

CARACTERIZACIÓN TEXTURAL Y QUÍMICA DE CARBÓN ACTIVADO OBTENIDO A PARTIR DE CUESCO DE PALMA AFRICANA A DIFERENTES CONDICIONES DE TEMPERATURA Y TIEMPO DE CARBONIZACIÓN

Claudia Marcela Díaz*, Nelson Briceño*, María Cristina Baquero*, Liliána Giraldo*,
Juan Carlos Moreno**

Recibido: 08/1/02 Aceptado: 30/12/02

Palabras clave: carbón activado, carbonización, activación química, activación térmica.

Key words: activated carbons, carbonization, chemical activation, thermal activation.

RESUMEN

Se obtienen carbones activados a partir de cuesco de palma africana, mediante activación química con K_2CO_3 y activación térmica con CO_2 .

El material inicial se somete a diferentes condiciones de temperatura de carbonización (600, 750 y 900 °C) y diferentes tiempos de carbonización (1,0; 1,5; 2,0; y 2,5 horas) con el objetivo de observar cómo afectan estas condiciones la porosidad del material. Se observa bajo desarrollo de la porosidad en los carbones carbonizados a 900 °C y activados químicamente.

La acidez y basicidad a cada uno de los carbones activados obtenidos se determinan por titulación con soluciones 0.05 M de hidróxido de sodio y de ácido clorhídrico, respectivamente. Las muestras activadas

químicamente presentan mayores contenidos de grupos ácidos, para las condiciones experimentales de trabajo, que las muestras obtenidas por activación térmica. Para los carbones activados térmicamente los valores de grupos ácidos y básicos son bajos; entre 0,20 y 0,72 meq g⁻¹.

ABSTRACT

Activated carbons are obtained starting from stone of African Palm, by means of chemical activation with K_2CO_3 and thermal activation with CO_2 .

The initial material undergoes different conditions of carbonization temperature 600, 750 and 900 °C –and different times of carbonisation– 1,0; 1,5; 2,0; and 2.5 hours–with the objective of observing how these conditions affect the porosity of the material. It is observed a low development of the porosity in the carbons carbonized to 900 °C and activated chemically.

The acidity and basicity are determined, for each one of the activated carbons obtained, for titration with solutions 0.05 M of sodium hydroxide and of hydrochloric acid

* Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia; mabaquer@ciencias.unal.edu.co

** Departamento de Química. Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia. jumoreno@uniandes.edu.co

respectively. The samples activated chemically present bigger contents of acid groups, than the samples obtained by thermal activation. For the activated carbons thermally activated, the values for acid and basic groups are low-between 0,20 and 0,72 meq g⁻¹.

INTRODUCCIÓN

La amplia gama de aplicabilidad del carbón activado ha convertido su estudio y obtención en un tema de interés dentro del campo de los sólidos porosos (1). Las propiedades adsorbentes del carbón activado están determinadas básicamente por su alta porosidad y por su reactividad química de superficie. Su porosidad resulta del proceso de fabricación, el cual comprende una etapa de carbonización del material crudo a temperaturas normalmente inferiores a 800 °C, en ausencia de oxígeno, y una etapa de activación del producto obtenido en la etapa anterior (2-4).

El objetivo fundamental de la fase de activación es desarrollar una porosidad en el material carbonáceo mediante la utilización de diversos agentes activantes de tipo químico (5, 6).

En esta etapa el carbón desarrolla una serie de poros (5). Justamente el tamaño y distribución de los poros y la reactividad química debida a los grupos funcionales de superficie, son los parámetros que condicionan el área de aplicación de ese tipo de carbones (6).

Existen varios métodos y técnicas para analizar la estructura porosa y el área superficial de los carbones activados; la

adsorción física de gases y la porosimetría de mercurio son los más empleados (7, 8, 9, 10).

Las propiedades químicas superficiales de los carbones activados son importantes porque se conoce que tienen influencia en el proceso de adsorción y su estudio ha permitido realizar modificaciones en estas propiedades, aumentando la eficiencia de los carbones activados en aplicaciones específicas. Boehm (11) plantea una metodología basada en titulaciones ácido-base para el estudio de la química superficial de los carbones activados y la posible asignación de los grupos funcionales superficiales.

El material vegetal de partida para este trabajo es el cuesco de palma africana, cuyo cultivo fue introducido en Colombia en 1932. Hoy en día, con cerca de 130.000 hectáreas, es el principal cultivo de oleaginosas del país.

En este trabajo se produce carbón activado a partir de cuesco de palma africana, un residuo de la producción del aceite de palma, con variaciones en la temperatura de carbonización y de activación y llevando a cabo la activación en dos formas: en un caso mediante activación química con K₂CO₃ y, en el otro, activación térmica con CO₂. Una vez obtenidos los carbones activados se comparan las características texturales y químicas de acuerdo con la vía de preparación (12,13).

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Tratamiento preliminar del cuesco de palma africana

El material original se muele. Posteriormente se seca a temperatura ambiente

y se separa usando tamices de la serie DIN 4188 entre 4,3 mm y 6,0 mm con el objetivo de homogeneizar el tamaño y obtener un carbón activado granular.

Carbonización

Se pesaron 150 g del material, que se colocaron en un reactor de cuarzo dentro de un horno de posición vertical. La circulación de nitrógeno se hace de abajo hacia arriba en el reactor. A la salida se coloca una trampa fría para recolección de alquitranes y otra para neutralización de los gases de salida. Estos alquitranes no se analizan, sino que se recogen y se tratan para darles un correcto desecho. Se utiliza un control de temperatura *Cole-Parmer* 85100-10 que permite el ajuste de la velocidad de calentamiento.

Las condiciones de la carbonización son las siguientes. Velocidad de calentamiento: 10 °C min⁻¹; flujo de nitrógeno: 150-160 mL min⁻¹, que se ajusta mediante un controlador de tipo másico; temperatura final: 600, 750 y 900 °C; tiempo de residencia: 1,0; 1,5; 2,0 y 2,5 horas.

Activación

Activación química con K₂CO₃. La activación química se realiza por impregnación del material previamente carbonizado en una relación 1: 4 de K₂CO₃/ agua. La muestra se lleva a reflujo por una hora; luego se elimina el solvente en un evaporador rotatorio y se introduce en el horno para la activación, calentando a 900 °C durante 1,0 hora. Las otras condiciones permanecen igual que en la carbonización (13).

Activación térmica con CO₂. El material carbonizado se divide en dos partes con el propósito de aplicar dos temperaturas diferentes de activación. Se usa el mismo equipo de la carbonización, con circulación de CO₂ en el reactor para la activación y se elimina la trampa fría.

Las condiciones de la activación son las siguientes. Velocidad de calentamiento: 10 °C min⁻¹; flujo de nitrógeno 150-160 mL min⁻¹; flujo de CO₂: 150-160 mL min⁻¹; temperatura de activación: 800 y 900 °C; tiempo de residencia: 1,5 horas (12).

Caracterización textural

A cada una de las muestras de carbón activado se le determina la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K. Se usa el método volumétrico en un equipo *Micromeritics Gemini III 2375*.

Se pesan muestras entre 1.8 y 2.7 g y se degasifica en un equipo *VacPrep 061* durante 12 a 14 horas a una temperatura de 300 °C.

También se determina la isoterma de CO₂ (12) de las muestras activadas químicamente a 900 °C y carbonizadas a 700 °C durante 1.5, 2.0 y 2.5 horas (13).

Caracterización de la química superficial

La caracterización de los grupos funcionales de superficie se llevó a cabo mediante titulaciones ácido-base por el método de Boehm [11], para determinar la acidez y la basicidad total.

Para el análisis se preparan soluciones 0.05 N de ácido clorhídrico y de hidróxido de sodio en agua destilada que se lleva a ebullición para eliminar el CO_2 disuelto. Se colocan en un erlenmeyer 25 mL y 0.5 g de carbón activado, y se dejan en agitación durante 20 horas a una temperatura de 25.0 ± 0.3 °C. Finalmente se filtra la solución y se valora una alícuota de 10 mL.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1, se encuentra el análisis próximo del cuesco de palma africana, ya que materiales con alto contenido de carbono y de materia volátil, pero bajos en contenido de cenizas, son los adecuados para preparar carbones activados. Los resultados obtenidos son comparables con los contenidos de carbono y de materia volátil de materiales como madera, cáscara de nuez, cáscara de coco. Estos materiales son de amplia aplicación en la producción de carbón activado (14).

Tales resultados indican la conveniencia de la utilización del material como precursor del carbón activado.

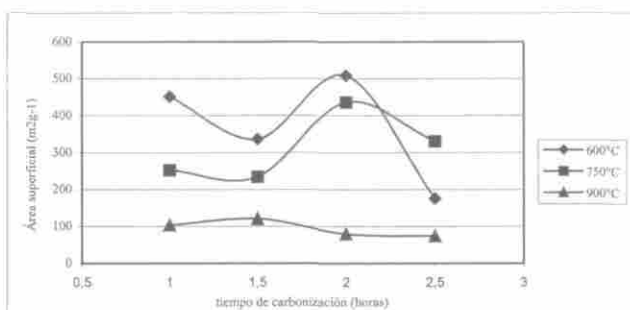
Como los carbones activados se han obtenido bajo diferentes condiciones, se establece la siguiente convención para su identificación: la temperatura de

carbonización, seguida del tiempo de residencia y finalmente la letra L o H que indican si se activa a 800 o 900 °C, respectivamente. Como la activación química se realiza siempre a 900 °C, se omite la letra H; de esta forma se distingue de las muestras activadas térmicamente a 900 °C.

La tabla 2 muestra los resultados del área superficial obtenidos por el método BET a partir de isoterma de nitrógeno a 77 K.

Los resultados indican que el carbón activado que presenta mayor área superficial es el carbonizado a 600 °C durante 2,0 horas; luego sigue el carbón activado a 750 °C durante el mismo tiempo. Los carbones carbonizados y activados a 900 °C presentan bajo desarrollo de la porosidad con áreas cercanas o inferiores a los $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

La gráfica 1 presenta el desarrollo del área superficial BET en función del



Gráfica 1. Área superficial en función del tiempo de carbonización a diferentes temperaturas de carbonización. Activación química

Tabla 1. Análisis próximo de la materia prima.

Humedad (%)	Materia volátil (%)	Cenizas (%)	Carbono fijo (%)
7,42	67,42	2,61	29,97

Tabla 2. Adsorción con N₂. Área superficial BET y volumen de microporos (Dubinin-Radushkevich) para los carbones activados con K₂CO₃

Muestra	Área superficial BET m ² g ⁻¹	Volumen de microporo DR cm ³ g ⁻¹
60010	451	0,18
60015	336	0,14
60020	508	0,12
60025	175	0,06
75010	252	0,10
75015	234	0,09
75020	436	0,19
75025	330	0,14
90010	103	0,04
90015	120	0,04
90020	79	0,02
90025	74	0,03

tiempo de carbonización. En las muestras carbonizadas a 600 °C, después de 1,5 horas, se observa que el área superficial disminuye; esto se debe al ensanchamiento de poros, debido al efecto del tratamiento, que se convierten en macro y mesoporos, como se observa posteriormente mediante las isotermas de adsorción y desorción. Luego de 2,0 horas de más tratamiento, los microporos bloqueados quedan accesibles y el área superficial aumenta.

A tiempos mayores de carbonización se observa que la estructura presenta el comportamiento antes descrito: una notable disminución del área superficial; dichos resultados ya han sido reportados en literatura (15).

En las muestras carbonizadas a 750 °C, el comportamiento es similar: se abre la

porosidad a un tiempo de residencia de 2,0 horas y se encuentra la mayor área superficial para esta serie. A tiempos mayores de carbonización, la porosidad presenta un comportamiento similar al ya explicado, la accesibilidad del nitrógeno es baja y por tanto la adsorción de éste disminuye.

A 900 °C el desarrollo de área superficial encuentra un máximo en 120 m²g⁻¹ a un tiempo de 1,5 horas; posteriormente la estructura se cierra. En las muestras carbonizadas a esta temperatura la presencia de mesoporosidad se evidencia en las isotermas de nitrógeno.

Los valores del volumen de microporo confirman las tendencias observadas y muestran que, en general, la capacidad de adsorción no es elevada. Los valores más bajos corresponden a las muestras carbonizadas a 900 °C.

Tabla 3. Adsorción con CO₂. Área superficial BET y volumen de microporos (Dubinin-Radushkevich) para los carbones activados con K₂CO₃

Muestra	Área superficial BET m ² g ⁻¹	Volumen de microporo DR cm ³ g ⁻¹
75015	648	0,24
75020	495	0,21
75025	586	0,24

Se realizaron isotermas de adsorción de CO₂ a 273 K a tres muestras de la serie carbonizada a 750 °C. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Los resultados encontrados indican que las muestras analizadas por adsorción de CO₂ presentan un volumen de microporo mayor que el encontrado cuando se usa nitrógeno. Esto revela la presencia de microporos más estrechos, por donde el nitrógeno no puede penetrar. La activación con K₂CO₃ en dos etapas (carbonización e impregnación-activación), permite la creación de micro porosidad estrecha y de diferentes dimensiones para permitir el ingreso de diferentes adsorbatos.

En la literatura (14-17), la activación química de un material lignocelulósico se presenta como el proceso de producción de carbón activado con buen rendimiento y alto desarrollo de porosidad en un solo paso; es decir que el material precursor se

impregna con el reactivo químico y con posterioridad se trata térmicamente. De esta forma se obtienen valores para el volumen de microporo hasta de 0,8 cm³g⁻¹ (16).

En este trabajo, inicialmente se carboniza el material en atmósfera de nitrógeno; luego, el carbonizado se impregna con el K₂CO₃ y, finalmente, se vuelve a elevar la temperatura a 900 °C. De esta forma se impide la formación de unidades pequeñas a partir de la celulosa y el agente químico no es efectivo (18).

Con el propósito de comparar estos resultados con la activación química en una etapa, el cuesco de palma africana se impregna con la solución de K₂CO₃, se lleva a temperatura de 900 °C y se lava; se obtiene así la muestra Q900. Los resultados de área superficial y volumen de microporo se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Datos de adsorción con N₂. Área superficial BET y volumen de microporos (Dubinin-Radushkevich) para una muestra activada con K₂CO₃ en un solo paso

Muestra	Área superficial BET m ² g ⁻¹	Volumen de microporo DR cm ³ g ⁻¹
Q900	1615	0,65

Tabla 5. Adsorción con N₂, Área superficial BET y volumen de microporos (Dubinin-Radushkevich) para los carbones activados térmicamente con CO₂

Muestra	Burn-off	Área superficial BET m ² g ⁻¹	Vol. microporo DR cm ³ g ⁻¹
60010L	8,6	463	0,19
60015L	10,2	466	0,19
60020L	9,7	494	0,20
60025L	8,9	475	0,19
75010L	8,0	426	0,18
75015L	8,2	480	0,20
75020L	7,3	492	0,20
75025L	6,8	464	0,19
90010L	5,1	336	0,14
90015L	4,5	253	0,11
90020L	3,8	240	0,10
90025L	2,7	273	0,11
60010H	17,5	584	0,24
60015H	21,4	579	0,23
60020H	19,8	634	0,26
60025H	20,4	681	0,28
75010H	19,9	614	0,25
75015H	11,4	500	0,20
75020H	14,4	591	0,24
75025H	13,0	564	0,23
90010H	14,4	630	0,25
90015H	14,0	678	0,28
90020H	14,9	632	0,26
90025H	12,4	561	0,23

Los resultados de esta tabla muestran que el realizar la preparación del carbón activado en dos pasos genera sólidos con áreas superficiales y volúmenes de microporo menores.

En la tabla 5 se presentan los resultados obtenidos para el área superficial BET y el volumen de microporo para las muestras obtenidas por activación térmica con CO₂. En la tabla 5 aparecen el nombre de la muestra, el porcentaje de pérdida de peso

durante la activación, conocido como *Burn-off*, el área superficial en m^2g^{-1} y el volumen de microporo en cm^3g^{-1} .

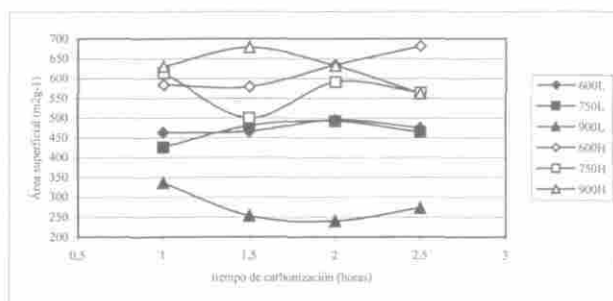
El área superficial y el volumen de microporo se incrementan con el aumento del *burn-off*. Las muestras activadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ y carbonizadas a 750 y $600\text{ }^\circ\text{C}$ presentan valores similares de *burn-off*, lo cual se refleja en las áreas superficiales y los volúmenes de microporo comparables. Esto indica que el aumento de la temperatura de carbonización entre 600 y $750\text{ }^\circ\text{C}$ no afecta el desarrollo de porosidad durante la activación; sin embargo, al llevar la temperatura de carbonización hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$, hay una variación significativa en el área superficial y el volumen de microporos, mostrando los valores menores para estos parámetros.

En la gráfica 2, se muestra la variación del área superficial en función del tiempo de carbonización para las muestras activadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$, serie L, en las que no se observa diferencia apreciable en la porosidad para las muestras carbonizadas a 600 y $750\text{ }^\circ\text{C}$ ya que la tendencia es muy similar. Cuando se carboniza a $900\text{ }^\circ\text{C}$, la estructura se cierra y los valores de área superficial son menores. Los carbones activados a 900

$^\circ\text{C}$, serie H, presentan áreas superficiales mayores que las obtenidas para la serie activada a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Para los carbonizados a $600\text{ }^\circ\text{C}$, la estructura se abre a mayor tiempo de carbonización y alcanza la máxima área superficial a las 2,5 horas, considerando todos los tratamientos. Para los carbonizados a $750\text{ }^\circ\text{C}$, la porosidad disminuye a las 1,5 horas y después aumenta el volumen de microporo permanece en el mismo nivel. Las muestras carbonizadas a $900\text{ }^\circ\text{C}$ y activadas a la misma temperatura tienen un máximo de porosidad en 1,5 horas, pero después ésta se cierra a volúmenes de microporo similares a los obtenidos a $750\text{ }^\circ\text{C}$.

Los resultados obtenidos para el volumen de microporos en porcentajes de activación *burn-off* bajos, son comparables con los que presenta la literatura para materiales lignocelulósicos como Eucalyptus, huesos de durazno, huesos de aceituna (18,19); del orden de $0,2$ a $0,3\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.

En la tabla 6, se muestran los resultados de la determinación de los grupos superficiales ácidos y básicos de los carbones activados obtenidos. Para los carbones activados térmicamente con CO_2 , los valores obtenidos para la acidez total muestran un bajo contenido de grupos oxigenados de tipo ácido. Esto se esperaba ya que los carbones activados no fueron sometidos a oxidación posterior a la activación. Los grupos básicos también presentan valores bajos, debido seguramente a electrones Π de los grupos aromáticos presentes en la estructura del carbón activado.



Gráfica 2. Área superficial en función del tiempo de carbonización a diferentes temperaturas de carbonización. Activación térmica.

Tabla 6. Grupos superficiales en los carbones activados con K_2CO_3 y CO_2 .
A: grupos ácido meq/ g de carbón y B: grupos básicos meq/g de carbón

Muestra	A	B	Muestra	A	B	Muestra	A	B
60010	0,87	0,19	60010L	0,22	0,44	60010H	0,27	0,62
60015	1,10	--	60015L	0,22	0,50	60015H	0,23	0,62
60020	1,18	--	60020L	0,23	0,53	60020H	0,29	0,65
60025	1,22	--	60025L	0,22	0,51	60025H	0,32	0,72
75010	1,11	0,12	75010L	0,20	0,45	75010H	0,24	0,65
75015	1,18	0,28	75015L	0,22	0,58	75015H	0,23	0,53
75020	0,58	--	75020L	0,23	0,58	75020H	0,27	0,63
75025	0,92	--	75025L	0,22	0,49	75025H	0,26	0,62
90010	0,73	--	90010L	0,16	0,36	90010H	0,31	0,67
90015	0,48	--	90015L	0,12	0,27	90015H	0,31	0,72
90020	1,33	0,04	90020L	0,11	0,26	90020H	0,29	0,67
90025	0,36	0,25	90025L	0,13	0,29	90025H	0,26	0,60

Para los carbones activados químicamente con K_2CO_3 , los resultados obtenidos para la acidez son más altos que los hallados para los carbones con activación térmica, y la basicidad es más baja. Esto indica la inclusión de un mayor número de grupos oxigenados en la superficie de las muestras.

CONCLUSIONES

Entre las muestras activadas químicamente con K_2CO_3 y las activadas térmicamente con CO_2 , se presentan diferencias en los valores de área superficial y volumen de microporo determinados a partir de isoterma de nitrógeno a 77 K. Sin embargo, la determinación de isoterma de dióxido de carbono a 273 K, para algunas

de las muestras activadas químicamente, indica la existencia de microporosidad estrecha.

La activación térmica a 800 y 900 °C muestra la influencia de la temperatura y tiempo de carbonización. El más bajo desarrollo de porosidad lo presentan las carbonizadas a 900 °C y activadas a 800 °C.

En cuanto a la química de superficie, se obtienen valores bajos para la acidez y basicidad total en las muestras activadas térmicamente. Para las muestras activadas químicamente, se aprecian valores de acidez mayores que varían entre 0.36 y 1.22 meq⁻¹.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Juan Manuel Díez Tascón y sus colaboradores del Instituto Nacional del Carbón en Oviedo, España, por la realización de las isotermas de CO₂ dentro del Proyecto Colciencias-CSIC: Modificación Superficial de Materiales Carbonosos y Estudio Mediente Técnicas Calorimétricas.

BIBLIOGRAFÍA

- Rodríguez-Reinoso, F. (1997). Activated carbon: structure, characterization, preparation and applications. En: Introduction to carbon technologies. Universidad de Alicante (Publicaciones): Alicante, España.
- Stoeckli, H.F.; Bansal, R.C.; and Donnet, J.B. (1988). Active Carbon. Marcel Dekker (Editors): New York. p. 7-10.
- Yehaskel, A. (1978). Activated Carbon, Manufacture and regeneration. Noyes Data Corp. (Editors): New Jersey.
- McEnaney, B. (1988). Adsorption and structure in microporous carbons. *Carbon*. **26**, 267.
- Rodríguez, F.; Molina, M.; González, M.T. (1995). The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon*. **33**, 15.
- Rodríguez, F. (1994). Proceedings Science and Technology of Activated Carbon. Alicante, Spain, p. 40.
- Toles C.A., Marshall, W. E.; and John M. (1999). Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons. *Carbon*. **37**, 1207.
- López-Ramón, M. V.; Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; and Carrasco-Marín, F. (1999). On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*. **37**, 1215.
- Stoeckli, F. (1990). Microporous carbons and their characterization: the present state of art. *Carbon*. **28**, 1.
- Silvestre-Albero, J.; Gómez de Salazar, C.; Sepúlveda-Escribano, A.; and Rodríguez-Reinoso, F. (2001). Characterization of microporous solids by immersion calorimetry. *Carbon*, **187**, 151.
- Boehm, H. P. (1966). Advances in Catalysis. Eley, D.D.H. Pines., P. B. Weisz. (Eds.) Academic Press: New York, p. 192.
- Briceño, N. Caracterización de carbones activos obtenidos de cuesco de Palma africana por activación con dióxido de carbono. Trabajo de grado. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, 2002.
- Díaz, C. M. Preparación de carbones activados químicamente a partir de residuos de palma africana. Trabajo de grado. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, 2002.
- Introduction to Carbon technologies. H. Marsh; E. A. Heintz; F. Rodríguez-Reinoso. 1997. Secretariado de

- Publicaciones. Universidad de Alicante, p. 76-96.
15. Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. (1992). Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: An overview. *Carbon*. **30**, 1111.
 16. Baquero, M. C.; Giraldo, L.; Moreno, J. C.; Suárez-García, F.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. En prensa.
 17. Molina-Sabio, M.; Caturla, F.; Rodríguez-Reinoso, F. (1995). Influence of the atmosphere used in the carbonization of phosphoric acid impregnated peach stones. *Carbon*. **33**, 1180.
 18. Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Caturla, F.; Sellos, M. J. (1996). Development of porosity in combined phosphoric acid- carbon dioxide activation. *Carbon*. **34**, 457.
 19. Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. (1998). Carbones activados a partir de materiales lignocelulósicos. *Química e Industria*. **45** (9), 563.