

Sintesis dan Karakterisasi ZSM-5 Ramah Lingkungan dari Limbah Ampas Tebu tanpa Kehadiran Pelarut dan *Organic Structure Directing Agent* (OSDA)

Mutiara Dewi Rukmana^{1*}, Nurul Asni¹, dan Siti Suhartati¹

¹Analisis Kimia, Akademi Kimia Analisis Cara Nusanantara, Address, Depok, 16451, Indonesia

*E-mail: mutiaradewi23@gmail.com

(Received : 27 Oktober 2023; Accepted: 15 Juli 2024; Published: 25 Juli 2024)

Abstrak

Zeolite Socony Mobile-5 atau ZSM-5 merupakan material kristalin aluminosilikat dengan struktur pori 3 dimensi. ZSM-5 banyak dimanfaatkan sebagai katalis heterogen dalam industri untuk beberapa reaksi penting seperti perengkahan, alkilasi, asilasi, isomerisasi, dan lainnya. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mensintesis ZSM-5 dengan metode tanpa pelarut dan OSDA dengan memanfaatkan limbah ampas tebu sehingga diharapkan menjadi sintesis berkelanjutan yang ramah lingkungan. ZSM-5 umumnya disintesis dengan menggunakan metode hidrotermal dengan penambahan suatu *Organic Structure Directing Agent* (OSDA) berupa senyawa organik yang berperan sebagai pengarah struktur atau “*template*” dalam pembentukan ZSM-5. Namun ada beberapa kekurangan baik dalam segi ekonomi maupun lingkungan karena harga OSDA yang digunakan mahal, *yield* yang dihasilkan sedikit, timbulnya tekanan *autogeneous* dari pelarut, konsumsi energi yang tinggi, serta menghasilkan limbah gas dan cair yang berbahaya bagi lingkungan. Pada penelitian ini ZSM-5 disintesis dengan metode yang lebih ramah lingkungan dan berkelanjutan. Pendekatan melalui sintesis yang ramah lingkungan dapat dilakukan dengan menggunakan sumber silika dari bahan alam. Limbah ampas tebu diketahui memiliki kandungan silika sebesar 70%. Berdasarkan potensi tersebut, urgensi penelitian ini adalah perlu dilakukan penelitian tentang pemanfaatan limbah ampas tebu sebagai sumber silika untuk mensintesis ZSM-5 dengan kondisi bebas pelarut dan OSDA. Komponen silika limbah ampas tebu diekstrak melalui perlakuan basa-asam. Untuk mempercepat proses, benih ditambahkan ke dalam prekursor. Kristalisasi ZSM-5 dilakukan pada suhu 160°C. Selanjutnya tahap akhir pada penelitian ini dilakukan dengan karakterisasi XRD dan FT-IR. Hasil yang diperoleh pada penelitian ini adalah didapatkan ZSM-5 dengan waktu optimum 18 jam.

Kata kunci: Limbah ampas tebu; ZSM-5; tanpa pelarut; tanpa OSDA

Abstract

Zeolite Socony Mobile-5 or ZSM-5 is a crystalline aluminosilicate material with a 3-dimensional pore structure. ZSM-5 is a heterogeneous catalyst in the industry for several vital reactions such as cracking, alkylation, acylation, and isomerization. This research aims to synthesize ZSM-5 using a solventless and OSDA method by utilizing sugarcane bagasse waste so that it is expected to be a sustainable and environmentally friendly synthesis. ZSM-5 is generally synthesized using the hydrothermal method by adding an Organic Structure Directing Agent (OSDA) as an organic compound, which acts as a structure director or "template" in forming ZSM-5. However, there are several drawbacks both in the economic and environmental fields because the price of the OSDA used is expensive, the results produced are small, the emergence of autogenous pressure from the solvent, high energy consumption, and the production of gas and liquid waste which is dangerous for the environment. In this research, ZSM-5 is synthesized using a more environmentally friendly and sustainable method. An environmentally friendly approach to synthesis can be carried out using natural sources of silica. Sugarcane bagasse waste is known to have a silica content of 70%. Based on this potential, the urgency of this research is that it is necessary to research the use of bagasse waste as a source of silica to synthesize ZSM-5 with solvent-free and OSDA conditions. The silica component of bagasse waste is extracted through acid-base treatment. Seeds are added to the precursor to speed up the process. ZSM-5 crystallization was carried out at 160°C. Next, the final stage of this research was carried out with XRD and FT-IR characterization. The results obtained in this research were ZSM-5 with an optimum time of 18 hours.

Keywords: Sugarcane bagasse waste; ZSM-5; solvent free; OSDA free

PENDAHULUAN

ZSM-5 atau *Zeolite Socony Mobile-5* merupakan salah satu jenis zeolit yang pertama kali disintesis oleh divisi katalis *Mobil Oil Corporation* pada tahun 1972 (Puppe, W., 1999). Material ini memiliki diameter pori 3 dimensi dengan ukuran kisaran 5 Å dengan perbandingan Si/Al selalu diatas 5 sehingga disebut ZSM-5 (Kokotailo *et al.*, 1995). ZSM-5 terdiri dari dua situs aktif berbeda (situs asam Bronsted dan Lewis) (Amorim *et al.*, 2012). ZSM-5 memiliki stabilitas termal tinggi sehingga sesuai diaplikasikan pada proses perengkahan, alkilasi, asilasi, isomerisasi dan juga reaksi yang memerlukan suhu tinggi seperti pada proses *Fluid Catalytic Cracking* (FCC). ZSM-5 umumnya disintesis dengan metode hidrotermal. Metode hidrotermal pada sintesis menggunakan air sebagai pelarut. Telah lama dianggap bahwa sejumlah besar pelarut air sangat penting dalam sintesis zeolit karena merupakan persyaratan untuk transportasi reaktan yang efisien dalam sintesis hidrotermal. Metode ini menjadi andalan selama beberapa puluh tahun. Namun ada kekurangan dalam sintesis zeolit menggunakan metode hidrotermal yakni rendemen yang dihasilkan tidak optimal karena banyak nutrien-nutrien yang hilang selama proses sintesis dan penggunaan pelarut dalam jumlah besar yang harus dipisahkan dan dibuang sebagai limbah cair pada akhir proses sintesis. Limbah cair yang dihasilkan mengandung produk samping bahan kimia berbahaya dan tidak ramah (Xiangju, dan Xiao, F. S, 2014). Kemudian sintesis ZSM-5 umumnya menggunakan suatu senyawa organik yang berfungsi sebagai agen pengarah struktur, *organic structure directing agent* (OSDA) atau “*template*” dalam pembentukan zeolite (Cundy, C.S. and Cox, P.A, 2003). OSDA yang digunakan umumnya berupa garam yang mengandung kation ammonium kuarterner seperti tetrametil ammonium (TMA), tetraetil ammonium (TEA), tetrapropil ammonium (TPA), tetrabutil ammonium (TBA), dan lain sebagainya tergantung pada target yang diharapkan (Burton, A. W., dan Zones, S. I., 2007). Prekursor-prekursor dicampur hingga membentuk campuran gel amorf kemudian dilakukan pemanasan dalam wadah *polytetrafluoroethylene* (PTFE) - lined steel autoklaf pada temperatur 80 – 200 °C selama periode waktu tertentu (dalam orde 1-20 hari) untuk proses kristalisasi. Meskipun telah umum digunakan, sintesis dengan penambahan OSDA ini memiliki kelemahan diantaranya waktu sintesis yang relatif lama, konsumsi energi yang tinggi selama dan pasca proses sintesis, timbulnya tekanan *autogenous* yang tinggi dari pelarut (Xiangju, dan Xiao, F. S, 2014), serta

dihasilkannya polutan berupa limbah cair yang mengandung senyawa organik berbahaya dan gas hasil pembakaran OSDA seperti gas nitrogen oksida (NO_x) dan gas karbon dioksida (CO₂) (Wang, *et al.*, 2019). Rumusan masalah yang akan diteliti pada penelitian ini yaitu bagaimana mensintesis ZSM-5 dengan limbah ampas tebu dengan tanpa pelarut dan OSDA dan karakterisasi ZSM-5 yang dihasilkan.

Sampai saat ini setidaknya terdapat 4 pendekatan yang digunakan untuk mewujudkan sintesis ZSM-5 yang ramah lingkungan dan berkelanjutan. Pendekatan pertama yaitu dengan mengurangi atau menghindari penggunaan OSDA. Hal ini dapat dilakukan dengan beberapa cara seperti melakukan pengaturan komposisi awal campuran prekursor sehingga ketika dilakukan perlakuan hidrotermal dapat menghasilkan zeolit dengan kerangka tertentu (Xiangju, dan Xiao, F. S, 2014). Melakukan sintesis zeolit melalui transformasi interzeolit dari zeolit lain sebagai induk (Goel *et al.*, 2015), atau sintesis menggunakan bantuan benih. Benih yang digunakan dapat berupa larutan campuran prekursor yang mengandung *secondary building unit* (SBU) atau *composite building unit* (CBU) dari zeolit target atau dapat berupa padatan kristal zeolit yang jenisnya sama dengan jenis zeolit target (Itabashi *et al.*, 2012). Selain itu, upaya lain yang dapat dilakukan berupa penggunaan jenis OSDA yang dapat didaur ulang sehingga OSDA yang mahal tidak serta-merta hilang selama proses kalsinasi, tetapi dapat dimanfaatkan kembali untuk menghasilkan zeolite (Lee *et al.*, 2003). Meskipun demikian, sampai saat ini jenis OSDA tersebut hanya tersedia untuk beberapa jenis zeolit saja.

Pendekatan yang kedua yaitu dengan memodifikasi metode sintesis yang bertujuan untuk meningkatkan efisiensi proses sintesis misalnya dengan menggunakan bantuan gelombang *microwave*. Penggunaan gelombang *microwave* dapat mempersingkat waktu sintesis dan otomatis mengurangi konsumsi energi yang dibutuhkan karena transfer energi pada pemanasan menggunakan gelombang *microwave* berlangsung lebih cepat dan merata sehingga mempercepat proses nukleasi dan menghasilkan proses pertumbuhan kristal yang lebih seragam. Namun, konsekuensi dari metode ini yaitu kemungkinan timbulnya tekanan yang tinggi pada sistem sehingga perlu dilakukan kontrol khusus. Jika sintesis ingin dilakukan pada tekanan yang relatif rendah, maka metode ionotermal dapat menjadi pilihannya. Pada metode ini, digunakan cairan ionik (*ionic liquid*) yang berupa garam yang memiliki titik leleh rendah (umumnya dibawah temperatur yang umum digunakan untuk sintesis ZSM-5) seperti senyawa golongan imidazolium, piridinium, prosporium kuarterner,

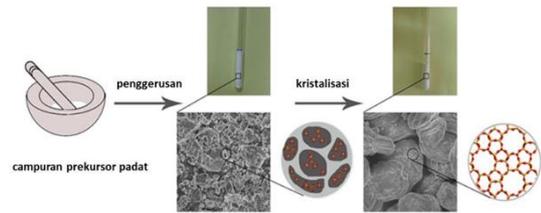
dan lain sebagainya. Dalam sistem sintesis, cairan ionik ini dapat berfungsi sebagai pelarut sekaligus OSDA dan proses sintesisnya dapat dilakukan pada tekanan *ambient* sehingga lebih aman dibandingkan dengan sintesis dengan metode hidrotermal (Xiangju, dan Xiao, F. S., 2014).

Pendekatan ketiga yaitu terkait dengan masalah penggunaan pelarut. Dalam hal ini, metode *vapour phase transport* (VPT) (Jiao et al., 2017), *steam assisted crystallization* (SAC) (Jia et al., 2018), *dry gel synthesis* (DGC) (Chen et al., 2021) merupakan contoh metode yang diusulkan untuk mengatasi permasalahan tersebut. Meskipun kristalisasi dilakukan dalam fasa padat (gel), Namun pada kenyataannya metode-metode tersebut tetap melibatkan pelarut dalam jumlah yang banyak untuk membentuk campuran gel reaktif sebelum proses kristalisasi. Pada tahun 2012, terdapat metode *solvent-free*, yang merujuk pada penggunaan air yang sangat sedikit baik ketika proses preparasi atau proses kristalisasi sehingga tidak didahului oleh terbentuknya fasa gel. Metode ini diklaim dapat memberikan keuntungan efisiensi proses yang tinggi seperti dihasilkannya *yield* yang tinggi, proses sintesis yang lebih singkat, menghindari timbulnya tekanan *autogenous* yang tinggi yang dihasilkan oleh pelarut sehingga lebih aman serta mengurangi timbulnya polutan (Deforth et al., 1997).

Pendekatan keempat yaitu penggunaan bahan alam atau material limbah sebagai bahan baku sintesis ZSM-5. Bahan alam yang digunakan biasanya adalah yang mengandung silika atau alumina cukup tinggi seperti diatom, retrocite, perlit, kaolin, ampas tebu. Pada industri skala kecil, limbah ampas tebu hanya dibuang begitu saja karena nilainya yang tidak ekonomis.

METODOLOGI

Peralatan yang digunakan dalam penelitian dibagi menjadi dua bagian. Pertama, peralatan untuk ekstraksi dan sintesis yaitu: gelas kimia, erlenmeyer, corong gelas, pengaduk magnetik, mortar dan alu, pipet ukur, spatula, tabung teflon, neraca analitik, oven, dan autoklaf. Sedangkan yang kedua peralatan karakterisasi yang meliputi: *X-Ray Diffraction* (XRD) dan *Fourier Transform Infra-Red* (FTIR). Bahan yang digunakan pada penelitian ini meliputi: natrium hidroksida (NaOH), asam nitrat (HNO₃, Merck), cabosil (SiO₂, Wakcer Chemie AG), limbah ampas tebu (*bagasse*), aluminium sulfat oktahidrat (Al₂(SO₄)₃.18H₂O, Merck), amonium klorida (NH₄Cl, Merck), tetrapropilamonium bromida (TPABr, Merck), aqua dm. Proses sintesis ZSM-5 mengacu pada Gambar 1.



Gambar 1. Proses Sintesis ZSM-5 Fasa Padat Bebas Pelarut [19]

Ekstraksi Silika dari Ampas tebu

Silika dari ampas tebu diekstraksi dengan memberikan perlakuan basa dan asam. Ampas tebuditimbang sebanyak 25 g di dalam gelas kimia kemudian dicampur dengan 250 mL larutan NaOH 1,5% (w/w). Campuran tersebut kemudian diaduk menggunakan alat pengaduk magnetik selama 12 jam pada temperatur 100 °C. Setelah itu, campuran tersebut disaring menggunakan kertas saring. Filtrat yang diperoleh kemudian dimasukkan ke dalam gelas kimia dan ditambahkan larutan HNO₃ 10% (w/v) sedikit demi sedikit sambil diaduk dengan pengadukmagnetik sampai tercapai pH < 7 (terbentuk gel). Sebagai contoh, untuk 300 mL filtrat memerlukan 60 mL HNO₃. Gel yang terbentuk kemudian disaring dan dicuci dengan aqua dm panas hingga pH filtrat sama dengan pH aqua dm. Gel yang sudah dicuci kemudian dikeringkan di dalam oven selama 12 jam. Akhirnya, gel yang sudah kering tersebut digerus dan ditimbang.

Sintesis Benih ZSM-5

Benih ZSM-5 dibuat dari campuran SiO₂: NaOH: Al₂O₃:NH₄Cl: TPABr: H₂O dengan perbandingan komposisi molar 1 : 0,91 : 0,04 : 0,74: 0,088: 4,09. Campuran tersebut kemudian digerus menggunakan mortar selama 30 menit. Selanjutnya dimasukkan ke dalam autoklaf dan dipanaskan pada temperatur 200 °C selama 4,5 jam untuk proses kristalisasi. Hasil yang didapat kemudian dicuci dengan akuades, disaring dan dikeringkan di oven pada 100 °C. Hasil sintesis ini kemudian digunakan sebagai benih untuk sintesis sampel ZSM-5 dari limbah ampas tebu.

Sintesis ZSM-5 limbah ampas tebu.

Selanjutnya sintesis ZSM-5 limbah ampas tebu dilakukan dari campuran Abu ampas tebu, Al₂(SO₄)₃.18H₂O, NaOH dan benih dengan pada perbandingan mol sebagai berikut: SiO₂ : 0,38 NaOH : 0,035 Al₂O₃ : 2,34 H₂O : benih (6% dari massa SiO₂). Sebanyak 0,107 g benih dan 0,431 g NaOH ditimbang kemudian digerus menggunakan mortar. Selanjutnya ditambahkan 0,664 g padatan Al₂(SO₄)₃.18H₂O, 1,709 g silika ampas tebu, serta 0,876 g akudes. Campuran tersebut kemudian digerus selama 30 menit menggunakan mortar. Selanjutnya campuran

padat dimasukkan ke dalam autoklaf dan dipanaskan pada temperatur 160 °C, dan variasi waktu 0-18 jam. ZSM-5 yang dihasilkan dicuci dengan akuades, disaring, dan dikeringkan di oven pada 100 °C.

HASIL PEMBAHASAN

Pada penelitian ini, sumber silika yang digunakan berasal dari ampas tebu yang telah diekstrak dengan basa dan asam. Abu silika ampas tebu yang dihasilkan pertama diekstrak dengan basa NaOH kemudian filtrat yang dihasilkan ditambah dengan asam HNO₃. Proses ekstraksi yang terjadi dapat dilihat pada reaksi sebagai berikut:



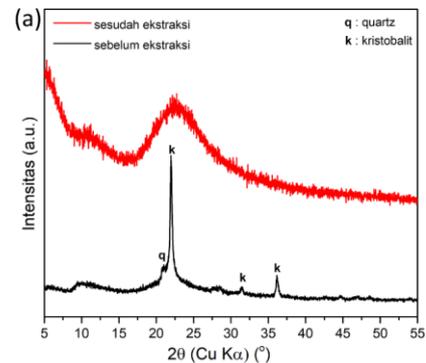
Hasil ekstraksi dengan basa-asam yang didapatkan berupa gel yang berubah menjadi padatan putih dari hasil pemanasan. Silika yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. silika ampas tebu sesudah proses ekstraksi

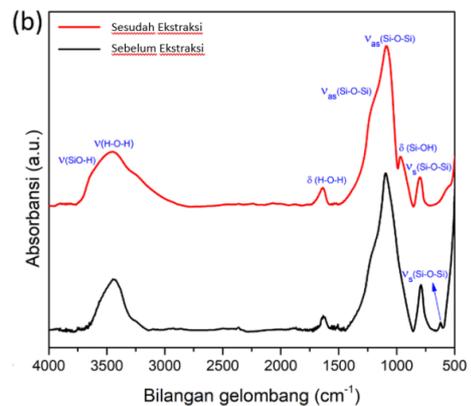
Silika hasil ekstraksi kemudian dikarakterisasi dengan XRD dan FTIR dan dibandingkan dengan silika sebelum ekstraksi. Berdasarkan hasil karakterisasi menggunakan XRD, Sampel silika ampas tebu sebelum ekstraksi berbeda dengan ampas tebu sesudah ekstraksi seperti ditunjukkan pada Gambar 3. Sebelum proses ekstraksi, Abu ampas tebu mengandung silika fasa kristalin yang ditunjukkan dengan adanya puncak pada daerah 2θ 22°, 31°, 36°, dan 20,09° yang merujuk pada adanya fasa kristobalait dan kuarsa. Berdasarkan beberapa hasil penelitian yang telah dilaporkan sebelumnya, fasa silika yang terdapat pada abu ampas tebu dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti temperatur dan waktu pembakaran. Temperatur yang lebih tinggi akan cenderung menghasilkan fasa kristalin silika seperti tridimit, kristobalait dan kuarsa. Setelah proses ekstraksi, didapatkan fasa amorf silika yang

ditunjukkan dengan adanya hump pada daerah 15–30°. Dalam proses ekstraksi, fasa amorf ini tidak memiliki susunan kristal yang teratur, sehingga tidak menunjukkan puncak tajam pada spektrum difraksi.



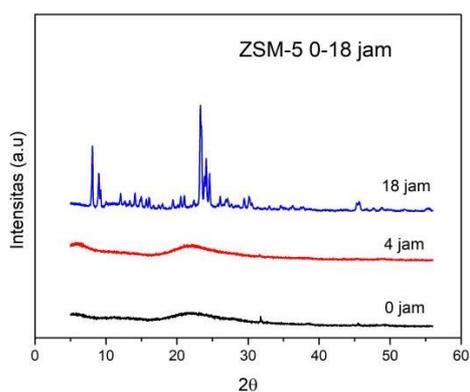
Gambar 3. Difraktogram silika ampas tebu sebelum dan sesudah proses ekstraksi

Perubahan karakteristik silika abu ampas tebu juga diobservasi melalui pengukuran dengan spektrometer FTIR (Gambar 4). Spektra tersebut dapat dibagi menjadi 3 daerah, yaitu daerah serapan air (–OH, 3400 cm⁻¹ dan 1600 cm⁻¹), daerah serapan gugus siloksan (≡Si–O–Si≡, 500–1250 cm⁻¹) serta daerah serapan gugus silanol (≡Si–O–H, 3600 cm⁻¹ dan 965 cm⁻¹). Pada silika hasil ekstraksi, terjadi pelebaran puncak serapan pada daerah 3445 cm⁻¹ merupakan akibat dari tumpang tindih serapan gugus hidroksil dengan serapan gugus silanol yang terjadi pada daerah 3610 cm⁻¹. Hal ini dikonfirmasi oleh munculnya puncak pada daerah 965 cm⁻¹ yang berkaitan dengan vibrasi tekuk ikatan Si–OH. Adapun pada spektra abu ampas tebu sebelum proses ekstraksi lebih didominasi oleh ikatan Si–O–Si. Kelimpahan gugus siloksan tersebut dapat terobservasi secara jelas pada puncak di daerah 600–800 cm⁻¹ yang memiliki intensitas lebih tinggi dibandingkan sampel hasil ekstraksi.



Gambar 4. Spektra FTIR silika ampas tebu sebelum dan sesudah proses ekstraksi

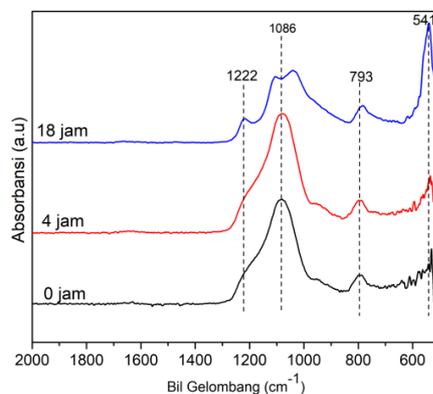
Pada penelitian ini, benih digunakan untuk membantu proses kristalisasi zeolit. Sintesis zeolit ZSM-5 dari silika abu ampas tebu pada penelitian ini dilakukan dengan kondisi bebas pelarut dan bebas OSDA dengan bantuan benih. Sintesis dilakukan dengan variasi waktu 0-18 jam dengan menggunakan XRD. Pada waktu sintesis 0 jam, masih teramati puncak khas kerangka MFI pada daerah 2θ $7,9^\circ$ dan 23° dengan intensitas yang sangat rendah. Puncak tersebut berasal dari benih yang dimasukkan ke dalam campuran awal. Keberadaan puncak MFI pada sistem campuran awal ini menunjukkan bahwa benih ZSM-5 yang digunakan tetap stabil meskipun berada pada sistem sintesis yang sangat basa (pH 13) [19]. Selanjutnya seiring dengan bertambahnya waktu sintesis, intensitas puncak khas MFI semakin meningkat. Pada 0 sampai 4 jam, intensitas penambahan puncak tidak terlalu signifikan. Setelah 18 jam waktu sintesis, kristalisasi terjadi lebih cepat yang ditunjukkan dengan peningkatan intensitas puncak difraktogram secara signifikan.



Gambar 5. Difraktogram ZSM-5 ampas tebu hasil sintesis dari 0-18 jam

Perubahan struktural pada sampel zeolit selama proses sintesis juga diamati menggunakan pengukuran spektrometer FTIR. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6, semua sampel memiliki puncak serapan pada rentang daerah bilangan gelombang $400-1600\text{ cm}^{-1}$. Pita serapan pada daerah 1222 cm^{-1} dan 1066 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur asimetrik ikatan T–O–T. Sedangkan untuk vibrasi ulur simetrik dan vibrasi tekuk ikatan T–O–T ditandai dengan adanya absorbansi berturut-turut pada bilangan gelombang 793 cm^{-1} . Selanjutnya dapat dilihat pada Gambar 6 bahwa selama periode waktu sintesis, perubahan jelas terjadi pada puncak 541 cm^{-1} yang berkorespondensi dengan vibrasi ulur gugus pentasil (5T–O–T). Pada 0 sampai 4 jam, intensitas serapan pada bilangan gelombang tersebut sangat lemah yang mengindikasikan masih sedikitnya fasa amorf yang terkonsversi menjadi zeolit MFI. Kemudian pada waktu kristalisasi 18 jam, puncak tersebut mulai terlihat

jelas. Peningkatan intensitas puncak tersebut juga diiringi dengan penurunan puncak serapan pada 960 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur (*in-plane*) T–O pada ikatan T–OH. Hal tersebut mengindikasikan bahwa pola teratur ikatan T–O–T mulai terbentuk. Perubahan struktural tersebut, berkorelasi dengan analisis XRD yang telah dipaparkan sebelumnya.



Gambar 6. Spektra IR ZSM-5 ampas tebu hasil sintesis dari 0-18 jam.

KESIMPULAN

ZSM-5 telah berhasil disintesis dengan keadaan tanpa pelarut dan OSDA. Dari karakterisasi XRD dan IR diperoleh fasa kristalin ZSM-5 dengan waktu optimum yakni 18 jam.

DAFTAR PUSTAKA

- Puppe, W., (1999), *Catalysis and Zeolites*, Springer, Berlin
- Kokotailo, G. T., Fyfe, Y., Feng, Grondy, H. Gies, H. Marley, B. Cox, D.E. (1995). *A Powder X-ray diffraction and solid state NMR techniques for zeolite structure determination. Studies in Surface Science and Catalysis*. 2006 .78-100. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81209-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81209-7)
- Amorim, R., Vilaça, N., Martinho, O., Reis, R. M., Sardo, M., Rocha, J., Fonseca, A. M., Baltazar, F., Neves, I.C. *Zeolite structures loading with an anticancer compound as drug delivery systems. J. Phys. Chem.* (2012). 16,25642–50. <https://doi.org/10.1021/jp3093868>
- Xiangju, dan Xiao, F. S. *Green Routes for Synthesis of Zeolites*, Chem. Rev.(2014).114,1521-43. <https://doi.org/10.1021/cr4001513>
- Cundy, C.S. and Cox, P.A. *The Hydrothermal Synthesis of Zeolites : History and Development from the Earliest Days to the Present Time*, Chem. Rev. (2003).

- 103,663-01.<https://doi.org/10.1021/cr020060i>
- Burton, A. W., dan Zones, S. I. *Organic Molecules in Zeolite Synthesis: Their Preparation and Structure-directing Effects*, In Cejka, J., Bekkum, V., Corma, A., Scüth, F.(Ed.). *Introduction to zeolite molecular sieves*. (2007). (pp: 137-79),Elsevier B.V.
- <https://doi.org/10.1002/chin.201023219>
- Wang, Yisong, Du, Tao, Fang, Xin, Jia, He, Qiu, Ziyang, Song, Yanli. *Synthesis of CO₂-adsorbing ZSM-5 Zeolite from Rice Husk Ash via The Colloidal Pretreatment Physics*. (2019). **232**, 284-93.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.090>
- Goel, Sarika, Zones, S.I., Iglesia, E. *Synthesis of Zeolite via Interzeolite Transformation without Organic Structure-Directing Agent*, *Chem. Mater.* (2015). **27**, 6, 2056-06.
<https://doi.org/10.1021/cm504510f>
- Itabashi, Keiji, Y. Kamimura, K. Iyoki, A. Shimojima, T. Okuno. *A working hypothesis for broadening framework types of zeolites in seed-assisted synthesis without organic structure-directing agent*, *journal of the American chemical society*. (2012). **134**,11542-9.
<https://doi.org/10.1021/ja3022335>
- Lee, Hyunjoo, Zones, S.I., Davis, M.E. *A Combustion-free Methodology for Synthesizing Zeolies and Zeolite-like Materials*. *Nature*. (2003). **425**, 385-8.<https://doi.org/10.1038/nature01980>.
- Jiao, Yilai., Fan, Xiaolei., Perdjon, Michal., Yang, Zhenming., Zhang, Jinsong. *Vapour phase transport modifiacation of ZSM-5/SiC foam catalyst using TPAOH vapor to improve the methanol-to-propylene (MTP) reaction* *J. Applied Cataliysis A, General*. (2017)104-112.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.07.036>
- Jia, Yanming., Wung, Junwen., Zhang, Kan., Chen, Guoliang., Yang, Yufei., Liu Shibin., Ding, Chuanmin., Meng Yuanyun., Liu Ping. *Hierarchical ZSM-5 zeolite synthesized via dry gel conversion-system assisted crystallization process and its application in aromatization og methanol*. *Powder Technology*. (2018). 328, 415-429
- Chen, Xueshuai., Jiang, Rongli., Gao Yu., Zhou, Zihan., Wang Xingwen. *Synthesis of nano-ZSM-5 zeolite via a dry gel conversion crystallization process and its application in MTO reaction*. *CriystEngComm*. (2021). **23**, 2793-2800.
<https://doi.org/10.1039/D1CE00162K>
- Deforth, U., Unger, K. K., & Schüth, F. (1997). *Dry synthesis of B-MFI, MTN-and MTW-type materials*. *Microporous Materials*, 9(5-6), 287-290.