SINTESIS SILIKA AEROGEL BERBASIS ABU BAGASSE DENGAN PENGERINGAN PADA TEKANAN AMBIENT

Ahmad Fajri Akhinov*, Desiska Puspaning Hati, Nazriati, Heru Setyawan**

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111

* Penyaji, E-mail: akhinovahmad@yahoo.co.id

** Corresponding Author, E-mail: sheru@chem-eng.its.ac.id

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis silika aerogel berbasis abu bagasse dengan metode pengeringan pada tekanan ambient dengan modifikasi permukaan serta solvent exchange menggunakan n-hexane dan pyridine untuk proses gelation. Karakter yang diinginkan adalah silika aerogel yang memiliki kapasitas adsorpsi yang besar, volume pori yang besar, luas permukaan yang besar dan bersifat hidrofobik. Sintesis silika aerogel pada penelitian ini dilakukan dengan metode sol-gel. Sintesis diawali dengan pembuatan larutan asam silicic, yang diperoleh dari abu bagasse yang diekstraksi dengan larutan NaOH kemudian dilewatkan dalam resin penukar ion. Ke dalam larutan asam silicic ini ditambahkan TMCS dan HMDS sebagai agen pemodifikasi permukaan, kemudian diteteskan ke n-hexane dan selanjutnya ditambahkan pyridine hingga terbentuk gel. Gel yang dihasilkan kemudian di-aging dan dikeringkan dengan suhu dan waktu tertentu. Karakterisasi produk dilakukan dengan pengukuran volume pori dan surface area, menguji hidrofobisitasnya, serta melihat morfologinya. Silika aerogel yang dihasilkan berbentuk serbuk kasar, dan serbuk halus. Sifat fisik terbaik berupa volume pori, surface area dan hidrofobisitas diperoleh pada perbandingan volume SA: TMCS: HMDS = 1:0,04:0,06 yaitu dengan surface area sebesar 1153,501 m²/g dan volume pori 1,119 cc/g. Sudut kontak yang dihasilkan 130°.

Kata kunci : abu bagasse, silika aerogel, modifikasi permukaan, pengeringan pada tekanan ambient

1. Pendahuluan

Bagasse atau ampas tebu adalah zat padat dari tebu yang diperoleh sebagai sisa dari pengolahan tebu pada industri pengolahan gula pasir. Bagasse mengandung air 48 – 52%, gula 3,3% dan serat 47,7%. Berdasarkan data dari Pusat Penelitian Perkebunan Gula Indonesia (P3GI), ampas tebu (bagasse) yang dihasilkan sebanyak 32% dari berat tebu yang digiling. Dari jumlah 32% tersebut, 60%-nya digunakan untuk bahan bakar ketel (boiler), sedangkan kelebihannya dijual dan banyak dimanfaatkan untuk bahan baku pembuatan kertas, media pertumbuhan jamur merang dan industri pembuatan papan – papan buatan.

Di Indonesia setidaknya ada 64 buah pabrik gula yang saat ini masih beroperasi dengan berbagai kapasitas dan menghasilkan sisa pembakaran bagasse pada boiler (ketel) berupa abu bagasse dalam jumlah yang sangat banyak. Jumlah produksi abu bagasse kira – kira 0,3% dari berat tebu, sehingga bila sebuah pabrik gula memiliki kapasitas 5000 ton perhari maka abu bagasse yang dihasilkan sebesar 15 ton perhari.

Dari hasil analisa XRF terhadap abu bagasse diketahui bahwa dalam abu bagasse mengandung mineral – mineral yang berupa Si, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn dan P. Kandungan yang paling besar dari mineral – mineral tersebut adalah silikon (Si) sebesar 55,5%. Karena kandungan silika dalam abu bagasse besar maka abu bagasse berpotensi sebagai bahan baku pembuatan silika gel sehingga mempunyai nilai tambah yang lebih dengan memanfaatkan limbah padat yang dihasilkan oleh pabrik gula. Silika gel dapat dibuat dari larutan *caustic silicate* misalnya larutan sodium silikat dengan penambahan asam misalnya hidrochloric acid (HCl). Sodium silikat adalah sumber silika yang paling murah meskipun sumber alami dapat juga dipakai. Secara komersial sodium silikat dapat dibuat dengan cara menggabungkan soda *ash* dengan pasir silika dalam *furnace* pada suhu 1300°C – 1500°C. Tetapi pembuatan sodium silikat ini membutuhkan energi yang tinggi. Oleh karena itu perlu dikembangkan suatu metode yang sederhana dan tidak membutuhkan energi yang besar untuk menghasilkan sodium silikat yang merupakan bahan baku pembuatan silika gel. Metode yang potensial untuk ini, salah satunya adalah metode *caustic digestion*. Pada metode ini abu biomassa diekstrak dengan larutan alkali pada suhu didihnya hingga didapat larutan sodium silikat. (Iller, 1979; Affandi. dkk, 2009)

^{*)} Penulis dimana surat-menyurat dialamatkan. E-mail: sheru@chem-eng.its.ac.id

Silika banyak sekali digunakan dalam industri baik sebagai produk akhir maupun sebagai bahan penunjang proses industri. Silika banyak digunakan pada industri-industri strategis misalnya, industri pasta gigi, perawatan kulit, bir (pemrosesan bir), pelapisan kertas (paper coating), bahkan dimanfaatkan sebagai desikant, pendukung katalis, katalis polyolefin, antibloking agent dan dalam bidang farmasi.

Silika aerogel merupakan bahan keramik yang sangat porous dan secara kimia bersifat inert. Silika aerogel biasanya merupakan produk dari proses sol-gel, yang tahap akhirnya melibatkan penghilangan pelarut yang mengisi pori, biasanya dengan pengeringan menggunakan karbondioksida superkritis. Densitas silika aerogel sangat rendah, bisa mencapai 0,002 g/cm³. Aerogel telah dipertimbangkan untuk isolasi panas, penyangga katalis, atau sebagai penyangga untuk berbagai macam bahan fungsional untuk aplikasi kimia, elektronik dan optik. Akan tetapi aplikasi praktis berjalan sangat lambat karena aerogel rapuh dan higroskopis, menyerap air dari udara yang mengarah kepada keruntuhan karena gaya-gaya kapiler yang berkembang dalam pori.

Affandi dkk. (2009) melaporkan silika xerogel yang dibuat dari abu bagasse memiliki kemurnian mencapai 99% berat, luas permukaan 69-152 m²/g (pH 10-7), volume pori 0,059-0,137 cm³/g, diameter pori 3,2-3,4 nm yang mengindikasikan silika mesopori. Kapasitas adsorpsi silika gel yang diuji dengan uap air menunjukkan silika xerogel dengan kemurnian tinggi lebih baik daripada silika xerogel dengan kemurnian rendah. Silika xerogel tersebut bisa ditingkatkan luas permukaan dan volume pori dengan agen pemodifikasi permukaan membentuk silika aerogel. Dalam hal ini digunakan TMCS (*trimethylchlorosilane*) dan HMDS (*hexamethyldisilazane*) yang kemudian dilakukan pengeringan pada tekanan ambient (Pramudityo dan Pertiwi, 2009).

Sehingga dalam penelitian ini, kami mengembangkan sintesis silika aerogel berbasis abu bagasse yang dikeringkan pada tekanan ambient. Abu bagasse ini dipilih karena ketersediaannya yang melimpah, harganya yang murah (hampir tak berharga) dan juga yang tak kalah penting adalah pertimbangan lingkungan dimana abu bagasse merupakan limbah pabrik gula.

2. Bahan dan Metode Penelitian

Bahan:

Abu bagasse, sumber : Pabrik Gula Candi Sidoarjo. Natrium hidroksida, NaOH, Pembuat : Merck. Aquadest, H₂O. *Hydrochloric acid*, HCl, *fuming* 37%, Pembuat : Merck, Fungsi : meregenerasi resin kation agar dapat mengikat Na⁺ pada *sodium silicate* dan menggantinya dengan H⁺ menjadi *silicic acid*. Chlorotrimethylsilane (TMCS), C₃H₉ClSi, Pembuat : Merck, Fungsi : untuk modifikasi permukaan silika aerogel. 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazane (HMDS), C₆H₁₉NSi₂, Pembuat : Merck, Fungsi : untuk modifikasi permukaan silika aerogel. n – hexane, Pembuat : Merck, Fungsi : untuk mempertahankan bentuk gel. Pyridine, Diperoleh dari : Merck, Fungsi : menaikkan pH sol silika sehingga terjadi gelation. Gas Nitrogen, N₂, UHP (Ultra High Purity: 99,995 %), Diperoleh dari : PT Samator, Fungsi : sebagai adsorbat pada uji karakteristik silika aerogel.

Pembuatan Larutan Asam Silicic

Abu bagasse sebanyak 10 gram diekstraksi dengan menggunakan larutan 60 ml NaOH 2N pada suhu didihnya selama 1 jam. Kemudian campuran didinginkan pada suhu ruang dan disaring dengan menggunakan kertas saring bebas abu. Hasil penyaringan ini menghasilkan residu yang kemudian dibuang dan filtrat berupa natrium silikat (Na $_2$ O.SiO $_2$). Filtrat yang berupa larutan sodium silikat dicampur dengan resin penukar ion H^+ untuk mempertukarkan ion Na^+ dengan ion H^+ sehingga diperoleh larutan asam *silicic* dengan pH 2. Pada saat pencampuran, dilakukan pengadukan kuat dan konstan agar tidak terjadi *gelling*.

Pembuatan Silika Aerogel yang Ditambahkan Solvent Exchage

Silicic acid yang telah memiliki pH 2 ditambahkan surface modifying agent yaitu trimethylclorosilane (TMCS) dan hexamethyldisilazane (HMDS) pada berbagai volume dengan interval penambahan antara TMCS dan HMDS yaitu 15 menit dan 30 menit. Sol silika yang sudah jadi kemudian ditambahkan ke dalam n-hexane (300 mL dalam 1 L volume beaker) tetes demi tetes, dengan putaran konstan berkecepatan 400 rpm. Pyridine sebanyak 2 mL ditambahkan tetes demi tetes ke dalam larutan tersebut, hingga terbentuk gelation. Hidrogel yang terbentuk kemudian di-aging pada suhu 40°C selama 18 jam untuk penguatan jaringan dan dikeringkan pada tekanan ambient pada suhu 65°C selama 1 jam. Pengeringan lebih lanjut dilakukan pada suhu 100°C selama 1 jam untuk mendapatkan silika aerogel kering.

3. Hasil dan Pembahasan

Sifat Hidrofobisitas

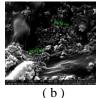
Sintesis silika berbasis abu bagasse pada penelitian sebelumnya masih menghasilkan silika dengan tipe pori mesopori (Affandi dkk, 2009). Silika tersebut ditingkatkan luas permukaan dan volume pori dengan agen pemodifikasi permukaan membentuk silika aerogel. Dalam hal ini digunakan HMDS (hexamethyldisilazane) dan TMCS (trimethylchlorosilane). Properti fisik dari silika aerogel yang disintesis dari abu bagasse dengan metode coprecursor pada berbagai rasio volume modifiying agent disajikan pada tabel 1. Penambahan jumlah TMCS cenderung menyebabkan silika aerogel yang dihasilkan berbentuk serbuk.

Tabel 1 Properti Fisik Silika Aerogel yang Dihasilkan dengan Variasi TMCS dan HMDS

Rasio Volume	Warna	Bentuk	Interval Waktu
SA: TMCS: HMDS			Penambahan (menit)
1:0,01:0,06	Putih Kecoklatan	Serbuk Kasar	15
1:0,02:0,06	Putih	Serbuk Kasar	15
1:0,03:0,06	Putih Kecoklatan	Serbuk Halus	15
1:0,04:0,06	Putih	Serbuk Halus	15
1:0,03:0,06	Putih	Serbuk Halus	30
1:0,04:0,06	Putih Kecoklatan	Serbuk Kasar	30

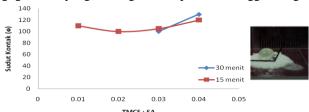
Analisis mikrostruktur pada silika aerogel yang dikeringkan pada tekanan ambient merupakan partikel yang tersusun atas agregat partikel primer seperti gambar 4.1. Dari gambar (a) merupakan hasil SEM dari perbandingan SA: TMCS: HMDS sebesar 1:0,03:0,06, dari gambar tersebut tampak morfologi dari silika aerogel yang terbentuk seperti bongkahan. Sedangkan pada gambar (b) dengan perbandingan SA: TMCS: HMDS sebesar 1:0,04:0,06 tampak morfologi dari silika aerogel berupa bongkahan-bongkahan kecil hampir menyerupai serbuk.





Gambar 1 Pencitraan SEM silika aerogel dengan rasio TMCS: HMDS (a) 0,03: 0,06 (b) 0,04: 0,06

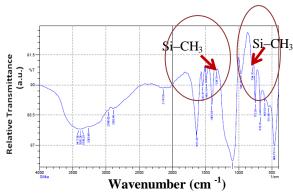
Pengukuran hidrofobisitas aerogel dilakukan melalui pengukuran sudut kontak (θ) satu tetes air yang diletakkan di atas permukaan aerogel, seperti gambar 2. Sifat hidrofobik dari silika aerogel dapat ditingkatkan dengan penambahan *silylating agent*, misalnya TMCS dan HMDS selama proses sol-gel (Dorcheh dkk., 2008). Adanya *silylating agent* tersebut berfungsi untuk modifikasi permukaan dimana atom H pada gugus Si-OH digantikan oleh alkil menjadi gugus Si-R yang mencegah adsorpsi air, sehingga menghasilkan materi yang hidrofob.



Gambar 2 Hidrofobisitas Silika Aerogel berbagai kadar TMCS dan HMDS

Gambar 2 menunjukkan bahwa makin besar kadar TMCS yang di tambahkan, makin besar sudut kontaknya. Tingkat hidrofobisitas diindikasikan dengan besarnya sudut kontak sehingga makin besar kadar TMCS makin hidrofob silika yang dihasilkan. Penambahan TMCS berarti pula penambahan gugus (-CH₃) yang lebih hidrofob ke permukaan partikel silika yang menggantikan H pada gugus (-OH). Semakin besar interval waktu penambahan antara TMCS dan HMDS hampir tidak mempengaruhi tingkat hidrofobisitasnya.

Melalui analisis *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) *Spectroscopic* yang hasilnya ditampilkan pada gambar 3, perpindahan gugus $-Si(CH_3)_3$ ke jaringan tersebut dikonfirmasi oleh semakin tajamnya puncak gugus $Si-CH_3$ yang muncul seiring bertambahnya kadar TMCS, yaitu pada 794,7 dan 1334,78 cm⁻¹ untuk sampel dengan TMCS: SA = 0.04.



Gambar 3 Hasil FTIR untuk silika aerogel dengan variasi rasio TMCS: SA = 0,04

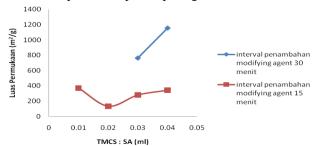
Adsorpsi – Desorpsi Isothermis

Dari data-data yang diperoleh dari analisa adsorpsi-desorpsi nitrogen telah dapat ditentukan BET *surface area*. Plot data-data adsorpsi-desorpsi menghasilkan kurva adsorpsi-desorpsi nitrogen seperti pada gambar 4. Kurva adsorpsi isotherm merupakan salah satu karakteristik partikel berpori. Dari gambar 4. dibawah ini, semua menghasilkan kurva adsorpsi isotherm yang hampir sama yaitu mirip tipe 4.



Gambar 4 Kurva adsorpsi-desorpsi partikel silika aerogel (a) TMCS: SA = 0,03; (b) TMCS: SA = 0,04

Pada tipe 4, penyerapan gas pada awalnya lambat karena interaksi antarmolekul adsorbat lebih kuat dibanding interaksi molekul adsorbat dengan adsorben dan terjadi pembengkokan kurva pada tekanan yang tinggi yang menandakan bahwa terjadi peningkatan kecepatan pengisian pori dengan adsorbat. Menurut klasifikasi adsorpsi isoterm, kurva di atas termasuk tipe isoterm 4 dimana adsorpsi pada tipe ini terjadi pada adsorbent berpori yang memiliki pori dengan range radius sekitar 15 – 1000 angstrom(Å). Berdasarkan hasil analisis menggunakan metode BET didapatkan luas permukaan seperti dilampirkan pada gambar 5.



Gambar 5 Luas permukaan silika aerogel untuk variasi TMCS

Gambar 5, terlihat bahwa luas permukaan meningkat dengan semakin bertambahnya interval waktu penambahan antara TMCS dan HMDS. Penambahan HMDS dan TMCS sebagai pemodifikasi permukaan dengan interval waktu penambahan yang besar mampu meningkatkan luas permukaan partikel. Selama proses modifikasi permukaan, interval waktu penambahan antara TMCS dan HMDS yang besar menyebabkan semakin banyak gugus (—CH $_3$) yang bisa menggantikan H pada gugus (—OH). TMCS berfungsi mencegah kondensasi di dalam pori silica. Selain itu TMCS yang bereaksi dengan H $_2$ O menghasilkan HMDS yang dapat memperbesar luas permukaan. Interval waktu penambahan antara TMCS dan HMDS 30 menit menghasilkan luas permukaan yang lebih besar. Rasio volume TMCS: HMDS = 0,03: 0,06 menghasilkan luas permukaan 762,939 m $_2$ /g dengan morfologi berbentuk serbuk halus, sedangkan untuk TMCS: HMDS = 0,04: 0,06 menghasilkan luas permukaan sebesar 1153,501 m $_2$ /g dengan morfologi berbentuk serbuk kasar. Secara lengkap karakteristik silika aerogel untuk interval waktu penambahan antara TMCS dan HMDS 30 menit disajikan dalam tabel 2.

Tabel 2 Karakteri	stik Silika Aerogel
-------------------	---------------------

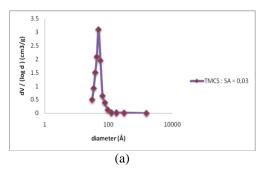
Rasio Volume	Luas Permukaan (A)	Volume Pori (Vp)	Diameter Pori (Dp)
SA: TMCS: HMDS			
1:0,03:0,06	$762,939 \text{ m}^2/\text{g}$	$0.9481 \text{ cm}^3/\text{g}$	3,89 nm
1:0,04:0,06	1153,501 m ² /g	$1,119 \text{ cm}^3/\text{g}$	10,39 nm

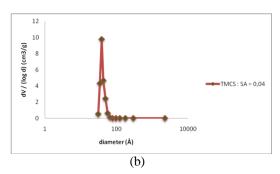
Karakteristik volume pori ditunjukkan tabel 2, dimana seiring meningkatnya kadar TMCS yang ditambahkan ke dalam asam *silicic*, volume pori silika aerogel yang dihasilkan semakin bertambah. Peningkatan kadar TMCS terhadap SA dari 0,03 ke 0,04 menambah besar volume pori hingga menjadi 15,27 %. Volume pori terbesar diperoleh oleh silika aerogel dengan rasio volume SA: TMCS: HMDS = 1:0,04:0,06, yaitu sebesar 1,119 cm³/g. Sedangkan untuk diameter pori adalah 10,43 nm. Berdasarkan tipe pori yang didefinisikan oleh IUPAC, maka dapat disimpulkan bahwa partikel silika aerogel yang di hasilkan dalam penelitian ini termasuk mesopori.

Distribusi Ukuran Pori

Distribusi ukuran pori didapatkan dengan cara memplotkan $\frac{V_p}{\Delta r_p}$ terhadap $\frac{-}{r_p}$ (r_p rata-rata).

Dari gambar 6 (a) dan (b) tentang distribusi ukuran pori partikel silika aerogel dengan cara representatif dalam penelitian ini dapat diketahui diameter pori. Diameter pori terbanyak dalam partikel silika aerogel berupa serbuk kasar pada 38,38 Å dengan jumlah sebanyak 9,76 cm3/g. Gambar kurva untuk serbuk kasar ini mengikuti kurva distribusi normal.





Gambar 6 Kurva distribusi ukuran pori sintesa partikel silika aerogel

4. Kesimpulan

Silika aerogel berbasis abu bagasse dapat disintesis dengan metode sol-gel disertai *surface modification* dan penambahan *co-solvent*, serta dikeringkan pada tekanan *ambient*. Semakin besar kadar TMCS dan HMDS yang ditambahkan, maka *surface area* dan volume pori yang dihasilkan juga semakin besar. Silika aerogel yang memiliki *surface area* dan volume pori yang besar yaitu 1153,502 m²/g dan 1,119 cc/g serta bersifat hidrofob dengan rasio optimum SA: TMCS: HMDS = 1:0,04:0,06. Sudut kontak yang dihasilkan oleh silika aerogel tersebut sebesar 130°.

Daftar Pustaka

Affandi, S., Setyawan, H., Winardi, S., Purwanto, A., Balgis, R. 2009. "A Facile Method for Production of High Purity Silica Xerogel from Bagasse Ash", *Advanced Powder Technology*.

Armandi, M., Bonelli, B., Arean, C.O., Garrone, E., "Role of Microporosity in Hydrogen Adsorption on Templated Nanoporous Carbons", *Microporous and Mesoporous Materials*, **112**: 411–418 (2008)

Bahrak, D., Riaswati, Y. "Sintesa Silica Komposit yang Selektif Terhadap Air untuk Solid Sorption Refrigeration", *Skripsi*, Jurusan Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, 2008

Bhagat, Sharad D., Kim, Y.H., Ahn, Y.S., Yeo, J.G. "Textural Properties of Ambient Pressure Dried Water Glass Based Silica Aerogel Beads: One Day Synthesis", *Microporous and Mesoporous Materials*, **96:** 237-244 (2007)

Bhagat, Sharad D., Kim, Y.H., Ahn, Y.S., Yeo, J.G. "Rapid Synthesis of Water-Glass Based Aerogels by in Situ Surface Modification of The Hydrogels", *Applied Surface Science*, **253**: 3231-3236 (2007)

Dorcheh, A.S., Abbasi, M.H. "Silica Aerogel; Synthesis, Properties and Characterization", *Journal of Material Processing Technology*, **199:** 10-26 (2008)

Escobar, D., Srinivasan, S., Goswami, Y., dan Stefanakos, E., "Hydrogen Storage Behavior of ZrNi 70/30 and ZrNi 30/70 Composites", *Journal of Alloys and Compounds*, **458:** 223–230 (2008)

- Guan, C., Wanga, K., Yang, C., Zhao, X.S., "Characterization of A Zeolite-Templated Carbon for H₂ Storage Application", *Microporous and Mesoporous Materials*, **118**: 503–507 (2009)
- Holladay, J.D., Hu, J., King, D.L., Wa, Y., "An Overview of Hydrogen Production Technologies", *Catalysys Today*, **139:** 244–260 (2009)
- Iler, R. K.; "The Chemistry of Silica", Willey: New York. (1979)
- Jorda-Beneyto, M., Lozano-Castello, D., Suarez-Garcia, F., Cazorla-Amoros, D. dan Linares-Solano, A., "Advanced Activated Carbon Monoliths and Activated Carbons for Hydrogen Storage", *Microporous and Mesoporous Materials*, **112**: 235-242 (2008)
- Lowell, S. and Joan, S., 1991. "Powder Surface Area and Porousity", Chapman & Hall: London.
- Purwanto, D., "Sintesa Aerogel Silika dari Water Glass Melalui Proses Sol-Gel dengan Pengeringan Superkritis dan Atmosferik", *Thesis*, Jurusan Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, 2007
- Pramudityo, E., Pertiwi, M. 2009. "Sintesis Silika Serogel Berbasis Water Glass untuk Penyimpan Hidrogen", *Skripsi*, Jurusan Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Rao, A.P., Rao, A.V., Pajonk, G.M. "Hydrophobic and Physical Properties of the Ambient Pressure Dried Silica Aerogels with Sodium Silicate Precursor Using Various Surface Modification Agents", *Applied Surface Science*, **253**: 6032-6040 (2007)
- Reza, A., Enggar, E. 2010. "Sintesis Silika Aerogel Berbasis Abu Bagassr Untuk Media Penyimpan Hidrogen", *Skripsi*, Jurusan Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Ross, D.K. "Hydrogen Storage: the Major Technological Barrier to the Development of Hydrogen Fuel Cell Cars", Surface Engineering, Surface Instrumentation and Vacuum Technology, **80:** 1084-1089 (2006)
- Setyawan, H. "Silica Based Advanced Materials Derived From Sodium Silicate", *Jurnal*, Department of Chemical Engineering, Sepuluh Nopember Institut of Technology, Surabaya.
- Thomas, K.M. "Hydrogen Adsorption and Storage on Porous Material", Catalysis Today, 120: 389-398 (2007)
- Wu, C.D., Gao, Q.M., Hu, J., Chen, Z., Shi, W. "Rapid Preparation, Characterization and Hydrogen Storage Properties of Pure and Metal Ions Doped Mesoporous MCM-41", *Microporous and Mesoporous Materials*, 117: 165-169 (2009)

