



Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi (Research Article)

Makale Doi: 10.17100/nevbiltek.1067121

Geliş Tarihi:02-02-2022

Kabul Tarihi:18-02-2022



Çam (*Pinus pinea*) Kozalağının Sulardaki Cd²⁺ Metal İyonlarının Giderilmesi Üzerine Etkilerinin İncelenmesi

İsmail TASA ^{1*}, Yavuz SÜRME ²

¹Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Niğde
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1819-6051>

²Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Niğde
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4368-6658>

Öz

Bu çalışmada, sulu ortamda bulunabilen Cd²⁺ metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile uzaklaştırılması için gereken optimum şartlar belirlenmiştir. Katı faz olarak bir biyo-adsorban olan çam kozalağı (*Pinus pinea*) kullanılmıştır. Cd²⁺ metal iyonları içeren analit çözeltilerde, çözelti pH'sının etkisi, denge zamanı, biyo-adsorban miktarı ve yabancı iyonların etkileri incelenerek optimizasyon sağlanmıştır. Optimizasyon basamakları sonucunda ortam pH'sı 5,0 olduğunda, 60 dakika denge zamanı sonrasında, sulu ortamda bulunan Cd²⁺ metal iyonları kantitatif olarak uzaklaştırılmıştır. Kadmiyum derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem gerçek su örneklerinde bulunan kadmiyum iyonlarının uzaklaştırılmasında başarıyla uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyo-adsorban; katı faz ekstraksiyonu; ağır metal; kadmiyum; adsorpsiyon.

Investigation of the Effects of Pine (*Pinus pinea*) Cone on the Removal of Cd²⁺ Metal Ions from Waters

Abstract

In this study, optimum conditions were determined for the removal of Cd²⁺ metal ions that can be found in aqueous media by solid phase extraction method. Pine cone (*Pinus pinea*), a bio-adsorbent, was used as the solid phase. In analyte solutions containing Cd²⁺ metal ions, the effect of solution pH, equilibrium time, bio-adsorbent amount, and effects of foreign ions were examined and optimization was achieved. As a result of the optimization steps, the Cd²⁺ metal ions in the aqueous medium were quantitatively removed when the pH of the environment was 5.0, after 60 minutes of equilibrium time. The concentrations of Cd²⁺ metal ions in the aqueous medium were determined by a flame atomic absorption spectrophotometer. The developed method has been successfully applied in the removal of cadmium ions in real water samples.

Keywords: Bio-adsorbent; solid phase extraction; heavy metal; cadmium; adsorption

* Bu çalışma, yüksek lisans öğrencisi İsmail TASA'nın Yüksek Lisans Tezinden üretilmiştir.

Sorumlu yazar e-mail: ysurme@ohu.edu.tr

1. Giriş

Ağır metaller, nispeten yüksek yoğunluğa sahip olan ve ppb seviyelerinde bile toksik olan bir grup metal ve metaloiddir. Bu metallere örnek olarak kurşun (Pb), civa (Hg), kadmiyum (Cd), bakır (Cu), kobalt (Co), demir (Fe), krom (Cr), nikel (Ni) gibi elementlerdir.

Ağır metaller endüstriyel deşarj, otomobil egzozu ve madencilik gibi hem doğal hem de antropojenik kaynaklarla çevreye salınmaktadır. Organik kirleticilerden farklı olarak, ağır metaller biyolojik olarak parçalanmaz ve canlılarda birikme eğilimindedirler. Ayrıca, çoğunun potansiyel kanserojen olduğu bilinmektedir [1,2].

Kadmiyum metali, günümüzde çeşitli kullanım alanlarıyla ve çevre kirliliğindeki önemli rolü ile gündeme gelmiş oldukça zehirli bir metaldir [3]. Çoğunlukla bakır, çinko ve kurşun gibi bazı metallerin üretiminde alt ürün olarak çevreye kadmiyum metalinin kullanımı giderek artmaktadır [4]. Canlı bir organizma kadmiyuma maruz kaldığında, alınan kadmiyum on yıllar boyunca sistemde kalır. Kadmiyuma uzun süreli maruz kalınması sonucunda, böbrek fonksiyon bozukluğu, obstrüktif akciğer hastalıkları, osteomalazi ve osteoporoz gibi hastalıklara neden olabilmektedir [5]. Kadmiyum metali, çok düşük dozlarda bile zehirli etki gösterebilen bir element olduğundan, sulu ortamda bulunan kadmiyum metal iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılması büyük önem arz etmektedir.

Adsorpsiyon olayı, çözülmüş moleküllerin veya iyonların bir katı maddenin yüzeyine, yani iki boyutlu bir yüzeye fiziksel olarak veya kimyasal olarak bağlanmasıdır. Bu durumda ara yüzeyde biriken madde adsorbat, katı yüzey ise adsorban olarak adlandırılır. Adsorban olarak seçilen maddeler çok gözenekli, yüzey alanı büyük ve yapısında fiziksel ya da kimyasal bağ oluşturabilecek fonksiyonel gruplar barındıran dayanıklı malzemelerden seçilir ve adsorpsiyon olayı çoğunlukla gözenek yüzeylerinde belirli bölgelerde meydana gelir [6].

Adsorbanlar yapay veya doğal maddeler olabilmektedir. Doğal maddeler arasında biyolojik kaynaklı maddelerin adsorban olarak kullanılması oldukça yaygındır. Bu durumun nedenleri; düşük maliyet, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, farklı fonksiyonel grupların varlığı ve yüksek metal iyonu giderimi, olarak sıralanabilir. Biyolojik kökenli adsorbanlar, boyaların, ağır metallerin giderilmesinde, toksik endüstriyel etkenlerin adsorpsiyonunda, gübre ve/veya böcek ilaçlarının ve atmosferik kirleticilerin sulardan uzaklaştırılmasında yaygın uygulamalara sahiptir [7].

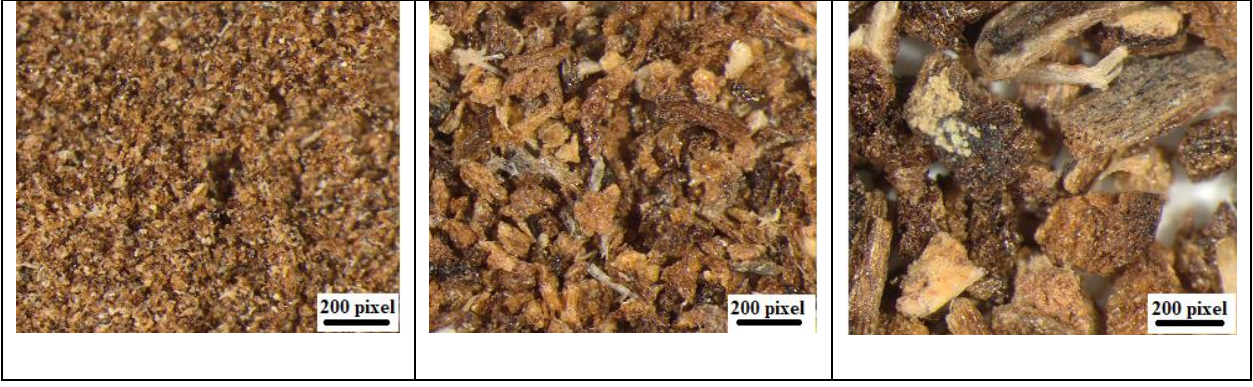
Çam kozalağı, ormanlarda büyük miktarlarda ve atık olarak bulunabilen ve yapısında lignin, selüloz, hemiselüloz, reçine ve tanen bulunan bir orman ürünüdür [8-10].

Bu çalışmada *P. pinea* kozalakları kullanılarak, sulu ortamda bulunan kadmiyum metal iyonlarının uzaklaştırılması, katı faz ekstraksiyonu yöntemi ve alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ölçümleri ile araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Çam kozalaklarının biyo-adsorban haline getirilmesi

Niğde bölgesinde bulunan çam ağaçlarından düşen çam kozalakları toplanarak yıkanmış ve 40 °C'de 48 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Kurutulan kozalaklar öğütme cihazında öğütülmüş ve bir kurutma kâğıdına alınmıştır. Toz hale getirilen çam kozalakları sırasıyla saf su, etil alkol, aseton ve tekrar saf su ile yıkanarak kurutulmuştur ve kurutulan çam kozalağı tozları elek yardımıyla tanecik boyutları 0,5 mm–0,25 mm olacak şekilde ayarlanarak adsorban amaçlı kullanıma hazır hale getirilmiştir. Şekil 1'de çalışmada kullanılan *P. pinea* biyo-adsorban yüzeyinin mikrografı verilmiştir.



Şekil 1. Öğütülüp kullanıma hazır hale getirilen *P. pinea* biyo-adsorban yüzey mikrografları

Şekil 1’de görüldüğü gibi öğütülen biyo-adsorban yüzeyi oldukça pürüzlü ve asimetrik yapıdadır. Bu durum yüzey alanını genişleteceğinden, biyo-adsorban yüzeyine tutunabilecek analit miktarının daha fazla olmasını sağlayacaktır.

Çalışmada analit olarak kullanılan Cd^{2+} iyonlarının kaynağı olarak 1000 ppm’lik Cd^{2+} içeren stok çözeltiler kullanılmıştır. Bu çözelti, 1,5320 g $Cd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck, Germany, % 99,9, 344,42 g/mol) bileşiğinin tartılıp 500 mL’lik balon jode distile su ile seyreltilmesi yoluyla hazırlanmış ve model çözeltiler, bu stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır. Ortam pH’sını ayarlamak için ilgili pH’daki (pH=2 - pH=8) tampon çözeltiler kullanılmıştır. Tampon çözeltiler hazırlanırken pH 2 tamponu için sitrik asit/hidroklorik asit, pH 3–pH 4 aralığındaki tampon çözeltiler için sodyum dihidrojen fosfat/fosforik asit ve pH 5–pH 8 aralığındaki tampon çözeltiler için sodyum dihidrojen fosfat/disodyum hidrojen fosfat eşlenik maddeleri kullanılmıştır.

2.2. Model çözeltiler kullanılarak kadmiyum iyonlarının uzaklaştırılması

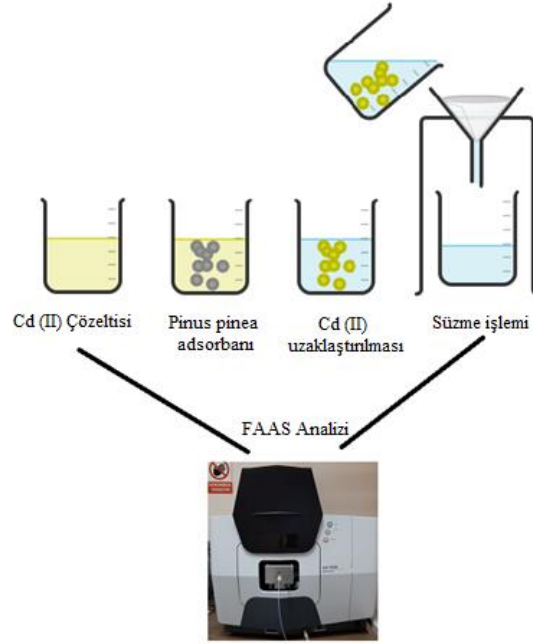
Kadmiyum iyonlarının çam kozalağı tarafından gideriminin araştırılması model çözeltiler üzerinde batch yöntemi ile incelenmiştir. Batch yöntemi; adsorbat ve adsorban belirli bir beher içerisinde belirli bir hızda karıştırılarak, adsorbanın tutabileceği en yüksek analit miktarını tutması ve daha sonra ortamda kalan analitin Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS) ile ölçülmesi yoluyla tutulan miktarın belirlenmesi esasına dayanır. Bu amaçla bir beher içerisine 0.100 g çam kozalağı tozu doldurulmuştur ve 1,0 mg/L derişimde kadmiyum iyonlarını içeren pH’sı 5,0 mL tampon çözeltiyle ayarlanmış 100 mL çözelti, adsorban üzerine eklenmiştir. 60 dakika boyunca karıştırılan çözelti ve adsorban süzme yoluyla birbirinden ayrılmış ve çözeltinin kadmiyum derişimi FAAS ile ölçülerek adsorbanın tutabildiği kadmiyum miktarı Eşitlik 1 yardımıyla belirlenmiştir.

$$E(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

Eşitlik 1

Burada A_0 ve A_t sırasıyla sulu ortamda başlangıçta ve t anında belirlenen Cd^{2+} FAAS absorbans değerleri E (%) ise kullanılan biyo-adsorbanın yüzde ekstraksiyon etkinliğidir.

Yöntemin optimizasyonu, yöntem üzerine, çözelti pH’sının etkisi, denge zamanı ve yabancı iyonların etkileri; her seferinde tek değişken değiştirilerek incelenmiş ve kadmiyum iyonlarının çam kozalağı tarafından sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için en uygun şartlar belirlenmiştir. Yöntemin grafik özeti Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Model çözeltilerdeki kadmiyum iyonlarının biyo-adsorban yüzeyine tutunarak uzaklaştırılmasının şematik gösterimi

2.3. Kullanılan enstrümental cihazlar

Kadmiyum iyonlarının derişimleri, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde yer alan Shimadzu marka AA 7000 (Shimadzu, Japan) model atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Kadmiyum iyonlarının absorpsiyon ölçümleri sırasındaki FAAS çalışma şartları Çizelge 1’de verilmiştir. Kadmiyum çözeltilerinin karıştırılma işlemi Velp marka Arex model manyetik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH ölçümleri için Hanna marka 8521 model cam elektrotlu pH metre kullanılmıştır. *P. pinea* kozalaklarının biyo-adsorban yüzeyinin mikrografları Olympus marka SZX7 model stereo mikroskop ve görüntüleme sistemleri kullanılarak elde edilmiştir.

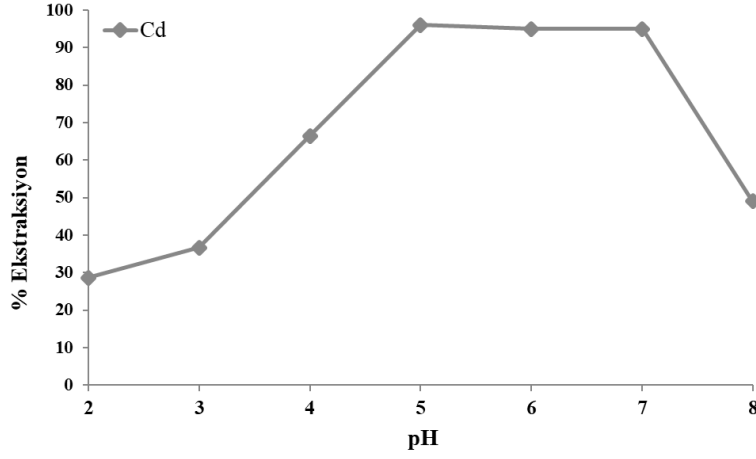
Tablo 1. Cd²⁺ absorpsiyon ölçümü için kullanılan FAAS cihazı çalışma koşulları

Lamba Akımı	8 mA	Yakıcı yüksekliği	7 mm
Dalgaboyu	228,8 nm	Yakıcı açısı	0 °
Slit genişliği	0,7 nm	Yanıcı gaz ve akış hızı	Asetilen/1,8 L dak ⁻¹
Işın modu	BCG-D ₂	Yakıcı gaz	Hava

3. Bulgular

3.1. Cd²⁺ iyonlarının geri kazanımına çözelti pH’sının etkisi

Kadmiyum iyonlarının doğal bir adsorban olan *P. pinea* kozalakları kullanılarak giderilmesi yöntemi üzerinde çözelti pH’sının etkisini incelemek için yapılan denemelerde 5 mL tampon çözelti kullanılarak pH 2 ile pH 8 arasındaki sabit çözelti pH’larında yöntem uygulanmıştır ve elde edilen sonuçlar Şekil 3’te verilmiştir.

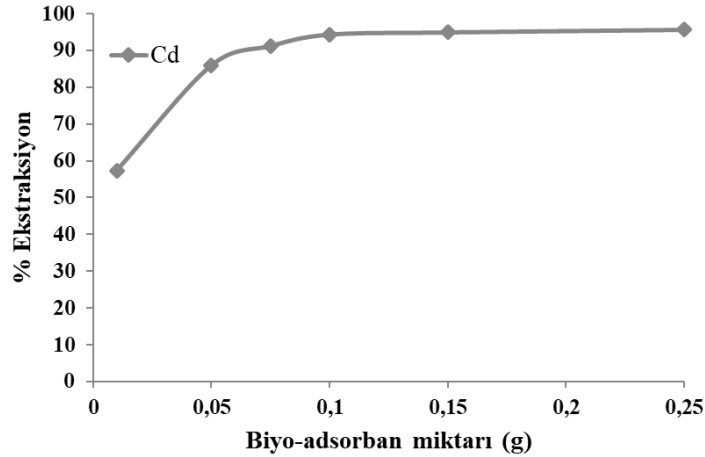


Şekil 3. Çözelti pH'sının kadmiyum iyonlarının uzaklaştırılmasına etkisi (Cd^{2+} : 1 ppm, adsorban: 0.100 g, denge: 60 dakika)

Şekil 3'te verilen sonuçlarda görüldüğü gibi model çözeltilerde bulunan kadmiyum iyonlarının giderilme değerlerine göre kadmiyum iyonları, çözelti pH'sı pH=5, pH=6 ve pH=7 olduğunda kantitatif (%95'in üzerinde) olarak ortamdan uzaklaştırılabilmektedir. Sonraki deneyler, hafif asidik pH'larda iyonların çözünmesi daha kolay olacağından, pH 5'te gerçekleştirilmiştir.

3.2. Cd^{2+} iyonlarının *P. pinea* kozalağı üzerinde alıkonmasında biyo-adsorban miktarının etkisi

Kadmiyum iyonlarının uzaklaştırılmasına *P. pinea* kütesinin etkisini incelemek amacıyla 0,010 -0,250 g aralığında adsorban kullanılarak yapılan denemelerde elde edilen sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir.

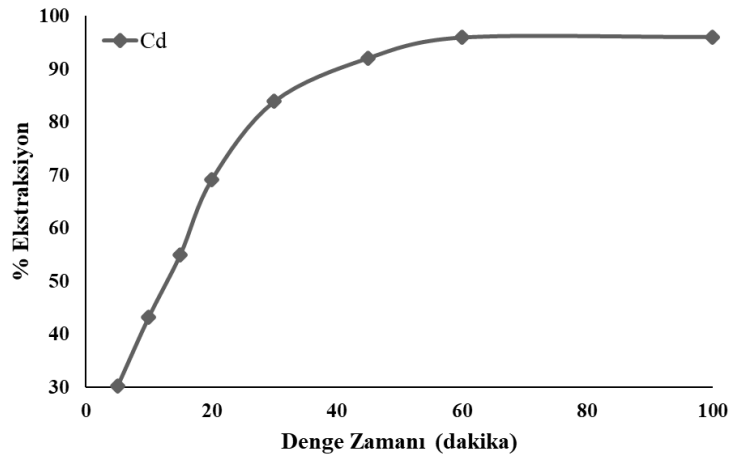


Şekil 4. Kadmiyum iyonlarının uzaklaştırılmasına çam kozalağı kütesinin etkisi (pH:5, Cd^{2+} : 1 ppm, denge: 60 dakika)

Şekil 4'te görüldüğü gibi, 1 ppm derişimde kadmiyum iyonu içeren model çözeltilerde bulunan kadmiyum iyonlarını ortamdan uzaklaştırmak için 0,10 g biyo-adsorban yeterli olmuştur. Bu değer in daha üzerindeki kütlelerde yapılan denemelerde ise herhangi bir azalma gözlemlenmemiştir. Bu nedenle, 0,10 g *P. pinea* kozalağı optimum değer olarak kabul edilmiştir.

3.3. Denge zamanının Cd^{2+} iyonlarının *Pinus pinea* ile uzaklaştırılmasına etkisi

Kadmiyum iyonlarının *P. pinea* biyo-adsorbani kullanılarak giderilmesi yöntemi üzerinde, biyo-adsorban ve analit (Cd^{2+}) temas süresinin (denge zamanı) etkisini incelemek amacıyla; pH 5'te, 1 ppm kadmiyum iyonları varlığında, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 ve 100 dakika temas sürelerinde kadmiyum iyonlarının giderimi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Cd²⁺ iyonlarının *Pinus pinea* üzerinde alıkonmasında denge zamanının etkisi (pH:5, adsorban: 0.100 g, Cd²⁺: 1 ppm)

Şekil 5'te verilen sonuçlar, 5-45 dakika denge zamanında kadmiyum giderimi değerlerinin %45-%89 aralığındayken; 60 dakika ve üzeri denge zamanı değerlerinde kadmiyum giderme değerleri kantitatif olarak gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Sonuç olarak 60 dakika denge zamanı optimum değer olarak belirlenmiştir.

3.4. Cd (II) İyonlarının *P. pinea* kozalağı ile Giderilmesine Yabancı İyonların Etkisi

Doğal ve atık sularda bulunabilmesi olası bazı temel anyon ve katyonlar ile yöntemi etkileyebilecek bazı metal iyonlarının, yöntem üzerine etkisini incelemek amacıyla; pH 5'te, çeşitli derişimlerde yabancı iyonlar model çözeltiler içerisinde eklenmiş ve geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Bazı yabancı iyonların Cd²⁺ iyonlarının *P. pinea* ile giderilmesine etkisi

Yabancı İyon	Eklenen tür	Derişim (ppm)	% Ekstraksiyon
			Cd ²⁺
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	20	98±4
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	20	96±3
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ .5H ₂ O	20	95±3
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃ .3H ₂ O	20	95±1
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	20	93±3
Na ⁺	NaNO ₃	1000	97±1
K ⁺	KNO ₃	100	95±1
Ca ²⁺	CaCl ₂	100	95±2
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	50	101±5
Cl ⁻	NaCl	100	92±2
NO ₂ ⁻	NaNO ₂	100	96±2
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	1000	97±3
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	100	92±4

Tablo 2'de görüldüğü gibi, sulu ortamda bulunabilecek bazı temel anyon ve katyonların, kadmiyum iyonlarının bulunduğu çözeltilere bilinen derişimlerde eklenmesi sonucunda, kadmiyum iyonlarının sulu ortamdan giderilmesi üzerine oldukça sınırlı etkileri olmuştur. Bu sonuçlar; gerçek su örneklerinde bulunabilecek kadmiyum iyonlarının *P. pinea* biyo-adsorbantı kullanılarak uzaklaştırılabileceğinin bir kanıtı olarak ileri sürülebilir.

3.5. Geliştirilen yöntemle gerçek örneklerde bulunan Cd²⁺ iyonlarının giderilmesi

Geliştirilen ve optimizasyon basamakları sonucunda en uygun değerleri belirlenen yöntemin, fabrika atık suyu ve doğal su örneklerinde bulunabilecek olan kadmiyum iyonlarını giderebilme kapasitesini belirlemek amacıyla, ilgili su numunelerinden 50'şer mL alınarak üzerlerine 2,5 ve 5,0 mikrogram Cd²⁺ içeren metal çözeltileri ilave edilmiş ve optimize edilen yöntem uygulanarak elde edilen sonuçlar Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. Gerçek su örneklerine analit ilavesi yapılarak ortamda bulunan Cd²⁺ iyonlarının giderilmesi

Fabrika Atık Suyu (50 mL)	Eklenen Cd ²⁺ (µg)	Uzaklaştırılan Cd (II) (%)
	2,5	%99 ± 2
	5,0	% 96 ± 4
Doğal Su Numunesi (50 mL)	Eklenen Cd ²⁺ (µg)	Uzaklaştırılan Cd (II) (%)
	2,5	%100 ± 3
	5,0	% 98 ± 3

Tablo 3’de verilen sonuçlar net bir şekilde göstermektedir ki geliştirilen ve optimize edilen yöntemle gerçek örneklerde bulunabilecek Cd²⁺ iyonları hızlı ve etkili biçimde giderilebilmektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

Optimizasyon deneyleri sonucunda gerçek örneklerde bulunabilecek Cd²⁺ iyonları hızlı ve etkili biçimde giderilmiştir. Yapılan optimizasyon deneylerinde kadmiyum metalinin sulu ortamdan giderilmesi için en uygun şartlar belirlenmiştir. Ağır metallerin etkileri hesaba katıldığında, hem sulu ortamdaki yaşam hem de insan sağlığı bakımından, kadmiyum ağır metal iyonlarının sulu ortamlardan giderilmeleri büyük bir önem arz etmektedir.

Geliştirilen yöntem, sulu ortamda bulunan kadmiyum metal iyonlarını gerçek örneklerde % 100’e kadar uzaklaştırabilmiştir. Optimize edilen yöntem; basit ve duyarlı olmasının yanında, maliyeti pahalı adsorbanlarla kıyaslandığında atık bir madde olarak kabul edilen *P. pinea* kozalağının bir biyo-adsorban olarak kullanılması yönünden, hem yenilikçi hem de maliyeti düşük bir yöntem olarak kabul edilebilir.

5. Teşekkür ve katkı beyanı

Yazarlar, yüzey mikrograf ölçümlerinde laboratuvarlarını kullanmamıza izin veren Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Öğretim Üyeleri Prof. Dr. Osman SEYYAR ve Prof. Dr. Tuncay TÜRKES’e teşekkür eder. İ.T. yüksek lisans öğrencisi, biosorbentlerin toplanması, adsorpsiyon çalışmalarının yürütülmesi sonuçların tartışılması ve makale yazımı. Y.S. metodolojinin geliştirilmesi, adsorpsiyon çalışmalarının yürütülmesi sonuçların tartışılması ve makale yazımı.

6. Kaynaklar

- [1]. Yadav M., Gupta R., Sharma R.K., “Green and sustainable pathways for wastewater purification” *Advances in Water Purification Techniques* 14, 355-383, 2019
- [2]. Burakov A.E., Galunin E.V., Burakova I.V., Kucherova A.E., Agarwal S., Tkachev A.G., Gupta V.K., “Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review” *Ecotoxicology and Environmental Safety* 148, 702-712, 2018
- [3]. Okcu M., Tozlu E., Kumlay A.M., Pehlivan M., “Ağır metallerin bitkiler üzerine etkileri” *Alınları Zirai Bilimler Dergisi* 17, 14-26, 2009
- [4]. Kayhan F. E., “Su ürünlerinde kadmiyumun biyobirikimi ve toksisitesi” *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi* 23, 1-2, 215-220, 2006
- [5]. Hajiaghababaei L., Badiei A., Ganjali M. R., Heydari S., Khaniani Y., Ziarani G.M., “Highly efficient removal and preconcentration of lead and cadmium cations from water and wastewater samples using ethylenediamine functionalized SBA-15” *Desalination* 266, 182–187, 2011
- [6]. Mathew B.B., Jaishankar M., Biju V.G., Beeregowda K.N., “Role of bioadsorbents in reducing toxic metals” *Journal of Toxicology* 1-13, 2016

- [7]. Singh S. , Kumar V. , Datta S. , Dhanjal D.S. , Sharma K. , Samuel J. & Singh J., “Current advancement and future prospect of biosorbents for bioremediation” *Science of the Total Environment*, 709, 135895-135919, 2020
- [8]. Tanyıldızı M.Ş., Uygut M.A., “Çam kozalağıyla bazik mavi 3 adsorpsiyonu” *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 28 (2), 169-174, 2016
- [9]. Schwantes D., Gonçalves Jr A.C., Campagnolo., M.A., Tarley C.R.T., Dragunski D.C., Varennes A., Silva A.K.S., Junior E.C., “Chemical modifications on pinus bark for adsorption of toxic metals” *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 1271–1278, 2018
- [10]. Angelis M., Romagnoli M., Vek V., Poljanšek I., Oven P., Thaler N., Lesar B., Kržišnik D., Humar M., “Chemical composition and resistance of Italian stone pine (*Pinus pinea* L.) wood against fungal decay and wetting” *Industrial Crops & Products* 117, 187–196, 2018