

ESTUDO DO EFEITO DA UTILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE NÍQUEL E COBALTO COM ETILENODIAMINA COMO PRECURSORES CATALÍTICOS: uma aplicação na reforma seca do metano

Tahyana Mara Chagas Valverde¹, Igor R. Neves¹, Tamires M. Muniz Milhazes¹, Carlos Daniel Silva da Silva², Soraia Teixeira Brandão¹, Denilson Santos Costa¹

¹Instituto de Química - Universidade Federal da Bahia. Rua Barão de Jeremoabo, 147 – Ondina - Salvador-Ba.

²Departamento de Química - Instituto Federal da Bahia. Rua Emídio Santos s/n – Barbalho - Salvador-Ba

Resumo/Abstract

RESUMO – No presente trabalho investigou-se o efeito da utilização de complexos de etilenodiamina como reagente de partida para obter catalisadores monometálicos de níquel e bimetálicos de níquel e cobalto suportados em sílica para serem avaliados na Reforma Seca do Metano (RSM). Os materiais produzidos a partir da etilenodiamina foram comparados com materiais sintetizados a partir dos nitratos de níquel e cobalto, que são reagentes de partida já bastante investigados. Dessa forma os materiais obtidos foram caracterizados via FTIR, DRX, UV VIS-DRS, e TPR-H₂. Observou-se que os que foram obtidos a partir dos complexos com etilenodiamina foram cataliticamente mais ativos e resistentes a desativação quando comparado com os obtidos a partir dos nitratos. A reação na presença do catalisador bimetálico de etilenodiamina (NiCo-en/SiO₂), obteve as maiores conversões do presente estudo (85% de CH₄ e 90% de CO₂) e maior razão H₂/CO (0,91), o que indica menor ocorrência de reações paralelas a RSM na presença desse material.

Palavras-chave: etilenodiamina, catalisadores bimetálicos, reforma seca do metano, complexos metálicos

ABSTRACT - This study investigates the use of ethylenediamine complexes as precursors for the synthesis of monometallic nickel and bimetallic nickel-cobalt catalysts supported on silica, with the goal of evaluating their performance in the Dry Reforming of Methane (DRM). The materials synthesized using ethylenediamine were compared with catalysts prepared from nickel and cobalt nitrates, which are well-established precursors in the literature. The resulting catalysts were characterized using FTIR, XRD, UV VIS -DRS, and TPR- H₂ techniques. The catalysts derived from ethylenediamine complexes exhibited superior conversion rates and greater resistance to deactivation compared to those obtained from nitrate precursors. Notably, the ethylenediamine-based bimetallic catalyst (NiCo-en/SiO₂) achieved the highest conversion levels in this study—85% for CH₄ and 90% for CO₂—along with the highest H₂/CO ratio (0.91), suggesting a lower occurrence of side reactions during DRM in the presence of this material.

Keywords: ethylenediamine, bimetallic catalyst, dry reforming of methane, metallic complex.

Introdução

Uma das principais formas de controle do aquecimento global é a redução da emissão de gases estufas, como metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂). Neste sentido, aproveitar os gases estufa como matéria prima, torna-se uma alternativa promissora. [1-3].

Desponta como destaque, neste contexto, a reforma seca do metano (RSM), cujos reagentes são metano e dióxido de carbono, para produção do gás de síntese (mistura de CO e H₂) [4-8].

O gás de síntese tem diversas aplicações, como reagente na produção da amônia, metanol, hidrogênio ou ainda para síntese de outros hidrocarbonetos, como no processo de Fischer-Tropsch [4]. Além disso, pode-se aproveitar o H₂ para outros fins, já que esse gás vem ganhando destaque como potencial para substituição de combustíveis e geração de energia [9].

Para tornar a RSM aplicável industrialmente é necessário que sejam desenvolvidos catalisadores ativos, seletivos aos produtos de interesse e com alta resistência a desativação, principalmente por deposição de coque (carbono), produto das reações paralelas que ocorrem na RSM.

Uma das alternativas são as modificações em catalisadores de níquel (Ni), que apresentam bom custo-benefício, em relação a catalisadores de metais nobres, porém catalisadores de Ni são facilmente desativados por coque. Melhorar a dispersão das partículas de níquel, obtendo partículas menores e mais dispersas costuma influenciar positivamente nesse sentido, por isso utilizar compostos de coordenação de níquel, com ligantes quelantes, como etilenodiamina, como reagente de partida tem sido alvo de investigação, uma vez que a utilização dos quelatos na síntese podem auxiliar na obtenção de catalisadores com partículas menores [5].

Outro tipo de estudo que tem sido desenvolvido é a adição de um segundo metal a catalisadores de Ni. Ao utilizar principalmente o cobalto(Co), há relatos de que há formação da liga Ni-Co, que aumenta a atividade catalítica do material e melhora a resistência à desativação por coque [6].

Assim, no presente trabalho são exploradas as alternativas citadas em conjunto: sintetizar materiais a partir de compostos de coordenação com ligante de etilenodiamina, obtendo materiais monometálicos de Ni e Co e bimetálicos de Ni-Co, com o objetivo de avaliar a influência da combinação dessas opções nas características dos catalisadores, e consequentemente na atividade catalítica e resistência à desativação.

Experimental

Síntese dos materiais.

Os complexos de nitrato de tris(etilenodiamina)níquel (II) e nitrato de tris(etilenodiamin)cobalto (III) foram sintetizados de acordo com a referências [10][11].

Após a síntese dos complexos citados, estes foram suportados em sílica a partir da impregnação por via úmida, almejando obter materiais com 10% de Ni ou Co, e bimetálicos com 7% de Ni e 3% de Co. Os complexos foram pesados e diluídos em água deionizada e essa mistura foi agitada com sílica (aerosil 200) por 2h. A secagem procedeu-se em estufa a 120°C por 18h. Para efeito de comparação foram sintetizados os materiais de níquel e cobalto a partir dos nitratos, utilizando como solvente para impregnação etanol P.A.

Os materiais obtidos nessas sínteses foram calcinados a 500°C, por 4h, aquecendo a 10°C/min até atingir a referida temperatura, com fluxo de ar sintético (50ml min⁻¹). Para identificação, as amostras foram codificadas da seguinte forma: Ni-N/SiO₂, Co-N/SiO₂ e NiCo-N/SiO₂. Amostras obtidas a partir da impregnação dos nitratos de níquel e cobalto hexahidratados e Ni-en/SiO₂, Co-en/SiO₂ e NiCo-en/SiO₂ para aquelas obtidas a partir dos complexos de Ni e Co com etilenodiamina.

Caracterizações

Os espectros vibracionais dos complexos sintetizados e calcinados foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ em pastilha de KBr, utilizando espectrofotômetros da Shimadzu, modelos IR-Trace100 (Shimadzu) e IRAffinity-1 (Shimadzu). Os espectros de ultravioleta-visível com reflectância difusa foi realizado no equipamento Thermo Evolution 600 UV-Vis, com lâmpadas de deutério e tungstênio, na faixa de comprimento de onda: 190-900 nm.

Os materiais calcinados foram caracterizados por FTIR, difratômetro de raios-X (DRX), em um Shimadzu XDR-6000, com radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), a 40 kV e 30 mA com difratogramas obtidos de 10° a 80°, a 2°/min, em temperatura ambiente e sem tratamento prévio, e por Redução a Temperatura Programada com H₂ (TPR-H₂), utilizando 60mg de catalisador com 60 mg de quartzo submetido a um fluxo de 30 ml min⁻¹ de uma mistura de 5%

(v/v) H₂/He e aquecido d 25°C até 1000°C (taxa de aquecimento de 10°C m.

Os materiais pós testes catalíticos foram caracterizados por oxidação da temperatura programada (TPO- do inglês Temperature Programmed Oxidation), passando um ar sintético em um fluxo de 40 ml min⁻¹ em 20mg da amostra pós teste.

Testes Catalíticos

Dentre os testes catalíticos que foram realizados tem-se os testes de longa duração (20h) em que se avalia a atividade e estabilidade do catalisador frente a RSM, no tempo estabelecido.

Nesse teste os catalisadores foram reduzidos em atmosfera de H₂ a 800°C e o teste foi realizado utilizando 25 ml. min⁻¹ de CH₄, 25ml. min⁻¹ de CO₂ e 50 ml. min⁻¹ de argônio; total do fluxo foi de 100 ml. min⁻¹. Os gases foram monitorados por cromatografia gasosa, em um cromatógrafo shimadzu 2014, detector de condutividade térmica e coluna carboxen 1000. O cálculo das conversões é realizado pela diferença de concentração do gás de entrada e saída, calculado pela seguinte equação: % Gás : $X_{gás} = \frac{f_{entrada} - f_{saída}}{f_{entrada}} \times 100\%$

Resultados e Discussão

Caracterizações

Espectrometria por Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na tabela 1 são apresentadas as atribuições referentes aos espectros de FTIR dos complexos sintetizados de Ni (II) e Co(III).

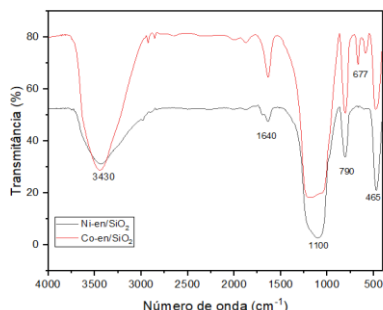
Tabela 1 – Dados das bandas atribuídas nos espectros de FTIR dos complexos de Ni e Co com etilenodiamina

Bandas (cm ⁻¹)	ν NH ₂	ν NO	ν CH ₂	ν CN
Nitrato de tris(etilendiamin)níquel(II)	3487-3280	1370	2940-2960	1017
Nitrato de tris(etilenodiamin)cobalto(III)	3508-3200	1370	2989-2977	1150

Na tabela 1 nota-se que nos espectros dos complexos de etilenodiamina, tanto de Ni(II) como Co(III) foram identificados modos vibracionais relacionados a etilenodiamina, podendo-se inferir que se obteve indícios da formação dos complexos de Ni(II) e Co(III) com esse ligante [12].

Nos espectros vibracionais do material obtido da impregnação dos complexos de Ni(II) e Co(III) com etilenodiamina após calcinação (Figura 1), foram observadas as bandas referentes aos modos vibracionais SiO₂, para ambos os espectros: 3430 cm⁻¹, 1640 cm⁻¹, 1100 cm⁻¹, 790 cm⁻¹ e 465cm⁻¹[13]. No Co-en/SiO₂ atribui-se a banda em 677 cm⁻¹, as vibrações da ligação Co-O, referente ao óxido formado após calcinação. [14].

Figura 1- Espectros do Ni-en/SiO₂ e Co-en/SiO₂ após calcinação



Espectroscopia por ultravioleta-visível com reflectância difusa (UV-DRS)

Espectros de UV-DRS são apresentados nas figuras 2 e 3.

Figura 2- Espectros de UV-DRS do [Ni(en)₃](NO₃)₂ e [Ni(en)₃](NO₃)₂/SiO₂

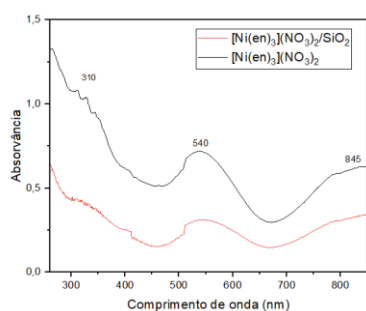
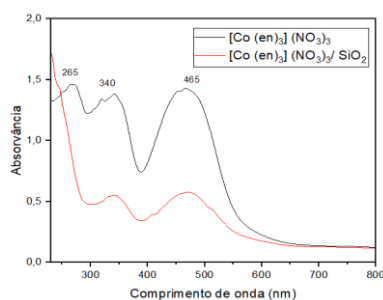


Figura 3- Espectros de UV-DRS do [Co(en)₃](NO₃)₃ e [Co(en)₃](NO₃)₃/SiO₂



Na Figura 2, as bandas em 310nm, 540nm e 845nm são atribuídas as transições d-d do Ni(II). Já na Figura 3, atribui-se as bandas em 340nm e 465nm as transições d-d do Co(III) no complexo com etilenodiamina. A banda em 265nm as transições de carga metal-ligante.

As atribuições das bandas no espectro de UV DRS foram feitas em analogia aos espectros UV-vis (por transmitância) dos respectivos complexos em solução.[15][16] Conforme a literatura as bandas no visível são de campo ligante (d-d) e a do ultravioleta TCLM. Além disso, a intensidade das bandas em um espectro por refletância difusa nas regiões do ultravioleta-visível (UV DRS) é intensificada em relação aos espectros de transmitância nas mesmas regiões (UV-vis), em virtude do modo de aquisição, que pode ser feito

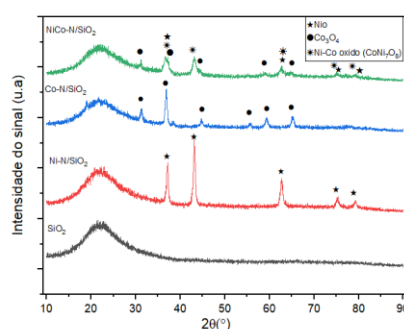
com amostras puras, e por serem usados componentes químicos, como sulfato de bário, que intensificam a radiação refletiva.

É possível perceber que não há deslocamentos das bandas no complexo suportado, sendo possível inferir que as bandas correspondem as mesmas atribuições já citadas.

Difração de raios - X (DRX)

Na Figura 4 são comparados os difratogramas das amostras obtidas a partir dos nitratos e apenas da sílica usada como suporte. O pico largo em 21,5° corresponde a SiO₂ amorfa. No Difratograma correspondente a Ni-N/SiO₂, observam-se picos da fase cristalina de óxido de níquel - NiO, com estrutura cúbica (PDF: 00-001-1239).

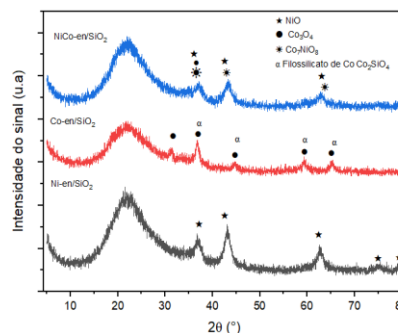
Figura 4 – Difratogramas das amostras obtidas a partir dos nitratos



Já no Difratograma correspondente ao Co-N/SiO₂, observam-se picos característicos do Co₃O₄ com estrutura cúbica (PDF: 00- 009-0418). Enquanto no Difratograma do material bimetalico NiCo-N/SiO₂ os picos podem ser atribuídos a formação de um óxido misto de níquel e cobalto, CoNi₇O₈, com estrutura cúbica (PDF:00-003-0997), que coexistem com as fases de NiO e Co₃O₄ de estrutura cúbica.

Na Figura 5 são apresentados os difratogramas referentes aos materiais obtidos a partir dos complexos de etilenodiamina

Figura 5 – Difratogramas das amostras obtidas a partir dos complexos de etilenodiamina.



Para o Ni-en/SiO₂, encontram-se picos correspondente ao NiO de estrutura cúbica (PDF: 00-004-0835). Para o Co-en/SiO₂ são atribuídos os picos a formação do Co₃O₄ de estrutura cúbica (PDF: 00-009-0418). Também são atribuídos os picos relacionados a filossilicatos de cobalto

de estrutura cúbica (PDF: 00-015-0497) que coincide com a fase de Co_3O_4 e propõe-se a coexistência das duas fases.

Já para o NiCo-en/ SiO_2 , foi encontrado correspondência na base de dados, com a formação do óxido misto Co_7NiO_8 de estrutura cúbica (PDF: 00-003-0971), porém também há correspondência com NiO de estrutura cúbica (PDF: 01-075-0269), podendo-se propor que coexistem as duas fases.

Redução a Temperatura Programada (TPR- H_2)

Nas Figuras 6 (a, b e c) tem-se os perfis de TPR- H_2 .

Figura 6 a e b – Perfil de TPR- H_2 do Ni-N/ SiO_2

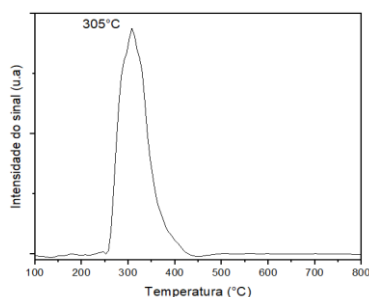


Figura 6 b – Perfil de TPR- H_2 do Co-N/ SiO_2

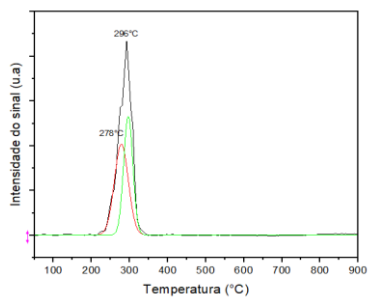
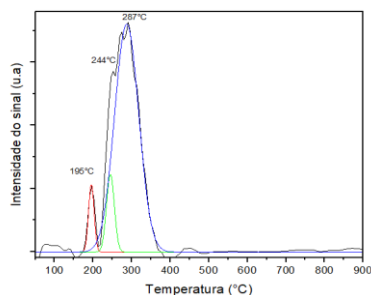


Figura 6 c- Perfil de TPR- H_2 do NiCo-N/ SiO_2



Observa-se no perfil de TPR correspondente ao Ni-N/ SiO_2 um pico de consumo de H_2 com máximo em 305°C, atribuído ao evento de redução expressado na equação 1 [17]: $\text{NiO(s)} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ni}^0(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (equação 1)

Para o Co-N/ SiO_2 observa-se que com a deconvolução pode-se ter dois eventos de consumo de H_2 , que são atribuídos a eventos de redução do Co_3O_4 com diferentes tamanhos e interação com o suporte [18], expressos na equação 2: $\text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Co}^0 + 4\text{H}_2\text{O}$ (equação 2)

Já para o NiCo-N/ SiO_2 , observa-se o pico de consumo de H_2 com máximo em 244°C, atribuído a redução do Co_3O_4 , com máximo em 278°C, atribuído a redução do NiO, e com

máximo em 196°C, atribuído a redução do óxido misto de níquel e cobalto, que de acordo com a literatura reduzem em temperaturas menores que os óxidos de Ni e Co separados [17].

Nas Figuras 7 (a, b e c), tem-se os perfis de TPR- H_2 para os materiais obtidos a partir da etilenodiamina.

Figura 7 a- Perfil de TPR- H_2 do Ni-en/ SiO_2

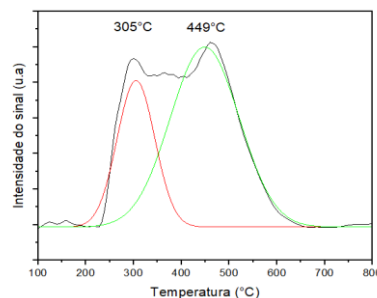


Figura 7 b- Perfil de TPR- H_2 do Co-en/ SiO_2

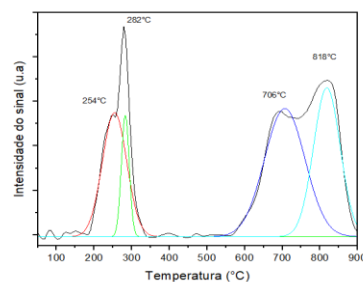
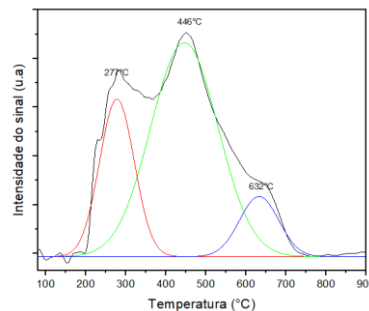


Figura 7 c- Perfil de TPR- H_2 do NiCo-en/ SiO_2



Observa-se que para o Ni-en/ SiO_2 , após a deconvolução, há dois picos de consumo de H_2 . O pico com máximo em 305°C é atribuído a redução de partículas de NiO com fraca interação com o suporte, quando comparada as que são reduzidas a temperatura de 449°C.

Para o Co-en/ SiO_2 , os picos de consumo de H_2 com máximos em 254°C e 282°C são atribuídas à redução do Co_3O_4 , sendo a redução a temperatura menor atribuída ao evento relacionado a partículas maiores e com menor interação com o suporte, e temperatura maior a partículas maiores e com menor interação com o suporte. Acima de 700°C o evento de redução é relacionado com partículas que tenham uma interação bem forte com o suporte, propõe-se que tenha sido formado filossilicatos de cobalto que são reduzidos em 706°C e 818°C [19]

Com relação ao NiCo-en/SiO₂, observa-se picos de consumo de H₂ em: 226°C, 280°C, 445°C e 632°C. São atribuídos a eventos de redução do NiO e Co₃O₄ com diferentes tamanhos e interação com o suporte. Propõe-se que as partículas maiores e com mais fraca interação com o suporte de Co₃O₄ e NiO reduzem a 226°C e 280°C, as partículas menores e com maior interação com o suporte reduzem a 445°C (NiO) e 632°C (Co₃O₄) baseada nas atribuições dos perfis dos monometálicos.

Teste catalítico de Longa duração (20h)

Nas Figuras 8 (a, b, c e d) encontram-se os gráficos de conversão de reagentes comparando-se os materiais obtidos a partir dos nitratos e complexos de etilenodiamina monometálicos e bimetalicos

Figura 8 a – Gráfico de conversão de CH₄ para Ni-N/SiO₂ e Ni-en/SiO₂

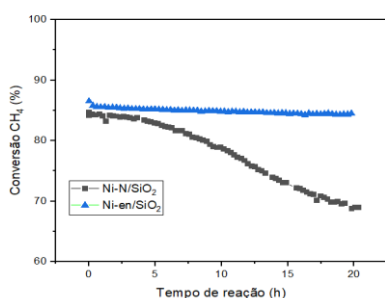


Figura 8 b – Gráfico de conversão de CO₂ para Ni-N/SiO₂ e Ni-en/SiO₂

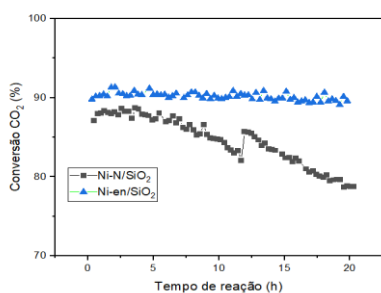


Figura 8 c – Gráfico de conversão de CH₄ para NiCo-N/SiO₂ e NiCo-en/SiO₂

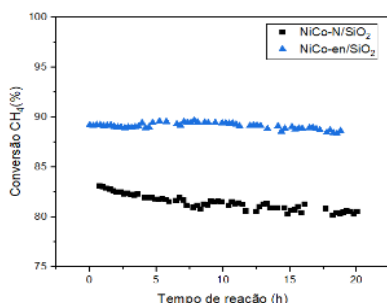
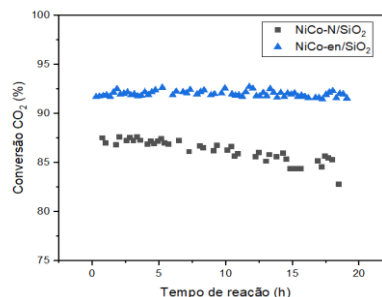


Figura 8 d - Gráfico de conversão de CO₂ para NiCo-N/SiO₂ e NiCo-en/SiO₂



Quando se compara as conversões de CH₄ e CO₂ (reagentes) na presença de Ni-N/SiO₂ e Ni-en/SiO₂, observa-se que as conversões para o Ni-en/SiO₂ (85% de CH₄ e 90% de CO₂) são maiores que o Ni-N/SiO₂ (84% de CH₄ e 88% de CO₂).

Além disso, o Ni-N/SiO₂ apresenta uma queda de conversão nas 20h (84% a 68% CH₄ e 88% a 79% CO₂) fornecendo indícios de desativação. Enquanto o Ni-en/SiO₂ se mantém estável durante as 20h de reação.

Quando se analisa os gráficos dos bimetalicos, percebem-se que tanto o NiCo-en/SiO₂ (85% de CH₄ e 90% de CO₂), quanto o NiCo-N/SiO₂ (83% de CH₄ e 87% de CO₂ nas primeiras horas), apresenta maiores conversões que seus respectivos monometálicos de Ni.

O catalisador NiCo-en/SiO₂ apresentou o melhor desempenho, possivelmente devido à maior dispersão dos metais proporcionada pelos ligantes antes da calcinação e pela adição de cobalto (Co), que forma uma liga com níquel (Ni), aumentando a atividade catalítica e a resistência à formação de coque por meio de efeitos sinérgicos e maior interação com espécies de oxigênio, diminuindo a ocorrência da formação de coque pela decomposição de CH₄[6].

Na figura 9 (a, b c) são encontradas as conversões dos reagentes para os catalisadores apenas de cobalto.

Figura 9 a – Gráfico de conversão do CH₄ para Co-N/SiO₂ e Co-en/SiO₂

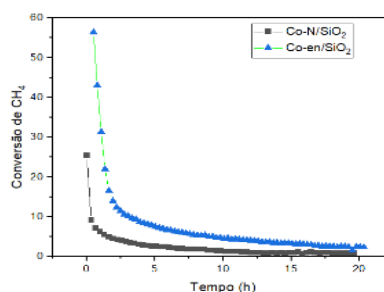
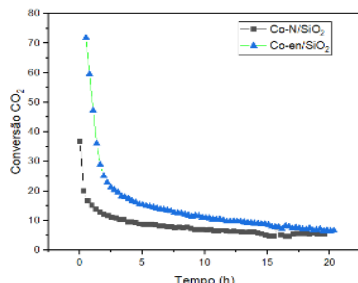


Figura 9b- Gráfico de conversão do CO₂ para Co-N/SiO₂ e Co-en/SiO₂

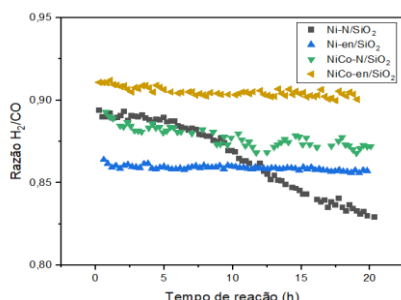


É possível perceber que ambos os catalisadores são desativados em menos de 5h de teste, consistente com descrito na literatura que catalisadores de cobalto tem baixas conversões e tendem a desativar rapidamente frente a RSM[8].

O Co-en/SiO₂, apresenta conversões inicial mais alta que o Co-N/SiO₂, evidenciando que o uso do complexo de etilenodiamina como precursor melhorou a conversão inicial.

Quando se analisa a razão H₂/CO (Figura 10) percebe-se as razões mais próximas da estequiométrica (1) também são atribuídas ao Ni-en/SiO₂ e NiCo-en/SiO₂.

Figura 10 – Gráfico comparativo Razão H₂/CO dos catalisadores estudados



A razão H₂/CO do NiCo-en/SiO₂ (0,91), é a dos 4 materiais testados frente a RSM, a mais próxima da estequiométrica, indicando menor ocorrência de reações paralelas na presença desses materiais.

Caracterização pós-teste - oxidação a temperatura programada (TPO)

Na tabela 2 encontra-se as áreas dos picos correspondentes a formação de CO₂ (maior pico) retirada dos perfis de TPO pós teste de longa duração dos catalisadores testados.

Tabela 2– Tabela com áreas dos picos de CO₂ encontradas nos perfis de TPO dos materiais pós teste de longa duração.

Materiais	Ni-N/SiO ₂	NiCo-N/SiO ₂	Ni-en/SiO ₂	NiCo-en/SiO ₂
Área do pico correspondent e ao maior sinal de CO ₂	1,64x10 ⁻³	2,38x10 ⁻³	4,28x10 ⁻⁴	5,02 x10 ⁻⁴

Ao analisar as áreas correspondentes ao sinal de CO₂, é possível perceber que as relacionadas aos materiais obtidas a partir dos complexos de etilenodiamina são menores. Sabendo-se que o CO₂ é produto da reação do carbono

(coque) com O₂ infere-se que a quantidade de coque formado nos catalisadores obtidos a partir da etilenodiamina são menores.

Esse dado é consistente com os dados dos testes de longa duração, uma vez que os catalisadores dos nitratos apresentam queda da conversão de reagentes ao longo das 20h de reação, que pode acontecer devido ao acúmulo do coque.

Conclusões

A partir dos objetivos delineados neste trabalho e análise dos resultados, foi possível observar que os materiais propostos foram sintetizados, e ao aplicar a RSM, os materiais sintetizados a partir da etilenodiamina, mostraram-se vantajosos obtendo melhores conversões quando comparado com os sintetizados a partir dos nitratos. Foi possível também perceber que adição de Co, formando o material bimetalico da etilenodiamina, cumpriu o que foi proposto de melhorar o desempenho do catalisador e aumentar a resistência à desativação.

Agradecimentos

CAPES, GCP, Labcat, Lamume.

Referências

- Leite, V. P.; Debone, D.; Miraglia, - Revista de Ciências da Saúde, **2020**, 32, 143–153
- Koytsoumpa, E. I.; Bergins, C.; Kakaraas, E.. The Journal of Supercritical Fluids, **2018**, 132, 3–16.
- Purwanto, H.; Akiyama, T. International Journal of Hydrogen Energy. **2006**, 31, 491–495
- Freitas, A. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas. 2012
- Yu, W. et al. 2009. 98. 303–309
- Aziz, M. A.A et al.. Chemical Engineering & Technology. **2020**
- Li, L. et al. Catalysis Communications. **2012**. 26. 72–77.
- GAI, X. et al. Fuel. **2022**. 316. 123337.
- Silva, G., Maciel, G. Trabalho de conclusão de curso. UFRGS. 2023
- Farhadi, S.; Roostaei-Zaniyani, Z. Polyhedron. **2011**. 30. 971–975.
- Malatesta, F. +. Journal of Solution Chemistry, **2002**.
- NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley, 5ª Edição, **1997**.
- ABERKOUKS, A. et al. Journal of Chemistry. **2020**,. 1–11.
- TRUJILLANO, R. et al. **2000**. 130.1055–1060.
- LEAL, B. C. et al. Química Nova. **2011**. 34. 1830–1835.
- SOTILES, A. R. et al. The Electronic Journal of Chemistry. **2019**. 11. 348–354.
- San Jose-Alonso, D.; Illan-Gomez, M. J.; Roman-Martinez, M. C.. International Journal of Hydrogen Energy. **2013**. 38. 2230–2239.
- Joziwak, W. K. et al.. Kinetics and Catalysis. **2004**. 45. 247–255.
- Mochizuki, T. Journal of the Japan Petroleum Institute., **2018**. 61. 332–341