

Síntese alternativa de ZSM-5 utilizando sementes e etanol como codirecionador de estrutura

Alternative synthesis of ZSM-5 using seeds and ethanol as co-template

Jalusa Konzen Albiero¹, Marcio Schwaab², Fernanda de Castilhos³ e Elisa Barbosa Coutinho³

¹Mestre, PPGEPro/Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brasil

²Doutor, DEQ/Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil

³Doutora, DEQ/Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brasil

⁴Doutora, DFQ/Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil

Resumo

Neste trabalho, propõem-se a síntese de zeólitas do tipo ZSM-5 utilizando cristais deste material como sementes e etanol, em substituição às usuais bases orgânicas nitrogenadas como direcionadores de estrutura. As sementes foram sintetizadas pelo método hidrotérmico empregando n-butilamina como direcionador de estrutura. Utilizando as sementes e o etanol, como codirecionador, a síntese de ZSM-5 foi realizada, tendo, como fonte de sílica, cinza de casca de arroz e, como fonte de alumínio, caulim. As zeólitas foram caracterizadas por DRX, BET e FT-IR. A combinação de etanol e sementes em diferentes proporções resultou na formação de ZSM-5 com alta cristalinidade, área específica de até 300 m²/g e volume de microporos de até 0,114 cm³/g. Assim, é evidenciado que direcionadores de estrutura nitrogenados podem ser satisfatoriamente substituídos pelo emprego de sementes de ZSM-5 combinadas com etanol.

Palavras-chave: ZSM-5. Síntese. Sementes. Etanol.

Abstract

In this work, it is proposed the ZSM-5 zeolite synthesis using crystals of this material as seeds and ethanol, substituting the usual nitrogenous organic bases as templates. The seeds were synthesized by the hydrothermal method employing n-butylamine as template. Using seeds and ethanol, as co-template, the synthesis of ZSM-5 was performed, having, as silica source, rice husk ash and, as aluminum source, kaolin. The zeolites were characterized by XRD, BET and FT-IR. The combination of seed and ethanol at different proportions resulted in the formation of ZSM-5 with high crystallinity, surface area up to 300 m²/g and micropores volume up to 0,114 cm³/g. Thus, it is evidenced that nitrogen-containing templates can be satisfactorily replaced by the use of ZSM-5 seeds combined with ethanol.

Keywords: ZSM-5. Synthesis. Seeds. Ethanol.

1 Introdução

A ZSM-5 é uma zeólita do tipo pentasil, cuja estrutura porosa formada por canais se baseia em redes rígidas tridimensionais de SiO_4 e AlO_4 (Fouad et al., 2006). Estes aluminossilicatos são muito importantes comercialmente, principalmente pela ampla aplicação como catalisadores na indústria petroquímica (Chauhan et al., 2012; Pan et al., 2014). Atualmente, por suas propriedades ácidas e sua estrutura cristalina, estas zeólitas vêm sendo empregadas na conversão de álcoois em olefinas leves, como eteno e propeno (Song et al., 2013; Furumoto et al., 2011).

Na síntese das zeólitas tipo ZSM-5, em que são empregadas fontes de silício e alumínio, há a cristalização do material na estrutura desejada em presença de um metal alcalino, necessário para o balanceamento eletrônico da estrutura, pois devido à presença de alumínio na rede. Além destes, utiliza-se um direcionador de estrutura, em torno dos quais se organizam os tetraedros de silício-oxigênio-alumínio para a formação da zeólita, além de serem decisivos nas propriedades físico-químicas do material obtido. Para esta função, geralmente são utilizados compostos orgânicos nitrogenados como n-butilamina e o cátion de tetrapropilamônio (Sang et al., 2004). Com vistas a substituir estes compostos orgânicos nitrogenados de elevado custo e toxicidade, alguns autores avaliaram o uso de codirecionadores e de sementes (Calsavara et al., 2000; Lam et al., 1988).

Os codirecionadores empregados são geralmente álcoois de baixo peso molecular, como o álcool etílico. Utilizados juntamente com um direcionador, visam à redução da quantidade empregada de compostos nitrogenados e a melhora das propriedades finais da zeólita (Lam, 1987).

O emprego de sementes consiste em adicionar à mistura reacional cristais de ZSM-5 previamente sintetizados ou cristais de materiais com estrutura similar, como da zeólita ZSM-11 (Mendonça et al., 2013; Yu et al., 2013a). O uso de sementes na síntese sem direcionador inibe a formação de defeitos e impurezas, e reduz o tempo de cristalização (Yu et al., 2013b). As propriedades finais da estrutura formada podem ser melhoradas com a adição de variados tipos e quantidades de sementes, que podem ser cristais com diferentes tamanhos e morfologias (Wu et al., 2013; Yu et al., 2013a), e também com uso combinado de um codirecionador (Lam, 1987).

Além da substituição dos direcionadores de estrutura, fontes alternativas de silício e alumínio têm sido empregadas. Alguns autores (Pan et al., 2014; Mignoni et al., 2007; Shukla et al., 1993) empregaram caulim termicamente ativado, este é um mineral natural contendo silício e alumínio em uma razão de aproximadamente igual a um (Pan et al., 2014). Outros autores (Kordatos et al., 2013; Dey et al., 2013) empregaram diretamente cinza de casca de arroz como fonte alternativa de silício; enquanto sílica extraída da cinza da casca de arroz também vem sendo utilizada (Mohamed et al., 2008).

No presente trabalho foram obtidas zeólitas ZSM-5 utilizando caulim e sílica extraída da cinza da casca de arroz como fontes alternativas de alumínio e silício, na ausência de direcionadores nitrogenados, empregando-se sementes, obtidas pelo método tradicional, e etanol, como codirecionador. Foram avaliados os efeitos da combinação de sementes e etanol com diferentes quantidades de sementes e diferentes razões sílica/alumina (SAR) sobre as propriedades físico-químicas do material formado, como cristalinidade, área específica e volume de poros.

2 Materiais e Métodos

2.1 Síntese

A síntese da ZSM-5 foi realizada através do método hidrotérmico, tendo caulim (Inducal Indústria de Calcários) com 44,73 % em massa de SiO_2 e 39,61 % em massa de Al_2O_3 (analisado por FRX), como

fonte de silício e alumínio, hidróxido de sódio P.A. (Dinâmica) e sílica extraída da cinza da casca de arroz como fonte adicional de silício, além de sementes e etanol.

A extração da sílica foi feita com a dissolução das cinzas da casca de arroz seguida de precipitação, secagem e calcinação. A casca de arroz (INDUBER), previamente lavada e calcinada a 500 °C a 10 °C/min por 5 horas, era dissolvida em solução 2 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio P.A. (Vetec) a 90 °C por 2 horas. Após a solução ser filtrada, a sílica era precipitada pela adição de ácido nítrico a 65 % P.A. (Vetec), sob agitação mecânica, até pH 6, e então novamente filtrada, seca a 110 °C por 24 horas e calcinada a 500 °C a 10 °C/min por 6 horas.

As amostras D1, empregada como semente, e D2 foram previamente sintetizadas também pelo método hidrotérmico, porém utilizando n-butilamina (Merk) como agente direcionador de estrutura e sílica comercial do tipo fumê (Aldrich) como fonte adicional de silício. As condições de síntese estão sumarizadas na Tabela 1.

Para a síntese, as razões molares NaOH/SiO₂, H₂O/SiO₂ e etanol/SiO₂, foram mantidas constantes e iguais a 0,18; 40 e 0,18. A quantidade de sementes adicionada variou de 0,5 a 2 % em relação à massa de sílica e a razão mássica sílica/alumina (SAR) da mistura de síntese variou de 30 a 50.

O procedimento de síntese consistiu em primeiramente dissolver o caulim, juntamente com o agente direcionador, com o etanol hidratado, 95 % em massa (Neon) ou apenas o caulim, amostra S, em uma solução aquosa de hidróxido de sódio, na qual as sementes, quando utilizadas, eram adicionadas. Esta mistura era mantida sob agitação por 30 minutos. Em seguida, a fonte de silício já dissolvida na quantidade restante de água deionizada era adicionada à mistura anterior, mantendo-a sob agitação por mais 30 minutos. Finalmente, a mistura era transferida para a autoclave de aço Inox com copo de Teflon de 170 mL, para cristalização a 175 °C por 24 horas. Decorrido o tempo, a amostra era filtrada, seca e calcinada em mufla a 550 °C por 6 horas.

Tabela 1 – Condições empregadas nas sínteses das amostras de ZSM-5.

Amostra	SAR	Fonte de Sílica	Agente direcionador ou codirecionador	% semente
D1	40	Comercial tipo Fumê	n-butilamina	-
D2	40	CCA	n-butilamina	-
S	40	CCA	-	1,0
E	40	CCA	Etanol	-
ES1	30	CCA	Etanol	0,5
ES2	30	CCA	Etanol	2,0
ES3	50	CCA	Etanol	0,5

2.2 Caracterização

As amostras foram caracterizadas quanto a sua estrutura cristalina por difração de Raio-X, Miniflex (Rigaku), com fonte de radiação Cu K α 30 kV e 10 mA, entre 5,0 e 50,0° com passo de 0,02° por 0,3 s. A cristalinidade relativa das amostras foi obtida fazendo-se a razão das áreas sob os picos de difração selecionados, entre 7,5 e 9,5° e entre 22,5 e 24,5°, sendo tomada como referência a amostra com a maior área (Colpo, 2013). O tamanho médio dos cristalitos foi calculado pela Equação de Scherrer (Colpo, 2013).

As propriedades texturais foram determinadas pela técnica de adsorção e dessorção estática de N₂ a 77 K, ASAP 2020 (Micromeritics). A área específica foi calculada pelo método BET; enquanto, para o cálculo do volume de microporos e de mesoporos, foi empregado o método t-plot e BJH. Espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos na região entre 400 e 4000 cm⁻¹ em espectrômetro FTIR UVPC 2401 (Shimadzu).

3 Resultados e Discussões

As amostras D1 e D2 foram sintetizadas empregando n-butilamina como agente direcionador de estrutura e seus difratogramas são apresentados na Figura 1. Tanto para a amostra sintetizada com sílica comercial (D1), quanto para a amostra sintetizada com sílica de cinza de casca de arroz (D2), observa-se a presença dos planos de difração característicos da estrutura da ZSM-5 (valores de 2θ em torno de $7,85^\circ$, $8,75^\circ$, $22,9^\circ$ e $23,5^\circ$), confirmando a formação desta estrutura zeolítica nas amostras preparadas com n-butilamina como direcionador independentemente da fonte de silício empregada. A partir dos picos entre $7,5$ e $9,5^\circ$ e entre $22,5$ e $24,5^\circ$ foram calculadas as cristalinidades das amostras, Tabela 2, indicando que a amostra D1, preparada com sílica comercial, apresenta maior cristalinidade relativa que a amostra D2, sintetizada com sílica extraída da cinza de casca de arroz. Portanto, escolheu-se a amostra sintetizada com sílica comercial como semente para as sínteses posteriores.

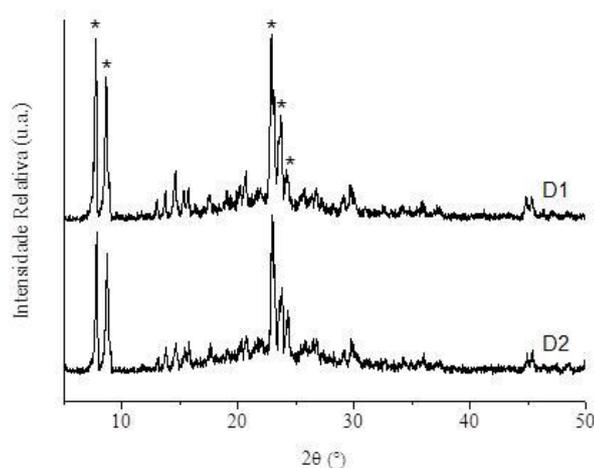


Figura 1 – Difratogramas de raios-X das amostras D1 e D2.

As demais amostras foram sintetizadas sem a presença de direcionador nitrogenado empregando etanol (E), sementes (S) ou a combinação destes (ES1, ES2, ES3 e ES4). Estas amostras também foram caracterizadas quanto a sua estrutura cristalina por difração de raios-X, Figura 2. Observa-se que quando utilizadas apenas sementes na síntese do material, amostra S, obteve-se uma estrutura de baixa cristalinidade, mas ainda com a presença de alguns picos de difração característicos da estrutura de ZSM-5. Enquanto que o uso de apenas etanol durante a síntese, amostra E, não foi suficiente para a formação de estrutura da zeólita; portanto, esta amostra não foi caracterizada quanto a suas demais propriedades físico-químicas.

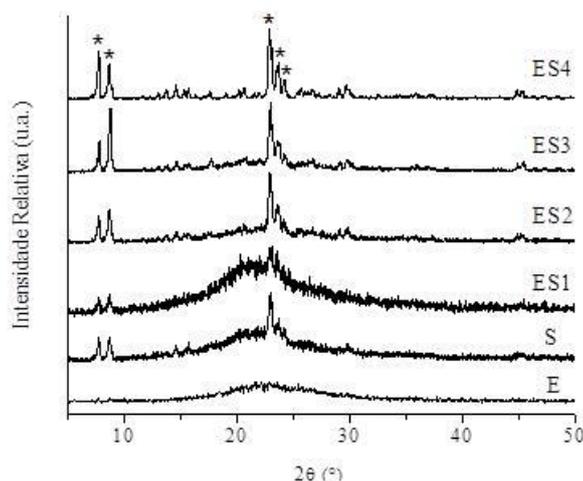


Figura 2 – Difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas na ausência de compostos nitrogenados.

Ainda na Figura 2, observa-se que o emprego de etanol de forma combinada com sementes na síntese resultou na formação de estruturas zeolíticas. As maiores cristalinidades foram para as amostras com SAR 50 (ES3 e ES4), em que se obtiveram amostras cristalinas de ZSM-5 independentemente da quantidade de sementes adicionada. Enquanto para as amostras com razão sílica/alumina igual a 30, maior quantidade de sementes foi necessária para a formação da estrutura com maior cristalinidade. A adição de apenas 0,5 % de sementes para SAR 30 (ES1) não foi suficiente para a efetiva cristalização da estrutura de ZSM-5; pois apesar da presença de picos de difração característicos da zeólita, fica evidenciada a presença de estrutura amorfa nesta amostra.

A partir dos difratogramas de raios-X (2θ em torno de $7,85^\circ$, $8,75^\circ$, $22,9^\circ$ e $23,5^\circ$), foi possível calcular a cristalinidade relativa entre as amostras e o tamanho médio de cristalitos, Tabela 2. A amostra mais cristalina, admitida com 100 % de cristalinidade, não foi a amostra sintetizada com direcionador nitrogenado e sim a amostra (ES4) sintetizada com etanol combinado com 2 % em massa de sementes e SAR 50. As demais amostras sintetizadas com etanol e sementes apresentaram cristalinidades próximas da cristalinidade das amostras sintetizadas com n-butilamina (D1 e D2), exceto a amostra ES1 que apresentou a menor cristalinidade. A cristalinidade é crescente com o aumento da quantidade de sementes e também com o aumento da SAR (Jun et al., 2014), sendo esta última variável a mais significativa para o aumento da cristalinidade, como observado ao se comparar as amostras ES2 e ES4, com SAR 30 e 50. Pois a variação de cristalinidade devido ao aumento da quantidade de semente de 0,5 % para 2 %, amostras ES3 e ES4, foi inferior ao aumento da cristalinidade devido ao aumento da SAR.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas das amostras de zeólita ZSM-5.

Amostra	Cristalinidade Relativa (%)	Tamanho médio cristalitos (Å)	Área BET (m ² /g)	Volume microporos (cm ³ /g)	Volume mesoporos (cm ³ /g)
D1	76,57	184,1	198,9	0,044	0,073
D2	66,64	208,8	226,0	0,050	0,083
S	44,01	208,8	77,2	0,025	0,033
ES1	33,44	-	31,8	0,008	0,022
ES2	59,23	184,7	132,4	0,050	0,027
ES3	74,80	184,6	152,5	0,057	0,029
ES4	100,00	184,7	300,1	0,114	0,024

É possível observar ainda que a amostra sintetizada apenas empregando-se sementes (S) apresentou maior cristalinidade que a amostra ES1, a qual foi sintetizada com etanol e sementes. Este fato se explica pela maior quantidade de sementes e maior SAR na amostra S.

A partir dos dados de difração de raios-X, empregando a equação de Scherrer, foi calculado o tamanho médio dos domínios cristalinos dos materiais sintetizados, Tabela 2. O tamanho médio dos cristalitos se mantém em torno de 184 Å, sendo maior de 208,8 Å, para a amostra sintetizada com direcionador nitrogenado e sílica da cinza da casca de arroz, D2, e também para a amostra sintetizada apenas com sementes (S). Possivelmente, os cristalitos maiores se deram pela ausência de etanol tanto na amostra D2 como na amostra S, visto que o etanol atua para auxiliar na redução do tamanho médio dos mesmos (Lam, 1987). Enquanto que o menor tamanho de cristalito da amostra D1 em comparação ao da amostra D2 pode ser atribuído ao emprego de sílica fumê, pois o emprego desta fonte de sílica resulta em cristalitos menores (Mohamed et al., 2005).

As propriedades texturais das amostras foram analisadas por isotermas de adsorção/dessorção estática de N₂ a 77 K. Para ilustrar, as isotermas de adsorção/dessorção das amostras ES2, ES3 e ES4 são apresentadas na Figura 3.

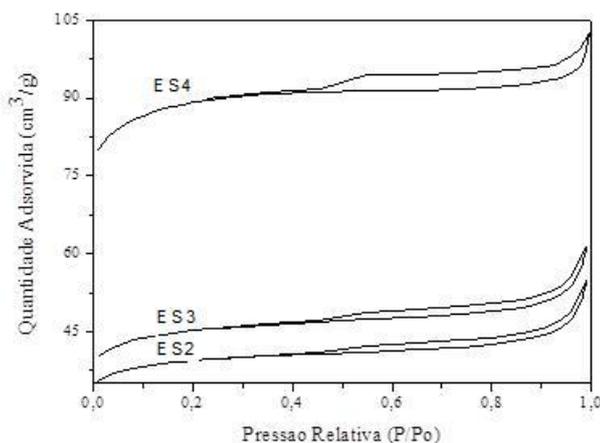


Figura 3 – Isotermas de adsorção de N₂ das amostras ES2, ES3 e ES4.

Todas as amostras de ZSM-5 apresentaram histerese em pressões relativas superiores a 0,4, atribuída à presença de mesoporos nas estruturas (Sing, 1982; Yu et al., 2013b), confirmados pelos valores de volume dos poros na Tabela 2.

A partir das isotermas de adsorção, foram calculadas a área específica, método de BET, o volume de microporos, método t-plot, e o volume de mesoporos, método BJH, Tabela 2. Todas as amostras de ZSM-5 apresentaram área específica acima de 100 m²/g, exceto a amostra sintetizada apenas com sementes (S), que apresentou baixa cristalinidade, e a amostra sintetizada apenas com etanol (E) que não apresentou a estrutura da zeólita, confirmando a eficiência conjunta de etanol e sementes na obtenção de estruturas cristalinas de ZSM-5 com elevada superfície específica.

Quanto maior o teor de sementes durante a síntese, maior será a superfície específica da zeólita (Yu et al., 2013b), que também aumenta com o aumento do valor da SAR de síntese (Wu et al., 2013; Zhang et al., 2009). Este efeito pode ser observado ao se comparar a superfície específica das amostras ES3 e ES4 sintetizadas com 0,5 % e 2 % de sementes, 152,5 e 300,1 m²/g. Também o efeito da SAR de síntese é evidenciado na comparação da superfície específica das amostras ES2 e ES4, 132,4 e 300,1 m²/g, pois ambas foram sintetizadas com 2 % de sementes, mas com SAR de 30 e 50 (Sang et al., 2004; Calsavara et al., 2000). Além disso, a amostra que apresenta a maior superfície específica é também a amostra de maior cristalinidade relativa (Dey et al., 2013; Mohamed et al., 2008; Foud et al., 2006), o que indica que a superfície específica tanto é maior quanto mais cristalina é a estrutura. As demais amostras apresentaram área específica inferior devido a menor cristalinidade e, possivelmente, à presença de material amorfo, como para a amostra ES1 de menor cristalinidade e menor superfície específica, 31,8 m²/g (Pan et al., 2014).

O volume de microporos também é maior para a amostra ES4, mais cristalina e com maior superfície específica, mas com menor volume de mesoporos, que só não é menor que o da amostra ES1. Portanto, a partir dos volumes de microporos e mesoporos das amostras, pode-se verificar que o emprego de sementes e etanol leva ao aumento no volume de microporos e, principalmente, à redução do volume de mesoporos, quando comparado com as amostras D1 e D2, sintetizadas com composto nitrogenado como direcionador de estrutura (Yu et al., 2013b).

As amostras também foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho. Os espectros de infravermelho das amostras ES1 a ES4 estão na Figura 4. Todas as amostras apresentaram espectros característicos da zeólita ZSM-5, com bandas próximas a 450 cm⁻¹, devido aos estiramentos Si-O e Al-O, em 550 cm⁻¹ característico do anel duplo de cinco membros, próximo de 795 cm⁻¹ atribuído ao estiramento simétrico externo, e próximo de 1100 cm⁻¹ tem-se banda característica das vibrações assimétricas internas aos tetraedros Si-O-Al (Colpo, 2013; Mohamed et al., 2005; 2008; Kulkarni et al., 1982). Observa-se ainda que a banda em torno de 550 cm⁻¹ apresenta maior intensidade nas amostras ES3 e ES4, devido a maior concentração de anéis de cinco membros, confirmando a maior cristalinidade destas amostras (Wu et al., 2013), e também maior pureza, visto que a presença de impurezas ocasiona na redução desta banda (Calsavara et al., 2000).

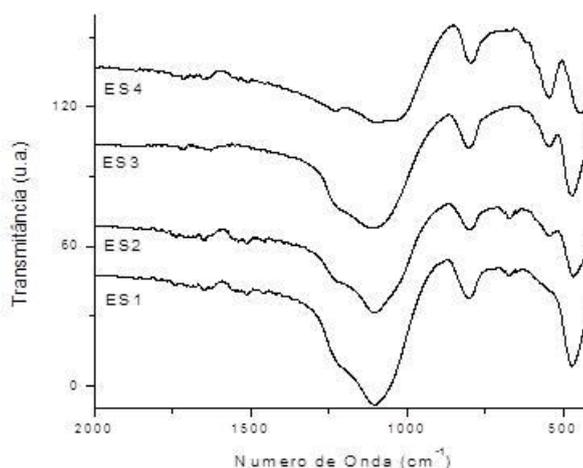


Figura 4 – Espectros de infravermelho das amostras ES1, ES2, ES3 e ES4.

4 Conclusões

Neste trabalho, foi avaliado o emprego de sementes e etanol como alternativa para a síntese da zeólita do tipo ZSM-5, buscando a substituição dos usuais direcionadores de estrutura nitrogenados. O emprego de sementes combinadamente com etanol proporcionou a produção de zeólitas com elevadas cristalinidade e área específica. A amostra mais cristalina foi a sintetizada com razão sílica/alumina igual a 50 e 2 % de sementes. Enquanto que, para amostras sintetizadas apenas com etanol, a estrutura zeolítica não foi obtida, formando apenas amostra com estrutura amorfa. Com o emprego apenas das sementes durante a síntese, se obteve estrutura de baixa cristalinidade e reduzida área específica, possivelmente devido à formação preferencial de material amorfo. Foi avaliado também o efeito da quantidade de sementes e da razão sílica/alumina sobre as propriedades das amostras sintetizadas. Quanto maior foi o teor de silício empregado, maior foi a cristalinidade e a superfície específica da amostra. Este efeito também ocorre ao adicionar-se maior quantidade de sementes durante a síntese, embora de forma menos pronunciada. Portanto, a combinação de etanol e sementes podem substituir de forma satisfatória os compostos orgânicos nitrogenados na síntese de ZSM-5.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

Referências

- Calsavara, V.; Yoshida, C. K. C.; Cardoso, H. D. P.; Machado, N. R. C. F. (2000). Estudo da metodologia de síntese de zeólitas ZSM-5. *Acta Scientiarum*, 22, 1179-1184.
- Chauhan, N. L.; Das, J.; Jasra, R. V.; Parikh, P. A.; Murthy, Z.V.P. (2012). Synthesis of small-sized ZSM-5 zeolites employing mixed structure directing agents. *Materials Letters*, 74, 115-117.
- Colpo, D. P. (2013). Síntese e caracterização de catalisadores de ZSM-5 e SAPO-34 para conversão de etanol em olefinas leves. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria.
- Dey, K. P.; Ghosh, S.; Naskar, M. K. (2013). Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk ash as silica source. *Ceramics International*, 39, 2153–2157.

- Fouad, O. A.; Mohamed, R. M.; Hassan, M. S.; Ibrahim, I. A. (2006). Effect of template type and template/silica mole ratio on the crystallinity of synthesized nanosized ZSM-5. *Catalysis Today*, 116, 82-87.
- Furumoto, Y.; Harada, Y.; Tsunoji, N.; Takahashi, A.; Fujitani, T.; Ide, Y.; Sadakane, M.; Sano, T. (2011). Effect of acidity of ZSM-5 zeolite on conversion of ethanol to propylene. *Applied Catalysis A: General*, 399, 262-267.
- Jun, J. W.; Ahmed, I.; Kim, C.; Jeong, K.; Jeong, S.; Jhung, S. H. (2014). Synthesis of ZSM-5 zeolites using hexamethylene imine as a template: Effect of microwave aging. *Catalysis Today*, 232, 108-113.
- Kulkarni, S. B.; Shiralkar, V. P.; Kotasthane, A. N.; Borade, R. B.; Ratnasamy, P. (1982). Studies in the synthesis of ZSM-5 zeolites. *Zeolites*, 2, 313-318.
- Kordatos, K.; Ntziouni, A.; Iliadis, L.; Kasselouri-Rigopoulou, V. (2013). Utilization of amorphous rice husk ash for the synthesis of ZSM-5 zeolite under low temperature. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 15, 571-580.
- Lam, Y. L. (1987). Processo de preparação de zeólito tipo ZSM-5. Patente Brasileira PI8506248.
- Lam, Y. L.; Nogueira, L.; Fernandez, S. C. (1988). Processo de preparação de zeólito sintético com estrutura tipo ZSM-5. Patente Brasileira PI8606367.
- Mendonça, T. R. D.; Silva, A. O. S.; Neto, P. P. M.; Oliveira, L. M. R.; Silva, D. C. M.; Urbina, M. M. (2013). Síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 com adição de sementes, utilizando diferentes fontes de sílica. Anais do 17º Congresso Brasileiro de Catálise, Gramado, Brasil.
- Mignoni, M. L.; Detoni, C.; Pergher, S. B. C. (2007). Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais. *Química Nova*, 30, 45-48.
- Mohamed, R. M.; Aly, H. M.; El-Shahat, M. F.; Ibrahim, I. A. (2005). Effect of the silica sources on the crystallinity of nanosized ZSM-5 zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 79, 7-12.
- Mohamed, M. M.; Zidan, F. I.; Thabet, M. (2008). Synthesis of ZSM-5 zeolite from rice husk ash: Characterization and implications for photocatalytic degradation catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 108, 193-203.
- Pan, F.; Lu, X.; Wang, Y.; Chen, S.; Wang, T.; Yan, Y. (2014). Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite from coal-series kaolinite. *Materials Letters*, 115, 5-8.
- Sang, S.; Chang, F.; Liu, Z.; He, C.; He, Y.; Xu, L. (2009). Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates. *Catalysis Today*, 93-95, 729-734.
- Shukla, D. B.; Pandya, V. P.; Fetting, F. (1993). Study of ZSM-5 zeolite crystallization influence of reagents on the crystallization of NH₄-TPA-ZSM-5 zeolites. *Materials Chemistry and Physics*, 33, 50-57
- Sing, K. S. W. (1982). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 54, 2201 - 2218.

- Song, Z.; Liu, W.; Chen, C.; Takahashi, A.; Fujitani, T. (2013). Production of propylene from ethanol over ZSM-5 co-modified with zirconium and phosphorus. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 109, 221–231.
- Zhang, D.; Wang, R.; Yang, X. (2009) Application of fractional factorial design to ZSM-5 synthesis using ethanol as template. *Microporous and Mesoporous Materials*, 126, 8–13.
- Wu, G.; Wu, W.; Wang, X.; Zan, W.; Wang, W.; Li, C. (2013). Nanosized ZSM-5 zeolites: Seed-induced synthesis and the relation between the physicochemical properties and the catalytic performance in the alkylation of naphthalene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 180, 187–195.
- Yu, Q.; Zhang, Q.; Liu, J.; Li, C.; Cui, Q. (2013a). Inductive effect of various seeds on the organic template-free synthesis of zeolite ZSM-5. *CrystEngComm*, 15, 7680–7687.
- Yu, Q.; Meng, X.; Liu, J.; Li, C.; Cui, Q. (2013b). A fast organic template-free, ZSM-11 seed-assisted synthesis of ZSM-5 with good performance in MTO. *Microporous and Mesoporous Materials*, 181, 192–200.