of Chitin Extraction fom Shrimp Shells Collected from Coastal Area of Morocco. Mediteranian Journal of Chemistry. 2: 503-513
- Bird, R. B., Stewart, W. E., dan Lightfoot, E. N. 2001. Transport Phenomena, Second Edition. John Wiley & Sons, Inc : New York
- Dagdug, L., Berezhkovskii, A. M., Makhnovskii, Y. A., dan Zitserman, V. Y. 2008. Particle Size Effect on Diffusion in Tubes with Dead Ends: Nonmonotonic Size Dependence of Effective Diffusion Constant. The Journal of Chemical Physics. 129: 184706-1 - 184707-5