

Condiciones óptimas para sintetizar carbón conductor en atmósfera de aire Optims conditions for synthetize conductor carbon at air atmosphere

G. G. Suárez-Velázquez ^{a,*}, E. C. Herbert-López ^a, M. G. Burgos-Quiroz ^a

^a Universidad Politécnica de Victoria, Av. Nuevas Tecnologías 5902, Cd Victoria, Tamaulipas, México.

Resumen

Este documento describe el procedimiento para encontrar las condiciones óptimas de carbonización de cáscara de naranja (CN) en atmósfera de aire. Las condiciones de carbonización fueron simuladas mediante análisis de elementos finitos en el software ANSYS Mechanical, variando temperaturas (600, 700, 800, 900 y 1000°C), tamaños de cámara de mufla, tipo de resistencia del horno y número de arreglos en el proceso. Se realizó análisis termogravimétrico (TGA) mostrando que la que CN en contacto con el aire, se consume en un 99% a los 600°C. La medición de resistencia mostró que las muestras más conductoras fueron las sometidas a 1000°C en la mufla. La voltimetría cíclica (VC) proporcionó el valor de la capacitancia de los carbones. Siendo el valor máximo 272 F/g encontrado en las muestras sometidas en una mufla de resistencia de cilíndrica con dos arreglos dentro. Los valores de capacitancia obtenidos para estos carbones, los colocan dentro del rango de capacitancias manejadas en la literatura para aplicaciones de electrodos de supercapacitores.

Palabras Clave: Análisis de elementos finitos, Atmósfera de aire, Carbonización, Pirólisis, Simulación.

Abstract

This document describes the procedure to find the optimal carbonization conditions of orange peel (CN) in an air atmosphere. The carbonization conditions were simulated through finite element analysis in the ANSYS Mechanical software, varying temperatures (600, 700, 800, 900 and 1000°C), muffle chamber sizes, furnace resistance type, and number of arrangements in the furnace process. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed showing that CN in contact with air is 99% consumed at 600°C. The resistance measurement showed that the most conductive samples were those subjected to 1000°C in the muffle. Cyclic voltammetry (VC) provided the value of the capacitance of the carbons. The maximum value being 272 F/g found in the samples submitted in a cylindrical resistance muffle with two arrangements inside. The capacitance values obtained for these carbons place them within the range of capacitances handled in the literature for supercapacitor electrode applications.

Keywords: Finite element analysis, Air atmosphere, Carbonization, Pyrolysis, Simulation.

1. Introducción

Los supercapacitores son dispositivos de almacenamiento de energía aplicables a vehículos y electrónicos portátiles (Choi et al., 2012). Esto, debido a su rápido tiempo de carga, suministro de potencia de pulso, seguridad operacional y tiempo de vida (Merlet et al., 2012). Los supercapacitores están constituidos por electrodos (ánodo y cátodo), electrolito y separador (Shanmuga Priya et al., 2020). Donde para mejorar el rendimiento es necesario que los electrodos presenten buenas propiedades eléctricas y gran área superficial (Zhang & Zhao, 2009). Para lo cual se han propuesto materiales como el carbón activado que permiten una buena conductividad y gran porosidad (Yu et al., 2020).

Entre los métodos de síntesis de carbones activados se encuentra la pirólisis. La cual, es un proceso térmico que consiste en la descomposición de biomasa por medio de la exposición al calor en ausencia de oxígeno (Pichler et al., 2021). Este proceso provoca cambios irreversibles en la biomasa que resultan en la producción de gases, líquidos y carbón (Babu & Chaurasia, 2004).

La literatura reporta el uso de pirólisis en compuestos agrícolas como coco (Brito et al., 2019), cáscara de manzana (Hesas et al., 2013), bambú (Arias-Niquepa et al., 2019) y cáscara de naranja (Xu et al., 2021). En donde se hace uso de hornos sofisticados y consumibles de gas argón o Nitrógeno (Ahmed et al., 2018). Sin embargo, no todas las universidades o centros de investigación pueden acceder a los mencionados equipos por el costo que involucran. De esta

*Autor para la correspondencia: gsuarezv@upv.edu.mx

Correo electrónico: gsuarezv@upv.edu.mx (Gladis Guadalupe Suárez Velázquez), 1730154@upv.edu.mx (Ernesto Cuauhtémoc Herbert López), mburgosq@upv.edu.mx (María Guadalupe Burgos Quiroz).

manera se ha buscado la alternativa de poder sintetizar carbones conductores en una mufla con atmósfera de aire de forma más económica.

Para la obtención de carbones a partir de biomasa, es común realizar un proceso de pirólisis con temperaturas por encima de los 300 °C en presencia de una atmósfera inerte (Li et al., 2020). Lo cual, al evitar el contacto de la muestra con el aire evita la conversión total de la biomasa en cenizas. Así, el proceso de carbonización en aire para la obtención de carbones conductores maneja temperaturas similares, con la diferencia que la limitación de contacto de aire con la biomasa se realiza mediante un arreglo físico.

En el caso particular de la pirólisis de cáscara de naranja se requieren 700 °C (Kaipannan & Marappan, 2019) en atmósfera inerte. Por lo cual, para la carbonización en aire se buscaría esa temperatura aislando la muestra del aire.

Durante la carbonización en aire, la muestra a carbonizar es cubierta de varias capas que tratan de impedir su contacto con el aire durante el proceso. Tales capas son paredes de crisoles y arena, que a su vez logran una diferencia de temperatura entre la cámara de la mufla y la muestra debido a la distribución de calor. Tal como lo muestra el proceso detallado en (Suárez-Velázquez et al., 2022). De esta manera, al existir tantas capas antes de la cáscara de naranja deshidratada, se debe buscar la temperatura aproximada a 700 °C en la muestra de cáscara no en la cámara de la mufla. Diversos trabajos en la literatura han realizado análisis térmicos o de distribución de calor en diferentes tipos de hornos. Por ejemplo, un análisis térmico de un horno de secado de café para verificar donde se manifestaba la mayor parte de la energía térmica (Edy & Widiyanti, 2020). También han sido reportados trabajos referentes a la transferencia de calor en procesos térmicos para fines de predicción. Sin embargo, estas simulaciones no han sido realizadas en el proceso de carbonización en atmósfera de aire.

De esta manera, este trabajo enfatiza su atención en la distribución de calor que llega a la muestra con aire limitado, para lo cual se toman en cuenta el tamaño de mufla, tipo de resistencia utilizada en la mufla y número de arreglos para limitación de aire durante el proceso. Lo cual está relacionado con las propiedades de resistencia y capacitancia de los carbones obtenidos. Para comprobar las condiciones óptimas de carbonización se realizan pruebas de Análisis termogravimétrico. Para posteriormente realizar pruebas preliminares de medición de resistencia. Por último, los resultados de voltimetría cíclica comprueban las simulaciones y pruebas preliminares.

2. Materiales y métodos

De acuerdo con la literatura, el proceso de pirólisis de cáscara de naranja es llevado a cabo en un horno con atmósfera inerte entre 700 °C (Raghu et al., 2020) y 750 °C (Miranda et al., 2009) Así, se buscó someter las muestras deshidratadas a temperaturas aproximadas a los 700 °C en una atmósfera de

aire limitada por el arreglo de crisoles y arena anteriormente descrito en (Suárez-Velázquez et al., 2022).

Para lo cual se realizaron simulaciones preliminares de 1 arreglo de limitación de oxígeno a temperaturas de mufla de 700 °C, 800 °C, 900 °C y 1000 °C con la finalidad de observar la temperatura que realmente llegaría a la muestra a carbonizar. Esto con el objetivo de someter muestras a atmósfera limitada de oxígeno a una temperatura similar a las que se llevan a cabo en los hornos de atmósferas inertes. Posterior a esto, las muestras que alcanzaron 700 °C y 800 °C se simularon en 2 cámaras de hornos con 100 mm de largo y otra de 150 mm, ambas con resistencia cilíndrica. Una vez que se observó en cual se tendrán resultados más cercano a los de atmósfera inerte se procedió a aumentar la cantidad de arreglos de crisoles en una mufla de determinado tamaño con resistencia de placa y resistencia cilíndrica. Una vez que se simularon todas las características de distribución de temperatura en la muestra, se procedió a realizar pruebas de TGA para comprobar lo que ocurre en la muestra si se deja en contacto con el aire. Después se realizaron mediciones de resistencias para tomar las que tienen parámetros más bajos. Por último, se seleccionaron las muestras con menor resistencia para encontrar el valor de capacitancia en ellas.

2.1. Simulación de la distribución de calor en el horno con atmósfera de aire variando el número de arreglos, tipo de resistencia y tamaño de mufla.

Las simulaciones del comportamiento de la distribución de calor fueron realizadas mediante análisis de elemento finito en el programa Mechanical de ANSYS por medio de mallado utilizando tetraedros. Las pruebas preliminares se realizaron en un rango de temperatura desde 25 °C hasta los 700 °C, 800 °C, 900 °C, y 1000 °C programada en la mufla. La simulación del comportamiento de la transferencia de calor con las variables de tipo de resistencia, tamaño de mufla y número de arreglos se realizó bajo las mismas temperaturas ya mencionadas. Para observar el efecto de estas variables, se propusieron 4 casos: caso 1, donde el proceso de carbonización se lleva a cabo dentro de una mufla de 100 mm y resistencias cilíndricas con un arreglo de crisoles. Mientras que en el Caso 2 se analiza un arreglo para pruebas de carbonización dentro de una mufla de 150 mm con resistencia de cilindro. Para el Caso 3 se utilizó un arreglo de 2 crisoles en una mufla de 150 mm con resistencias cilíndricas. Mientras para el caso 4 se utilizó un arreglo de 2 crisoles en una mufla de 150 mm y resistencias de placa.

2.2. Caracterización de Carbones por técnica de TGA

Antes de comprobar la carbonización en aire se decidió someter una muestra de cáscara de naranja deshidratada y sobre ella un grano de arena para simular el proceso de limitación física de aire descrito en (Suárez-Velázquez et al., 2022). Las muestras fueron sometidas a TGA en el equipo marca METTLER TOLEDO con un calentamiento hasta 1000 °C en el equipo con una velocidad de 10 °C/min en atmósfera de aire.

2.3. Medición de resistencia eléctrica

Debido a que se requieren carbones conductores, se realizaron mediciones de resistencia por el método de 2 puntas en un multímetro digital Fluke 101, con el fin de identificar los valores de resistencia menores.

2.4. Pruebas de voltametría cíclica

Los carbones que presentaron menor resistencia fueron sometidos a pruebas de voltametría cíclica en un potenciostato Gill-AC-ACM a velocidad de escaneo 20 mV/s. Se utilizó una celda de 3 electrodos: Ag/AgCl como electrodo de referencia, electrodo de grafito como contraelectrodo y carbón vítreo como electrodo de trabajo. Sobre el electrodo de carbón vítreo fueron depositados 2 microlitros de una solución preparada con 5 mg carbón obtenido, 0.5 mL de 2-propanol y 10 μ L de Nafion®. El electrolito usado fue H₂SO₄ al 1 M (Dujearic-Stephane et al., 2020).

3. Resultados y análisis

Para efectos de simulación,

3.1. Simulación de distribución de temperatura de mufla de 700 °C, 800 °C, 900 °C y 1000 °C

Resultados de simulación de la distribución preliminar de calor en el horno con atmósfera de aire con diferentes temperaturas.

Caso a) 1 arreglo a 700 °C programado en la mufla durante 3600 s

Las simulaciones a 700 °C en la mufla son observadas en la Figura 1 en a) se observa la temperatura máxima de la mufla, en la b) la del crisol grande que llega a una temperatura máxima de 566.79 °C. Sin embargo, se observa que, aunque la mufla pueda tener 700 °C programado, la muestra llega a los 566.11 °C. Lo cual denota que la temperatura que está llegando a la muestra es inferior a la temperatura de 750 °C en atmósfera inerte reportado en la literatura.

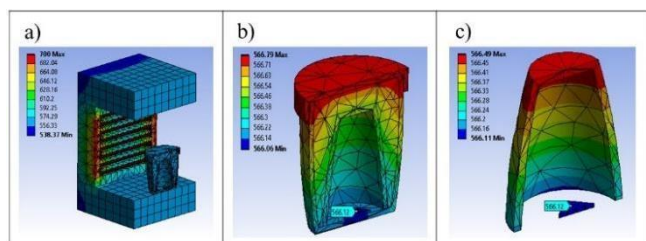


Figura 1. Simulación a 700 °C en a) mufla, b) crisol grande, c) crisol pequeño con muestra deshidratada.

Caso b) 1 arreglo a 800 °C programado en la mufla durante 3600 s

Las simulaciones a 800 °C en la mufla son observadas en la Figura 2 en a) se observa la temperatura máxima de la mufla de 800 °C, en la b) la del crisol grande que llega a una temperatura máxima de 630.57 °C. Sin embargo, se observa que la muestra llega a los 629.68 °C. Lo cual denota que la temperatura que está llegando a la muestra es inferior a la

temperatura mínima (700 °C) reportado en la literatura para obtener carbones conductores.

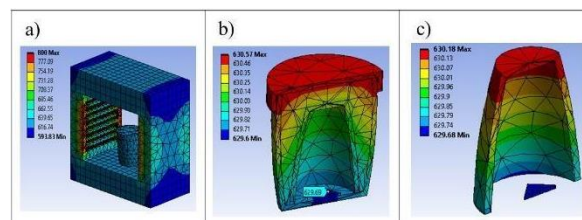


Figura 2. Simulación a 800 °C en a) mufla, b) crisol grande, c) crisol pequeño con muestra deshidratada.

Caso c) 1 arreglo a 900 °C programado en la mufla durante 3600 s

Las simulaciones a 900 °C en la mufla son observadas en la Figura 3 en a) se observa la temperatura máxima de la mufla de 900 °C, en la b) la del crisol grande que llega a una temperatura máxima de 692.19 °C. Sin embargo, se observa que la muestra llega a los 691.06 °C. Lo cual denota que la temperatura es muy cercana a la temperatura mínima (700 °C) reportado en la literatura para obtener carbones conductores.

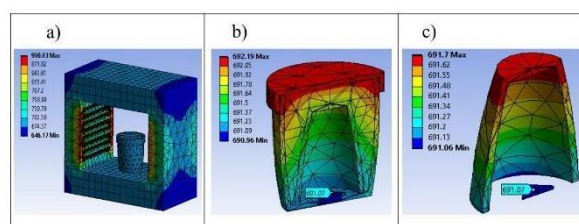


Figura 3. Simulación a 900 °C en mufla, crisol grande, crisol pequeño con muestra deshidratada.

Caso d) 1 arreglo a 1000 °C programado en la mufla durante 3600 s

Las simulaciones a 1000 °C en la mufla son observadas en la Figura 4 en a) se observa la temperatura máxima de la mufla de 804.75 °C, en la b) la del crisol grande que llega a una temperatura máxima de 752.22 °C. Sin embargo, se observa que la muestra llega a los 750.82 °C. Lo cual denota que la temperatura que está llegando a la muestra es superior a la temperatura mínima (700 °C) reportado en la literatura para obtener carbones conductores.

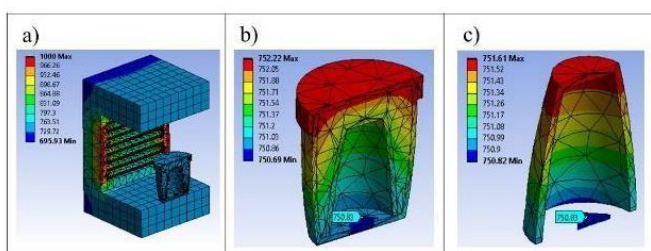


Figura 4. Simulación a 1000 °C en mufla, crisol grande, crisol pequeño con muestra deshidratada.

3.2. Simulación de la distribución de calor en el horno con atmósfera de aire variando número de arreglos, tipo de resistencia y tamaño de mufla.

En las simulaciones anteriores se observó que la temperatura a la cual la muestra alcanza una temperatura superior de 700 °C con limitación de oxígeno es aquella donde la mufla es sometida a 1000 °C. De esta manera ahora se mantendrá esa temperatura a 3600s con 3 variantes: tamaño de cámara del horno, tipo de resistencia y número de arreglos en el interior del horno. Estas variables son mostradas en 5 casos: Caso 1. Resistencia cilíndrica en una mufla de 100 mm, un arreglo. Caso 2. Resistencia cilíndrica en una mufla de 150 mm, un arreglo. Caso 3. Resistencia cilíndrica en una mufla de 150 mm, 2 arreglos separados a una distancia de 0.872 y Caso 4. Resistencia de placa en una mufla de 150 mm, 2 arreglos.

Caso 1. Resistencia cilíndrica en una mufla de 100 mm, un arreglo

Los resultados de la simulación de distribución de temperaturas para el caso 1 son mostrados en la Fig. 2. La distribución de calor en el crisol exterior registra una temperatura máxima de 889.75 °C en la parte superior, disminuyendo hacia la parte inferior hasta llegar a 887.38 °C tal como lo muestra la Figura 5 a).

En la Figura 5 b) se aprecia que la transferencia del calor en el crisol interno sigue la misma tendencia que la del crisol exterior. Es decir, la temperatura más alta se registra en su parte superior a 751.6 °C, y va decreciendo hacia la parte inferior hasta llegar a 750.82 °C., donde la muestra del fondo del crisol pequeño llega a 750.83 °C.

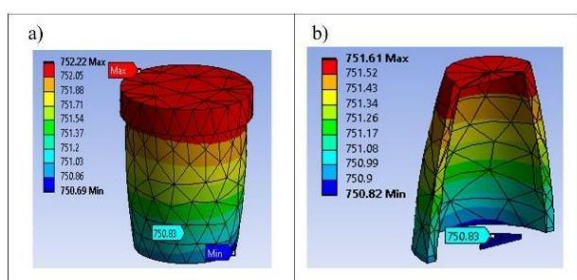


Figura 5. Caso 1. a) crisol exterior b) crisol interno.

Caso 2. Resistencia cilíndrica en una mufla de 150 mm, un arreglo

En este caso, se observa que la temperatura máxima y mínima radica en la tapa y base de los crisoles exterior e interior respectivamente. La Figura 6 a) muestra que la temperatura máxima en el crisol exterior es de 767.56 °C presentándose la temperatura mínima en la base del crisol es de 765.83 °C.

La Figura 6 b) presenta una temperatura máxima de 766.9 °C disminuyendo ligeramente en la parte inferior del crisol hasta llegar a los 765.99 °C.

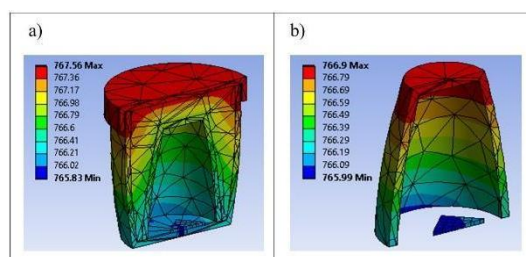


Figura 6. Caso 2. a) crisol exterior b) crisol interno.

Caso 3. Resistencia cilíndrica en una mufla de 150 mm, 2 arreglos separados a una distancia de 0.872

En este caso se observa que la mayor parte del calor se concentra en los extremos de las tapas de los crisoles exteriores y en los extremos de las bases de los crisoles interiores. La Figura 7 a) muestra que la temperatura máxima en los crisoles exteriores es de 770.13 °C y la temperatura inferior es de 767.76 °C. Mientras que la Figura 7 b) muestra los crisoles interiores con una temperatura máxima en la base de 769.45 °C y 768.17 °C como mínima.

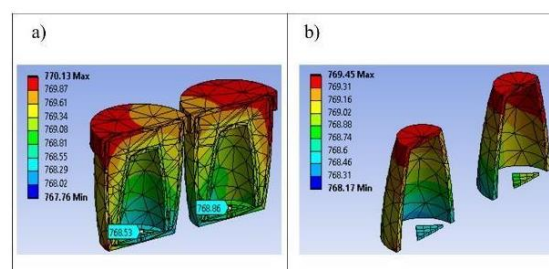


Figura 7. Caso 3. a) crisol exterior b) crisol interno.

Caso 4. Resistencia de placa en una mufla de 150 mm, 2 arreglos

Las simulaciones de la figura 8 exponen que a pesar de que la mufla está a 1000 °C, la temperatura que llega a la muestra se encuentra entre 849.4 °C a 842.94 °C con aire limitado. Lo cual coincide con lo reportado en la literatura (Meenatchi et al., 2021). Donde, se reporta la conversión de biomasa de cáscara de naranja a carbón entre los 700 °C a 900 °C en ausencia de aire.

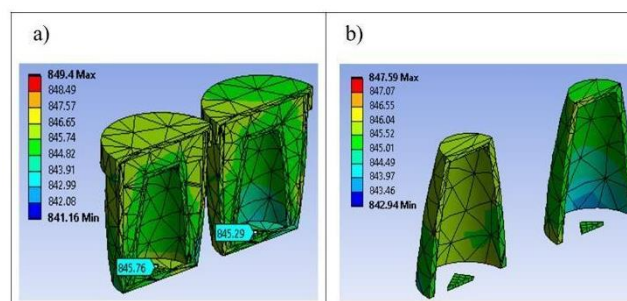


Figura 8. Caso 4. a) crisol exterior b) crisol interno.

3.3. Pruebas de TGA

Con la finalidad de mostrar el proceso de pérdida de masa en la muestra agrícola deshidratada, primeramente, se realizó el TGA a una muestra de arena. En la Figura 9, se puede

observar que la arena pierde .03% de masa al llegar a 1000 °C. Lo cual es indicativo de que, en todo el proceso de carbonización en aire, se mantendrá casi intacta.

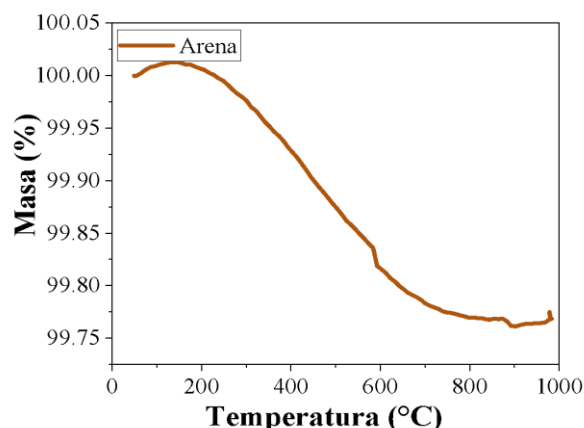


Figura 9. Pruebas de TGA de arena.

De acuerdo con otros artículos la materia volátil de la cáscara de naranja es localizada en un rango de temperaturas entre 150 hasta 600 °C (García et al, 2013). Las pruebas de TGA a la muestra de cáscara agrícola son mostradas en la Figura 10.

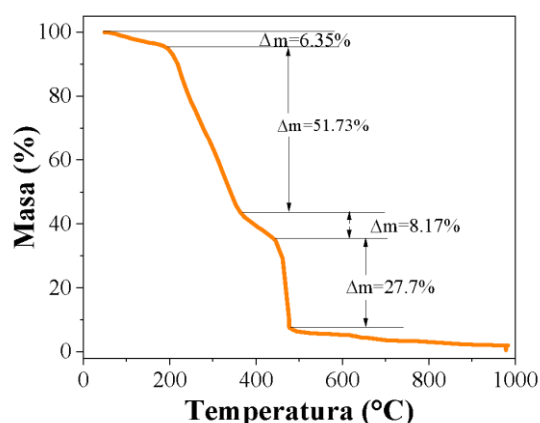


Figura 10. TGA para muestra deshidratada con granos de arena en atmósfera de aire.

Donde se observa que la pérdida del 6.3% de masa ocurre en los primeros 200 °C, la mayor parte de la pérdida de masa (51.73%) ocurre entre los 200 °C a 380 °C. El 8.7% de pérdida ocurre entre los 380 °C a 450 °C. Mientras que la pérdida total de masa ocurrida de 450 °C en adelante. La muestra sometida a la prueba de TGA resultó convertida en cenizas, quedando los granos de arena intactos. Esto demuestra que el proceso de doble crisol utilizado para la carbonización en aire permite la baja exposición de las muestras agrícolas con el oxígeno, ya que solo un bajo porcentaje es convertido en ceniza al alcanzar la mufla los 1000 °C.

3.4. Valores de resistencias

La Figura 11 muestra los valores de resistencias promedio de los casos presentados contra la temperatura de obtención.

En la cual se observa que los carbones con menor resistencia (mayor conductividad) son los obtenidos a 1000 °C en una mufla con atmósfera de aire (894 °C en la muestra).

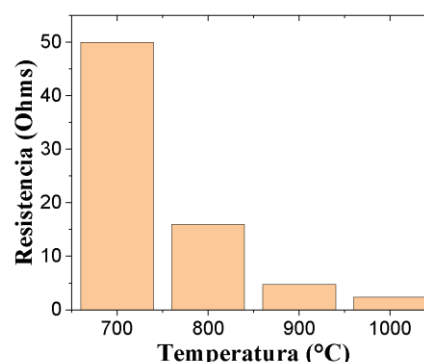


Figura 11. Relación de temperatura de a mufla Vs relación de la temperatura de la muestra

Mientras en la Figura 12 se observa una variación muy pequeña entre los 4 casos.

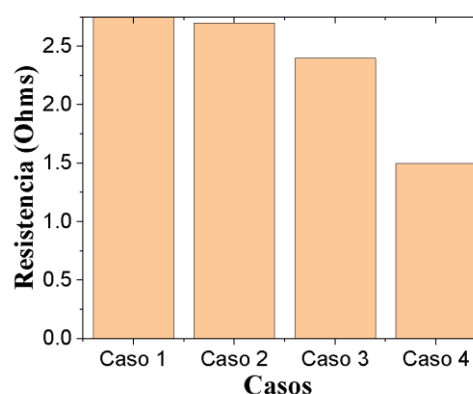


Figura 12. Mediciones de resistencia respecto a cada caso.

Para el caso de supercapacitores, una característica indispensable es una buena conductividad (Portet et al., 2005). Debido a que la conductancia es el inverso de la resistencia (Krupka & Strupinski, 2010), una buena conductancia en la superficie de las muestras se verá reflejado por una resistencia pequeña. Así, en estas pruebas de medición de resistencia corroboramos que los casos 3 y 4 muestran las menores resistencias y por tanto mayores conductividades.

3.5. Valores de Capacitancia

La energía y carga almacenada en supercapacitores está relacionada con su resistencia y capacitancia. (Gualous et al., 2003). Por lo cual, solo a las muestras con menores resistencias (caso 3 y caso 4) se les realizó voltametría cíclica. La figura 13 muestra voltamperogramas cíclicos obtenidos de las pruebas de VC Para casos 3 y 4. Cuyo potencial en el eje x fue convertido a escala de electrodo de Hidrogeno reversible (RHE). Se observa para ambas muestras una tendencia

marcada a formar un semirectángulo característico de materiales supercapacitivos (Shi et al., 2022). Además, se puede observar que es más grande la curva del voltamperograma para el caso 3, que indicaría mayor capacitancia (Xie et al., 2022). Lo cual se corroboró al calcular la capacitancia en los casos 3 y caso 4 (Suárez-Velázquez et al., 2021) como sigue:

$$C_{ps} = \frac{\int idV}{2m\nu\Delta V} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde idV es el área bajo la curva del voltamperograma cíclico, m masa en g, ΔV diferencia de potenciales iniciales y finales aplicados en la VC, ν velocidad de barrido de la VC. Los valores de capacitancia obtenidos fueron 272 F/g y 200 F/g para caso 3 y 4 respectivamente. Lo cual está dentro de los parámetros de otros carbones realizados por carbonización en atmósfera de nitrógeno (246 F/g) o argón (Xu et al., 2021) (Saini et al., 2021).

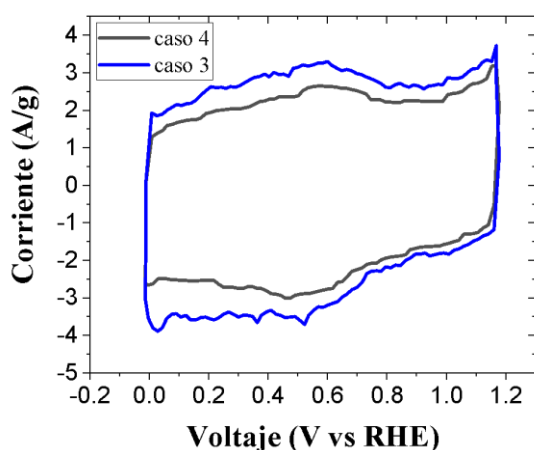


Figura 13. Voltamperogramas cíclicos obtenidos de los casos 3 y 4, cuyo voltaje está en escala de Electrodo de hidrógeno reversible (RHE) en electrolito de H_2SO_4 .

4. Conclusiones

De este trabajo se concluye que las condiciones de calentamiento de la mufla influyen en la resistencia eléctrica y en el comportamiento capacitivo de los carbones obtenidos. Una baja resistencia eléctrica y una alta capacitancia son características requeridas en materiales utilizados como electrodos para supercapacitores. Las pruebas de simulación mostraron que la temperatura programada en la mufla con atmósfera de aire no es la misma que llega a la muestra de cáscara deshidratada que se desea carbonizar. Esta diferencia de temperatura es atribuida a la pérdida de calor que existe entre las paredes de la mufla, las paredes de los crisoles y la arena del arreglo físico que evita el contacto directo de la muestra con el aire de la mufla.

Se observó que la temperatura requerida en la muestra durante el proceso de carbonización en presencia de aire es muy cercana a la usada en la atmósfera inerte de los otros métodos reportados en la literatura (entre 700 y 900°C). Siendo en este trabajo la temperatura óptima de aproximadamente 768°C para la cáscara de naranja.

Se observó que el tamaño de la cámara del horno usado en la carbonización en presencia de aire no mostró cambios significativos en la medición de resistencia de las muestras. Siendo de 2.8 y 2.7 ohms respectivamente. Se analizó el comportamiento de 2 arreglos de crisoles (caso 3 con 2.7 ohms) para optimizar el proceso de carbonización y se observó que tampoco hay cambios significativos en las mediciones de resistencias respecto al caso 2 (2.3ohms). Sin embargo, se observó una disminución de resistencia eléctrica significativa en el caso 4 que consta de 2 crisoles con la fuente de calor del horno en forma resistencia de placa. Donde se observó una resistencia de 1.5 ohms y una temperatura en la muestra de 842 °C. Lo cual representa una temperatura superior a la de la resistencia cilíndrica utilizada para los casos anteriores. Sin embargo, al ser sometidas las muestras de caso 3 y caso 4 a VC, la muestra obtenida de resistencia cilíndrica mostró una capacitancia de 272 F/g respecto a la de placa con una capacitancia de 200 F/g. Mostrando que estos valores están dentro del rango de carbones reportados en la literatura (Xu et al., 2021).

El aumento en la capacitancia del caso 3 obedece a que la penetración de electrolito en el caso 3 fue mayor que en el caso 4 directamente relacionado con mayor área superficial o mayor formación de micro, meso y macroporos (Sheng et al., 2021) (Gunasekaran & Badhulika, 2022).

Referencias

- Ahmed, S., Rafat, M., & Ahmed, A. (2018). Nitrogen doped activated carbon derived from orange peel for supercapacitor application. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 9(3). <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aad5d4>
- Arias-Niquepa, R. A., Prías-Barragán, J. J., Ariza-Calderón, H., & Rodríguez-García, M. E. (2019). Activated Carbon Obtained from Bamboo: Synthesis, Morphological, Vibrational, and Electrical Properties and Possible Temperature Sensor. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 216(4), 1–11. <https://doi.org/10.1002/pssa.201800422>
- Babu, B. V., & Chaurasia, A. S. (2004). Pyrolysis of biomass: Improved models for simultaneous kinetics and transport of heat, mass and momentum. *Energy Conversion and Management*, 45(9–10), 1297–1327. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2003.09.013>
- Brito, G. M., Cipriano, D. F., Schettino, M. Â., Cunha, A. G., Coelho, E. R. C., & Checon Freitas, J. C. (2019). One-step methodology for preparing physically activated biocarbons from agricultural biomass waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103113. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103113>
- Choi, N. S., Chen, Z., Freunberger, S. A., Ji, X., Sun, Y. K., Amine, K., Yushin, G., Nazar, L. F., Cho, J., & Bruce, P. G. (2012). Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors. *Angewandte Chemie - International Edition*, 51(40), 9994–10024. <https://doi.org/10.1002/anie.201201429>
- Dujejaric-Stephane, K., Panta, P., Shulga, Y. M., Kumar, A., Gupta, M., & Kumar, Y. (2020). Physico-chemical characterization of activated carbon synthesized from Datura metel's peels and comparative capacitive performance analysis in acidic electrolytes and ionic liquids. *Bioresource Technology Reports*, 100516. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100516>
- Edy, D. L., & Widiyanti. (2020). Analysis of heat load in coffee bean drying oven room. *Journal of Physics: Conference Series*, 1700(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1700/1/012036>
- García, R., Pizarro, C., Lavín, A.G. & Bueno, J.L., (2013). Biomass Proximate Analysis using Thermogravimetry, *Bioresource Technology* doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.197>
- Gualous, H., Bouquain, D., Berthon, A., & Kauffmann, J. M. (2003). Experimental study of supercapacitor serial resistance and capacitance variations with temperature. *Journal of Power Sources*, 123(1), 86–93. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00527-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00527-5)
- Gunasekaran, S. S., & Badhulika, S. (2022). Effect of pH and activation on macroporous carbon derived from cocoa-pods for high performance aqueous supercapacitor application. *Materials Chemistry and Physics*, 276, 125399. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2021.125399>
- Hesas, R. H., Arami-Niya, A., Ashri, W. M., Daud, W., & Sahu, J. N. (2013).

- Preparation and Characterization of Activated Carbon from Apple Waste by Microwave-Assisted Phosphoric Acid Activation: Application in Methylene Blue Adsorption. *Bioresources*, 8(2), 2950–2966. DOI: 10.15376/biores.8.2.2950-2966
- Kaipannan, S., & Marappan, S. (2019). Fabrication of 9.6 V High-performance Asymmetric Supercapacitors Stack Based on Nickel Hexacyanoferrate-derived Ni(OH)₂ Nanosheets and Bio-derived Activated Carbon. *Scientific Reports*, 9(1), 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37566-8>
- Krupka, J., & Strupinski, W. (2010). Measurements of the sheet resistance and conductivity of thin epitaxial graphene and SiC films. *Applied Physics Letters*, 96(8). <https://doi.org/10.1063/1.3327334>
- Li, X. R., Jiang, Y. H., Wang, P. Z., Mo, Y., Lai, W. De, Li, Z. J., Yu, R. J., Du, Y. T., Zhang, X. R., & Chen, Y. (2020). Effect of the oxygen functional groups of activated carbon on its electrochemical performance for supercapacitors. *New Carbon Materials*, 35(3), 232–243. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(20\)60487-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(20)60487-5)
- Meenatchi, T., Priyanka, V., Subadevi, R., Liu, W. R., Huang, C. H., & Sivakumar, M. (2021). Probe on hard carbon electrode derived from orange peel for energy storage application. *Carbon Letters*, 31(5), 1033–1039. <https://doi.org/10.1007/s42823-020-00217-y>
- Mirlet, C., Rotenberg, B., Madden, P. A., Taberna, P. L., Simon, P., Gogotsi, Y., & Salanne, M. (2012). On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes. *Nature Materials*, 11(4), 306–310. <https://doi.org/10.1038/nmat3260>
- Miranda, R., Bustos-Martinez, D., Blanco, C. S., Villarreal, M. H. G., & Cantú, M. E. R. (2009). Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(2), 245–251. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.06.001>
- Pichler, M., Haddadi, B., Jordan, C., Norouzi, H., & Harasek, M. (2021). Influence of particle residence time distribution on the biomass pyrolysis in a rotary kiln. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 158. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105171>
- Portet, C., Taberna, P. L., Simon, P., Flahaut, E., & Laberty-Robert, C. (2005). High power density electrodes for Carbon supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, 50(20), 4174–4181. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.01.038>
- Raghu, M. S., Parashuram, L., Yogesh Kumar, K., Prasanna, B. P., Rao, S., Krishnaiah, P., Prashanth, K. N., Pradeep Kumar, C. B., & Alrobei, H. (2020). Facile green synthesis of boroncarbonitride using orange peel; Its application in high-performance supercapacitors and detection of levodopa in real samples. *Materials Today Communications*, 24(1), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101033>
- Saini, S., Chand, P., & Joshi, A. (2021). Biomass derived carbon for supercapacitor applications: Review. *Journal of Energy Storage*, 39, 102646. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102646>
- Shanmuga Priya, M., Divya, P., & Rajalakshmi, R. (2020). A review status on characterization and electrochemical behaviour of biomass derived carbon materials for energy storage supercapacitors. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 16, 100243. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100243>
- Sheng, Z., Lin, X., Wei, H., Zhang, Y., Tian, Z., Wang, C., Xu, D., & Wang, Y. (2021). Green synthesis of nitrogen-doped hierarchical porous carbon nanosheets derived from polyvinyl chloride towards high-performance supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 515, 230629. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2021.230629>
- Shi, B., Xu, L., Zhang, J., Meng, J., Wang, X., Bu, C., & Liu, C. (2022). Template-assisted synthesis of nitrogen-doped porous carbon derived from bean dregs for high-performance supercapacitor. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 17(4), e2802. <https://doi.org/10.1002/APJ.2802>
- Suárez-Velázquez, G. G., Pech-Rodríguez W. J., Ramírez de León, J. A., Castañón-Rodríguez J. F., Meléndez-González, P. C. & Galaviz-Pérez J. A. (2022) Orange peel as substrate to synthesize conductive carbon nanostructures by a green thermal process. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 38, 34–47. [Online]. <https://doi.org/10.20937/RICA.54242>
- Suárez-Velázquez, G. G., J. A. Ramírez de León, J. F. Castañón-Rodríguez, J. A. Galaviz-Pérez, and P. C. Meléndez-González. 2021. Valorization of Albedo Orange Peel Waste to Develop Electrode Materials in Supercapacitors for the Electric Industry. 2021, 3022815. <https://doi.org/10.1155/2021/3022815>
- Xie, K., Xia, K., Ding, X., Fang, L., Liu, X., & Zhang, X. (2022). Facile preparation of 3D porous agar-based heteroatom-doped carbon aerogels for high-energy density supercapacitors. *RSC Advances*, 12 (32), 20975–20982. <https://doi.org/10.1039/d2ra03685a>
- Xu, C., Hu, Z., Wang, X., Wang, C., Huang, D., & Qian, Y. (2021). Facile Preparation of Hierarchical Porous Carbon from Orange Peels for High-Performance Supercapacitor. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 16. <https://doi.org/10.20964/2021.03.07>
- Yu, J., Wu, J., Yang, Z., Cai, J., & Zhang, Z. (2020). A cheese-shaped bio-carbon for high performance supercapacitors prepared from *Juncus effusus*. *L. Journal of Energy Storage*, 30, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101531>
- Zhang, L. L., and Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2520–2531. <https://doi.org/10.1039/b813846j>