

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**BOR NİTRÜR İNCE FİLMLE CAM MALZEMELERİN UV KORUYUCU
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ: ZEYTİNYAĞI ÖRNEĞİ**

DOKTORA TEZİ

DUYGU KURU

TEZ DANIŞMANI

DOÇ. DR. ALEV AKPINAR BORAZAN

İKİNCİ TEZ DANIŞMANI

PROF. DR. NURAN AY

BİLECİK, 2021

10404313

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**BOR NİTRÜR İNCE FİLMLE CAM MALZEMELERİN UV KORUYUCU
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ: ZEYTİNYAĞI ÖRNEĞİ**

DOKTORA TEZİ

DUYGU KURU

TEZ DANIŞMANI

DOÇ. DR. ALEV AKPINAR BORAZAN

İKİNCİ TEZ DANIŞMANI

PROF. DR. NURAN AY

BİLECİK, 2021

10404313

BEYAN

Bor Nitrür İnce Filmle Cam Malzemelerin UV Koruyucu Özelliklerinin Geliştirilmesi: Zeytinyağı Örneği adlı doktora tezimin hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel ahlak kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Bu çalışmamın, Bilimsel Araştırmalar Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte beyan edilmelidir.			
DESTEK ALINMIŞTIR	<input checked="" type="checkbox"/>	DESTEK ALINMAMIŞTIR	<input type="checkbox"/>
Destek alındı ise;			
Destekleyen Kurum: Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)	<input checked="" type="checkbox"/>	2017-01.BŞEÜ.03-07	
2- TÜBİTAK	<input type="checkbox"/>		
Diğer;			

Öğrenci Adı Soyadı

.....

Tarih

.....

İmza

.....

ÖN SÖZ

Hem tez çalışmalarım sırasında hem akademik çalışmalarım sırasında büyük emeği olan, beni her zaman bir adım ileriye taşıyan, doktora hayatım boyunca benden yardımlarını esirgemeyen ve kendisiyle çalışmaktan onur duyduğum danışman hocam Doç. Dr. Alev AKPINAR BORAZAN'a; doktora çalışmalarım sırasında deneyimlerini ve tecrübelerini her daim benimle paylaşan, konusundaki tecrübesine ve bilgisine saygı duyduğum eş danışman hocam Prof. Dr. Nuran AY'a; tez izleme komitelerinde çalışmalarım ile ilgili fikirlerini ve görüşlerini benimle paylaşarak tezimin ortaya çıkmasında büyük emeği olan hocalarım Prof. Dr. Nezihe AYAS ve Doç. Dr. Miraç ALAF'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi'ndeki doktora çalışmalarım sırasında değerli yardımlarını ve katkılarını benimle paylaşan hocam Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ'e; çalışmalarım sırasında bana her zaman destek olan çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmamın analizlerinin büyük bir çoğunluğunu yapmama olanak sağlayan Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi çalışanlarına teşekkür ederim.

Doktora tezimi 2017-01.BŞEÜ.03-07 numaralı araştırma projesi ile destekleyen Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım sırasında manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve öğrencilik hayatım boyunca her daim yanımda olan annem Neriman GÖKDAI ve babam Mehmet GÖKDAI'ye, benimle aynı yolda ilerleyen ve yaşadığım zorluklarda beni sürekli motive eden kardeşlerim Zeliha ERTEKİN ve Arzu GÖKDAI'ye, hayatıma girmesiyle desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, beni sürekli motive eden ve sonsuz özveri gösteren sevgili eşim Cihan KURU'ya ve biricik Alp oğlanıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenci Adı ve Soyadı

Duygu Kuru

Tarih

ÖZET

BOR NİTRÜR İNCE FİLMLE CAM MALZEMELERİN UV KORUYUCU ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ: ZEYTİNYAĞI ÖRNEĞİ

Bu tez çalışmasının amacı uygulanması pratik olan ve ekonomik bir yöntemle bor nitrür nanotabaka (BNNSs) ince filminin elde edilmesi ve cam gıda ambalajı üzerinde kaplama olarak bazı mekanik, fiziksel ve optik özelliklerin belirlenmesidir. Tez çalışmasında bor nitrür nanotabakalar sıvı pul pul dökülme yöntemi ile farklı sonikasyon sürelerinde (2, 4, 6 saat) üretilmiştir. İnce film kaplamalar lam ve cam deney tüpleri üzerine bor nitrür nanotabaka süspansiyona daldırarak kaplama metodu ile kaplanmıştır. Kaplanan cam deney tüpleri içerisine sızma ve riviera zeytinyağı örnekleri koyularak belirli süreler (75, 170, 360 ve 720 saat) ultraviyole (UV) ışına maruz bırakılmıştır. Elde edilen BNNS'lerin yapısal karakterizasyonu Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) analizleri ile değerlendirilmiştir. 1-30 nm arasında kalınlığa ve 200-500 nm arasında bazal boyutlara sahip BNNS'ler elde edilmiştir. BNNS'lerin eksfoliasyon sonrası verimleri UV- Görünür Bölge spektrofotometresi ile belirlenmiştir. En yüksek verim 6 saat sonikasyon süresi sonrasında %6,78 olarak hesaplanmıştır. İnce filmlerin fiziksel karakterizasyonu SEM ve optik mikroskop analizi ile değerlendirilirken film üzerindeki fonksiyonel grupların varlığı Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR) ve Raman spektroskopisi analizleri ile belirlenmiştir. FT-IR ve Raman analizleri BNNS'lerin oluşumunu kanıtlamıştır. İnce filmlerin optik geçirgenliği UV- Görünür Bölge Spektrofotometresi kullanılarak tespit edilmiştir. Kaplama kalınlığı ve UV bozunma süresi arttıkça ince filmlerin optik geçirgenliğinde azalma meydana gelmiştir. UV bozunmasından önce ve sonra kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki zeytinyağı örneklerine FT-IR, özgül absorban, renk analizi, toplam fenol miktarı, antioksidan aktivite tayini, serbest yağ asit analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler neticesinde BNNSs ile kaplanmış cam şişeler içerisindeki zeytinyağı örneklerinin kaplama yapılmamış cam içerisindeki örneklere göre uzun süreli UV ışınması altında daha uzun sürede bozunduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bor nitrür nanotabaka; ince film; UV koruyucu kaplama; toplam fenol ve antioksidan kapasite; serbest yağ asitleri

ABSTRACT

ENHANCED UV PROTECTIVE BEHAVIOR OF GLASS MATERIALS BY BORON NITRIDE THIN FILM COATINGS: CASE STUDY AS OLIVE OIL

The aim of this thesis is to obtain boron nitride nanosheets (BNNSs) thin films with an economical method and to determine some mechanical, physical and optical properties of the glass food packaging. In the thesis, boron nitride nanosheets were produced by liquid exfoliation method at different sonication times (2, 4, 6 hours). Thin film coatings were produced by using a dip-coating method by using boron nitride nanosheet suspension on slide and glass test tubes. The coated glass test tubes were separated into ultraviolet (UV) light by means of extra virgin and riviera olive oil samples (75, 170, 360 and 720 hours). The structural characterization of the obtained BNNSs was evaluated by Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning Electron Microscope (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) analyses. BNNSs with thicknesses of 1-30 nm and lateral dimensions of 200-500 nm were obtained. The exfoliation efficiencies of BNNSs were determined by UV-Visible Spectrophotometer. The highest yield was calculated as 6.78% after 6 hours sonication time. Physical characterization of thin films was evaluated by SEM and optical microscopy analysis. The presence of functional groups on film was determined by Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR) and Raman spectroscopy analysis. FT-IR and Raman analyses proved the formation of BNNSs. The optical transmittance of thin films was determined using UV-Visible Spectrophotometer. Optical transmittance of thin films decreased as coating thickness and UV degradation time increased. After UV degradation, FT-IR analysis, specific absorbance coefficient analysis, color analysis, total phenol content, antioxidant removal activities and free fatty acid content were carried out for olive oil samples in coated and non-coated glass bottles. As a result of the analyzes, it was determined that under long-term UV radiation olive oil samples in glass bottles coated with BNNSs were degraded in longer time according to the samples in uncoated glass.

Key Words: Boron nitride nanosheets; thin film; UV protective coating; total phenol and antioxidant capacity; free fatty acids

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖN SÖZ.....	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x
GRAFİKLER LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. 2 Boyutlu Malzemeler	4
2.2. Bor Nitür Nanotabakalar (BNNSs).....	4
2.3. BNNSs Üretim Yöntemleri	6
2.4. BNNSs Uygulama Alanları	8
2.5. İnce Film Üretim Yöntemleri	10
2.6. Cam Yüzeylerin Temizlenmesi ve İyileştirilmesi.....	16
2.7. UV Işıması ve UV Koruyucu Malzemeler	18
2.8. Zeytinyağı Depolaması ile İlgili Genel Bilgiler	19
2.9. Literatür Araştırmaları	22
2.9.1. BNNSs üretimi ile ilgili yapılmış çalışmalar	22
2.9.2. BNNS'lerin UV koruyuculuğu ile ilgili yapılmış çalışmalar	27
2.9.3. Bor nitür ince film üretimi ile ilgili yapılmış çalışmalar	28
2.9.4. Yüzey iyileştirmesi ile ilgili yapılmış çalışmalar	30

2.9.5. Zeytinyağı depolaması ile ilgili yapılmış çalışmalar	33
3. MALZEMELER VE YÖNTEM	37
3.1. Kullanılan Malzemeler	37
3.2. BNNSs Üretimi.....	37
3.3. Yüzey İyileştirme Deneyleri.....	38
3.4. İnce Film Oluşumu	39
3.5. UV Bozunma Testleri	41
3.6. Karakterizasyon	44
3.6.1. BNNSs'lerin TEM analizi	44
3.6.2. BNNSs'lerin SEM analizi	45
3.6.3. BNNSs'lerin AFM analizi	45
3.6.4. BNNSs'lerin verim analizi.....	45
3.6.5. İnce filmlerin ve zeytinyağı örneklerinin FT-IR analizi.....	45
3.6.6. İnce filmlerin Raman analizi	46
3.6.7. İnce filmlerin optik geçirgenlik analizi	46
3.6.8. İnce filmlerin optik mikroskop analizi.....	46
3.6.9. İnce filmlerin mekanik analizi	47
3.6.10. Zeytinyağı örneklerinin toplam fenol miktarının (TPC) belirlenmesi	47
3.6.11. Zeytinyağı örneklerinin antioksidan giderim aktivitelerinin belirlenmesi.....	50
3.6.12. Zeytinyağı örneklerinin özgül absorbans (K232, K270) değerlerinin belirlenmesi.....	52
3.6.13. Zeytinyağı örneklerinin renk analizi.....	53
3.6.14. Zeytinyağı örneklerinde serbest yağ asit analizi.....	55
3.6.15. İstatistiksel analiz.....	55

4. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER	57
4.1. Sonuç.....	57
4.1.1. BNNSs Üretimi.....	57
4.1.1.1 BNNSs'lerin SEM analiz sonuçları.....	58
4.1.1.2. BNNSs'lerin TEM analiz sonuçları	59
4.1.1.3. BNNSs'lerin AFM analiz sonuçları	60
4.1.1.4. BNNSs'lerin verim analiz sonuçları.....	66
4.1.2. Yüzey İyileştirme Deneyleri.....	67
4.1.2.1. İnce filmlerin SEM analiz sonuçları	67
4.1.2.2. İnce filmlerin FT-IR analiz sonuçları	70
4.1.3. İnce Film Oluşumu	73
4.1.3.1. İnce filmlerin SEM analiz sonuçları	73
4.1.3.2. İnce filmlerin Raman analizi sonuçları	78
4.1.3.3. İnce filmlerin FT-IR analiz sonuçları	79
4.1.3.4. İnce filmlerin optik geçirgenlik sonuçları	84
4.1.3.5. İnce filmlerin optik mikroskop görüntüleri	94
4.1.3.6. İnce filmlerin mekanik analiz sonuçları	95
4.1.4. UV Bozunma Testleri	100
4.1.4.1. Zeytinyağı örneklerinin FT-IR analizi sonuçları.....	100
4.1.4.2. Zeytinyağı örneklerinin toplam fenol miktarı	109
4.1.4.3. Zeytinyağı örneklerinin antioksidan giderim aktiviteleri.....	112
4.1.4.4. Zeytinyağı örneklerinin özgül absorbans (K232 ve K270) değerleri.....	114
4.1.4.5. Zeytinyağı örneklerinin renk analiz sonuçları	118
4.1.4.6. Zeytinyağı örneklerinin serbest yağ asit miktarları.....	123

4.2. Tartışma	127
4.3. Genel Sonuçlar ve Öneriler	148
KAYNAKÇA	154



TABLolar LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Ultraviyole ışık dalga boyları.....	18
Tablo 2.2. Zeytinyağındaki kimyasal bileşenlerin yağın raf ömrü üzerindeki etkisi .	20
Tablo 3.1. Yüzey iyileştirmesi deney koşulları	39
Tablo 3.2. BNNSs ince filmlerine ait deneysel çalışma koşulları.....	41
Tablo 3.3. BNNSs ince filmlerin UV ışınına maruz kalma koşulları.....	42
Tablo 3.4. BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağı örneklerinin UV ışınına maruz kalma koşulları	43
Tablo 3.5. BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağı örneklerinin UV ışınına maruz kalma koşulları	44
Tablo 4.1. Farklı sonikasyon sürelerinde sentezlenmiş bor nitrürlere ait absorban ve konsantrasyon değerleri.....	67
Tablo 4.2. UV öncesi farklı daldırma sayılarına ait BNNSs kaplamaların optik geçirgenlik sonuçları	86
Tablo 4.3. 15 saat UV bozunması sonrasında farklı daldırma sayılarındaki ince filmlerin % geçirgenlikleri	88
Tablo 4.4. 25 saat UV bozunması sonrasında farklı daldırma sayılarındaki ince filmlerin % geçirgenlikleri	90
Tablo 4.5. 75 saat UV bozunması sonrasında farklı daldırma sayılarındaki ince filmlerin % geçirgenlikleri	91
Tablo 4.6. 120 saat UV bozunması sonrasında farklı daldırma sayılarındaki ince filmlerin % geçirgenlikleri	92
Tablo 4.7. 170 saat UV bozunması sonrasında farklı daldırma sayılarındaki ince filmlerin % geçirgenlikleri	93

Tablo 4.8. Işınlama sürelerinde sürekli değişkenler için \pm standart hatalar ve aralarındaki karşılaştırmalar..... 126



ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. 1 ve 2 katmanlı bor nitür nanotabakaları	6
Şekil 2.2. BN nanotüplerin açılarak bor nitür nano şerite dönüşmesi	7
Şekil 2.3. Eksfoliasyon (pullandırma) yönteminin şematik gösterimi	8
Şekil 2.4. CVD yöntemi ile ince film üretimi	11
Şekil 2.5. PLD yöntemine ait şematik gösterim	12
Şekil 2.6. Magnetron püskürtme ile ince film üretimi.....	13
Şekil 2.7. Döndürerek kaplama yöntemi ile film üretimi	13
Şekil 2.8. Daldırarak kaplama aşamaları.....	14
Şekil 2.9. Daldırarak kaplama işlemi sırasında akış düzenlerinin detayı; U_0 çekme hızı, S durgunluk noktası, δ sınır tabakası ve h_0 substrat üzerindeki sürüklenen akışkan filmin kalınlığı.....	14
Şekil 2.10. Elektromanyetik spektrum.....	18
Şekil 3.1. Bor nitür nanotabaka (BNNSs) sentezi	38
Şekil 3.2. Bor nitür nanotabaka ince film oluşumu	39
Şekil 3.3. Deneilerde kullanılan daldırarak kaplama ünitesi	40
Şekil 3.4. Cam deney tüplerinin daldırarak kaplanması	41
Şekil 3.5. UV bozundurma ünitesi.....	43
Şekil 3.6. Zeytinyağı ekstraktları	49
Şekil 3.7. Toplam fenol analizi için hazırlanan zeytinyağı ekstraktları	49
Şekil 3.8. Toplam fenol analizi için hazırlanan kalibrasyon çözeltileri.....	50
Şekil 3.9. DPPH radikali.....	51
Şekil 3.10. DPPH analizi için hazırlanan zeytinyağı ekstraktları.....	52
Şekil 3.11. L *, a *, b * kromatik bileşenlerinin koordinatları	54

Şekil 3.12.	Renk ölçüm cihazı	54
Şekil 4.1.	Mikron boyutundaki hekzagonal bor nitüre ait farklı büyütme SEM görüntüleri a)5.00X, b) 15.00X, c)20.00X, d)50.00X.....	57
Şekil 4.2.	SEM görüntüleri a) mikro h-BN, b) 2IU6S6	58
Şekil 4.3.	Farklı sonikasyon sürelerinde hazırlanan nanotabakalara ait SEM görüntüleri a1, a2)2IU2S6, b1, b2)2IU4S6, c1, c2)2IU6S6.....	59
Şekil 4.4.	BNNSs'lerin TEM görüntüleri ve EDX analizi	60
Şekil 4.5.	Yüzey üzerinden alınan orta kalınlıktaki nanotabakaların kalınlık ve bazal boyut dağılımı.....	61
Şekil 4.6.	Yüzey üzerinden alınan ince nanotabakaların kalınlık ve bazal boyut dağılımı.....	62
Şekil 4.7.	Yüzey üzerinden alınan kalın nanotabakaların kalınlık ve bazal boyut dağılımı.....	63
Şekil 4.8.	Bor nitür nanotabakaların 3 boyutlu yüzey görüntüsü	64
Şekil 4.9.	5 kez daldırılarak kaplanan BNNSs ince filminin AFM görüntüsü	64
Şekil 4.10.	20 kez daldırılarak kaplanan BNNSs ince filminin AFM görüntüsü.....	65
Şekil 4.11.	50 kez daldırılarak kaplanan BNNSs ince filminin AFM görüntüsü	65
Şekil 4.12.	Farklı santrifüj hızlarında ve büyütme oranlarında bor nitür nanotabakaların SEM görüntüleri a) 3200 rpm, 1.00X b) 3200 rpm, 100.00X c) 4000 rpm, 250X d) 4000 rpm, 80.00X	68
Şekil 4.13.	Farklı piranha bekletme sürelerinde kaplanmış yüzeylerin SEM görüntüleri a, b) BNP10, c, d) BNP20, e, f) BNP30	69
Şekil 4.14.	Piranha çözeltisinde 30 dakika bekletilip farklı silan oranları kullanılarak kaplanmış yüzeylerin SEM görüntüleri a, b) %10, b, c) %20, d, e) %30 ...	70
Şekil 4.15.	Kaplama yapılmayan cama ait farklı büyütme SEM görüntüleri	

a)2.00X, b)5.00X	73
Şekil 4.16. 5 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri a)2.00X, b)5.00X, c)20.00X, d)50.00X	74
Şekil 4.17. 10 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri a)2.00X, b)5.00X, c)20.00X, d)50.00X	75
Şekil 4.18. 20 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri a)2.00X, b)5.00X, c)20.00X, d)50.00X	76
Şekil 4.19. 30 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri a)2.00X, b)5.00X, c)20.00X, d)50.00X	76
Şekil 4.20. 50 kez daldırılarak oluşturulmuş BNNSs ince filminin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri a)2.00X, b)5.00X, c)20.00X, d)50.00X.....	77
Şekil 4.21. BNNSs ince filmlerinin SEM görüntüleri a) kaplanmamış cam b) UV ışınımından önce c) 15 saat, d) 25 saat, e) 50 saat, f) 75 saat, g) 120 saat, h) 170 saat	77
Şekil 4.22. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez daldırılarak oluşturulan filmin geçirgenliğindeki % azalmanın belirlenebilmesi için oluşturulan model eşitliği.....	94
Şekil 4.23. Farklı daldırma sayılarında elde edilen ince filmlere ait optik mikroskop görüntüleri a)53, b)103, c)203, d)303, e)503	95
Şekil 4.24. Farklı daldırma hızlarında 5 kez daldırma sayısında elde edilen ince filmlere ait optik mikroskop görüntüleri a) 51, b)52, c)53, d)55	95
Şekil 4.25. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının renk görselleri.....	123

GRAFİKLER LİSTESİ

Grafik 4.1. Bor nitrür-IPA çözeltisi kalibrasyon eğrisi	66
Grafik 4.2. Kaplanmamış cam numunesine ait IR spektrumu	71
Grafik 4.3. Yüzey iyileştirme sonucu elde edilen ince filmlerin IR spektrumu a) BNP10 b) BNP20 c) BNP30.....	72
Grafik 4.4. Yüzey iyileştirme sonucu elde edilen ince filmlerin IR spektrumu a) BNP30S10 b) BNP30S20 ve c) BNP30S30	72
Grafik 4.5. Bor nitrür tozunun Raman spektrumu	78
Grafik 4.6. Farklı daldırma sayılarında hazırlanan BNNSs ince filmlerine ait Raman spektrumları	79
Grafik 4.7. h-BN'e ait IR spektrumu	80
Grafik 4.8. Hazırlanan BNNSs daldırma çözeltisi IR spektrumu.....	81
Grafik 4.9. Farklı daldırma sayılarında elde edilen BNNSs ince filmlerin IR spektrumu	82
Grafik 4.10. Farklı daldırma hızlarında elde edilen BNNSs ince filmlerin IR spektrumu.....	82
Grafik 4.11. 50 kez daldırılarak kaplanan BNNSs ince filmlerin farklı sürelerde UV bozunmasından sonra IR spektrumları	84
Grafik 4.12. Tauc eğrisi ve BNNSs daldırma süspansiyonunun optik geçirgenliği	85
Grafik 4.13. Farklı daldırma sayılarında kaplanan BNNSs ince filmlerinin UV öncesi optik geçirgenlik sonuçları	86
Grafik 4.14. Farklı daldırma hızlarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin optik geçirgenlik sonuçları	87
Grafik 4.15. Kaplanmamış cam numunelerinin farklı sürelerde UV bozunmasından sonraki optik geçirgenlik sonuçları.....	88

Grafik 4.16. Farklı daldırma sayılarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin 15 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenlik sonuçları.....	89
Grafik 4.17. Farklı daldırma sayılarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin 25 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenlik sonuçları.....	90
Grafik 4.18. Farklı daldırma sayılarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin 75 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenlik sonuçları.....	91
Grafik 4.19. Farklı daldırma sayılarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin 120 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenlik sonuçları.....	92
Grafik 4.20. Farklı daldırma sayılarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin 170 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenlik sonuçları.....	93
Grafik 4.21. Farklı daldırma sayılarında elde edilen ince filmler ile kaplanmış cam numunelerin eğilme dayanımı sonuçları	96
Grafik 4.22. Farklı daldırma sayılarında elde edilen ince filmler ile kaplanmış cam numunelerin elastik modül sonuçları.....	97
Grafik 4.23. 5 kez daldırarak farklı daldırma hızlarında yapılan kaplamalar ile elde edilmiş cam numunelerin eğilme dayanımı sonuçları	97
Grafik 4.24. 5 kez daldırarak farklı daldırma hızlarında yapılan kaplamalar ile elde edilmiş cam numunelerin elastik modül sonuçları	98
Grafik 4.25. 50 kez daldırılarak oluşturulmuş BNNSs ile kaplı camın farklı UV bozunma sürelerinde eğilme dayanımı sonuçları.....	99
Grafik 4.26. 50 kez daldırılarak oluşturulmuş BNNSs ile kaplı camın farklı UV bozunma sürelerinde elastik modül sonuçları	99
Grafik 4.27. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisine konulmuş sızma zeytinyağlarının IR spektrumu	100
Grafik 4.28. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış	

cam şişelerin içerisine konulmuş sızma zeytinyağlarının IR spektrumu.....	101
Grafik 4.29. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki sızma zeytinyağlarının 1159,45 cm ⁻¹ dalga boyundaki absorbans değerleri.....	102
Grafik 4.30. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki sızma zeytinyağlarının 1742,59 cm ⁻¹ dalga boyundaki absorbans değerleri	103
Grafik 4.31. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki sızma zeytinyağlarının 2852,28 cm ⁻¹ dalga boyundaki absorbans değerleri	104
Grafik 4.32. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki sızma zeytinyağlarının 2921,09 cm ⁻¹ dalga boyundaki absorbans değerleri	105
Grafik 4.33. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisine konulmuş riviera zeytinyağlarının IR spektrumu ..	106
Grafik 4.34. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki riviera zeytinyağlarının 1146,94 cm ⁻¹ dalga boyundaki absorbans değerleri	107
Grafik 4.35. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki riviera zeytinyağlarının 1729,46 cm ⁻¹ dalga boyundaki absorbans değerleri	107
Grafik 4.36. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki riviera zeytinyağlarının 2839,56 cm ⁻¹ dalga boyundaki absorbans değerleri	108
Grafik 4.37. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış	

cam şişeler içerisindeki riviera zeytinyağlarının 2908,23 cm^{-1} dalga boyundaki absorpsiyon değerleri	109
Grafik 4.38. Gallik asit kalibrasyon eğrisi	110
Grafik 4.39. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının karşılaştırmalı toplam fenol içerikleri	111
Grafik 4.40. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının karşılaştırmalı toplam fenol içerikleri	112
Grafik 4.41. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının karşılaştırmalı toplam antioksidan aktivitesi.....	113
Grafik 4.42. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının karşılaştırmalı toplam antioksidan aktivitesi	114
Grafik 4.43. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının karşılaştırmalı K232 değerleri	115
Grafik 4.44. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının karşılaştırmalı K270 değerleri	116
Grafik 4.45. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez daldırılarak kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının karşılaştırmalı K232 değerleri.....	117
Grafik 4.46. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız	

cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının karşılaştırmalı K270 değerleri	118
Grafik 4.47. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının L*, a* ve b* değerleri ...	118
Grafik 4.48. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının L*, a* ve b* değerleri....	119
Grafik 4.49. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının karşılaştırmalı ΔE^* değerleri	120
Grafik 4.50. 30 kez kaplanmış şişe içerisindeki sızma zeytinyağlarının Δa^* ve Δb^* değerlerindeki değişim.....	121
Grafik 4.51. 50 kez kaplanmış şişe içerisindeki sızma zeytinyağlarının Δa^* ve Δb^* değerlerindeki değişim.....	122
Grafik 4.52. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının optik geçirgenlik sonuçları.....	123
Grafik 4.53. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının serbest yağ asidi değerlerinin karşılaştırılması	124
Grafik 4.54. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının serbest yağ asidi değerlerinin karşılaştırılması	125

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Simgeler

h_0	: Film Kalınlığı
γ_{LV}	: Sıvı-Buhar Gerilimi
ΔE	: Renk Değişim Değeri
ΔL	: L^* Değişim Değeri
Δa	: a^* Değişim Değeri
Δb	: b^* Değişim Değeri
A_0	: DPPH Absorbans Değeri
A_1	: DPPH+Ekstrakt Absorbans Değeri
A_S	: Ekstrakt Absorbans Değeri
B	: Numunenin Genişliği
c	: KOH Titrasyon Çözeltisinin Tam Konsantrasyonu
c_1	: Newton Sıvıları İçin Sabit
d	: F Yüküne Karşılık Gelen Destek Uzunluğu
E	: Elastik Modül
F	: Maksimum Kuvvet
g	: Yerçekimi Kuvveti
H	: Yükseklik
L	: Destekler Arası Mesafe
M	: Oleik Asidin Molar Ağırlığı
m	: Zeytinyağı Numunesinin Ağırlığı
U_0	: Çekme Hızı
η	: Sıvı Viskozitesi
ρ	: Sıvı Yoğunluğu
σ	: Eğilme Dayanımı
V	: Titre Edilen KOH Hacmi

Kısaltmalar

0B	: Sıfır Boyutlu
1B	: Bir Boyutlu
2B	: İki Boyutlu
3B	: Üç Boyutlu
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
Ag	: Gümüş
ALD	: Atomik Tabaka Birikimi
AOCS	: Amerikan Petrol Kimyacıları Birliği
APTMS	: 3-amino-propyl- trimethoxy-silan
Ar	: Argon
Au	: Altın
B	: Bor
B ₂ O ₃	: Bor Oksit
BN	: Bor Nitrür
BNNR	: Bör Nitrür Nano Şerit
BNNSs	: Bor Nitrür Nanotabaka
BNNT	: Bor Nitrür Nanotüp
C ₃ N ₆ H ₆	: Melamin
CdO	: Kadmiyum Oksit
CeO ₂	: Seryum Oksit
CO	: Karbon monoksit
CO ₂	: Karbondioksit
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
CVI	: Kimyasal Buhar Sızması
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
DMF	: N,N-dimetilformamit
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
DPPH	: 2,2-difenil-picrilhidrazil
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EDX	: Enerji Dağılım Spektrofotometresi
EtOH	: Etanol
EVOO	: Doğal Sızma Zeytinyağı

FC	: Folin-Ciocalteou
FFA	: Serbest Yağ Asidi
FT-IR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
GAE	: Gallik Asit Eşdeğeri
H ₂	: Hidrojen
H ₂ O	: Su
H ₂ O ₂	: Hidrojen Peroksit
H ₂ SiF ₆	: Hekzaflorosilisik Asit
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
H ₃ BO ₃	: Borik Asit
H ₃ N-BH ₃	: Amonyak-Boran
h-BN	: Hekzagonal Bor Nitrür
HCl	: Hidroklorik Asit
HF	: Hidroflorik Asit
HO°	: Hidroksi Radikali
HR	: Yüksek Çözünürlük
IPA	: 2-propanol
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
IZO	: İndiyum Çinko Oksit
KOH	: Potasyum Hidroksit
MEA	: Monoethanolamin
MeOH	: Metanol
Mg	: Magnezyum
MPTMS	: 3-mercaptopropyl-trimethoxy-silan
N	: Azot
NaBH ₄	: Sodyum Borhidrür
NaN ₃	: Sodyum Azür
NaOH	: Sodyum Hidroksit
NH ₃	: Amonyak
NH ₄	: Amonyum
PEI	: Polietilenimin
PET	: Polietilen Tereftalat
PL	: Fotoluminesans
PLD	: Titreşimli Lazer Biriktirme

PMMA	: Polimetil Metakrilat
PP	: Polipropilen
Pt	: Platin
PTFE	: Politetrafloroetilen
PU	: Poliüretan
PV	: Peroksit Değeri
PVB	: Polivinil Butiral
PVC	: Polivinil Klorür
QMD	: Kuantum Moleküler Dinamiği
R°	: Lipit Radikali
RH	: Yağ Asidi
RO°	: Alkoksi Radikali
ROO°	: Peroksi Radikali
ROOH	: Hidroperoksit
ROOR	: Eter
R-PDLC	: Ters Mod Polimer Dağılır Sıvı Kristal
RR	: Dimerler
Ru	: Rutenyum
SDBS	: Sodyum Dodesilbenzensülfonat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SiC	: Silikon Karbür
SiOH	: Silanol
SnCl ₂	: Kalay II Klorür
TAA	: Toplam Antioksidan Aktivitesi
tBA	: Tert-bütanol
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TEOS	: Tetraetil Ortosilikat
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TiO ₂	: Titanyum Dioksit
TPC	: Toplam Fenol Miktarı
UV	: Ultraviyole
ZnO	: Çinko Oksit

1. GİRİŞ

Bor nitrür (BN) düşük yoğunluk, yüksek erime noktası, yüksek elektriksel direnç, mükemmel ısı iletkenliği ve çok düşük dielektrik sabitine sahip olması nedeniyle umut verici bir kaplama malzemesi olarak bilinmektedir. Buna ek olarak, laminer yapısının yağlayıcı ve korozyona dayanıklı özellikleri nedeniyle seramik matris kompozitlerindeki fiber kaplamalar için alternatif olarak geliştirilmiştir (Lii vd., 2002: 270). Bor nitrür 4 farklı faza sahiptir: kübik (c-BN), hegzagonal (h-BN), wurtzite (w-BN) ve turbostratik (t-BN)'tir. Bunlardan en önemli olanları ve en çok kullanılanları kübik ve hegzagonal faz yapılarıdır. h-BN ince film kaplamaları çeşitli alanlarda uygulamalara sahiptir. Fiber kaplamalarda ara yüzey reaksiyonunu ve lif çekilmesini sağlamak için ara yüzey olarak modifiye edilirler. Ayrıca neme, oksidasyona ve korozyona karşı koruyucu kaplama olarak görev yaparlar. Çoğu elektrik yapılarında yalıtım malzemesi olarak kullanılabilirler. Bor nitrürün yağlayıcılık özelliği de bulunmaktadır. Hegzagonal formdaki BN levhalar yüksek sıcaklıklarda bile bozulmayan seramiklere iyi bir yağlama özelliği kazandırmaktadır (Paine ve Narula, 1990: 75; Termoss vd., 2007: 7823). Bor nitrür kaplamalar kimyasal buhar biriktirme, sol-jel, püskürtme (Lattemann vd., 2006: 6461), buharlaştırma, iyon ışını, titreşimli plazma (Deb vd., 2002: 132) ve atomik tabaka biriktirme (Ferguson vd., 2002: 18) gibi yöntemlerle üretilebilirler. Bu zamana kadar yaygın olarak kullanılmış olan yöntem kimyasal buhar biriktirme yöntemidir. Bu yöntem farklı yüzeylerde uniform bir seramik tabaka elde edilmesini sağlıyor olsa da birçok dezavantajı bulunmaktadır. En kritik dezavantajı elde edilmiş olan nihai seramiğin safsızlık olarak borun aşırısı veya oksijeni içerisinde bulundurmasıdır. Yüksek maliyet, ölçek büyütme sorunları ve basit geometriye sahip yüzeylerde kullanılması bu tekniğe özgü diğer dezavantajlardır (Paine ve Narula, 1990: 75).

Bor nitrür kaplamaları öncelikli olarak kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilirken belirtilen dezavantajlardan dolayı farklı yöntemlerle üretim için çalışmalar yapılmaktadır. Bunlardan biri de sol jel yöntemlerinden biri olan daldırarak kaplama yöntemidir (Lii vd., 2002: 270). Daldırarak kaplama yöntemi kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile karşılaştırıldığında prosedür olarak uygulaması kolay, daha ekonomik ve bütün fiber yüzeyler üzerinde uniform kaplama sağlama gibi üstünlüklere sahiptir. Tezin uygulama alanı cam malzemelere yönelik olduğundan endüstriyel alanda uygulanabilirliği olması açısından daldırarak kaplama yöntemi tercih edilmiştir. Standart cam kapları UV absorplama özelliklerini değiştirmek için modifiye edilebilirler. Örneğin, optik özellikleri üzerinde büyük etkisi olan çeşitli metal oksitler eritilme sırasında az miktarda cama eklenebilir. Camlarda UV

emiliminde belirgin bir etkiye sahip elementler; seryum, vanadyum, manganez, titanyum, demir polisülfidler ve kromdur (Pajean, vd., 2006: 24). Zararlı olan bazı dalga boylarının spektrumun görülebilen kısmında bulunması nedeniyle, tüm zararlı radyasyonu engelleyen tamamen şeffaf bir ürün oluşturulamaz ve bu UV emici türlerin çoğu da görünür aralıkta zayıf bir şekilde emilir. Şeffaf camın sunduğu korumanın iyileştirilmesi, kullanılan elementlerin çoğunun güçlü renklendiriciler olması nedeniyle büyük bir zorluk çıkarmaktadır. Görünür bölge içinde olan 440 nm'de kritik bir "riboflavin" dalga boyunun oluşması, bu dalga boyunun çıkarılması ve tamamen şeffaf bir cam üretilmesi teknik olarak imkansızdır. Seryum kimyasal etkinliği ve kiri arttıran dalga boylarında ışığa karşı koruma sağlamak için cam kaplarına %2 ile 4 arasında eklenebilir. Seryum sadece UV bölgesini çok emer, fakat görünür bölgeyi hafifçe etkiler. Vanadyum ve titanyum da UV radyasyonunu absorplar. Kromdan sonra, vanadyum (V_2O_5) UV radyasyonunun en etkili emici maddesidir. Volf'a göre vanadyumun %1 katılması, seryumun %5'ine ve titanyum oksitin %22-25 oranında katılmasına eşdeğerdir. Vanadyum cama yeşil renk verdiği için şeffaf camda yeterli miktarda kullanılamaz. Ancak yeşil camların UV absorplama özelliğini arttırabilir (Volf, 1984: 323).

Literatürde belirtilen çalışmalar bor nitrür ince film kaplamaların genel olarak kompozit malzemelerdeki kullanımı veya çelik, bakır vb. yüzeyler üzerine kaplanması ile ilgili olup, daldırarak kaplama yöntemi ile üretilmiş bor nitrür ince filmin gıda cam ambalaj malzemesi üzerindeki uzun süreli UV koruyucu etkisi henüz incelenmemiştir. Işığa duyarlı içeriği olan zeytinyağı vb. gıdaların korunmasında kullanılan cam ambalajların koyu renk olarak tercih edilmesine alternatif bir çalışma sunulması hedeflenmiştir. Mekanik özellikleri iyileştirilmiş UV ışınlarına uzun süre dayanıklı, şeffaf ve tüketicide güven uyandıran gıda cam ambalaj malzemesi üretilmesi çalışmanın özgülüğünü ortaya koymaktadır. UV koruyucu kaplama olarak BNNSs'ler farklı sonikasyon sürelerinde (2, 4 ve 6 saat) ve farklı santrifüj hızlarında (3200, 4000, 6000 rpm) sıvı eksfoliasyon yöntemi (Wang vd., 2011) kullanılarak sentezlenmiş ve fiziksel karakterizasyonları yapılmıştır. Elde edilen nanotabakaların verimleri farklı koşullar için UV spektrofotometresi yöntemiyle hesaplanmıştır. Fiziksel karakterizasyon ve verimlilik sonuçları değerlendirilerek seçilen daldırma süspansiyonu ince film oluşturmak için kullanılmıştır. İnce film oluşturmadan önce farklı çözeltiler yardımıyla (piranha ve silan grubu tetraetil ortosilikat (TEOS)) yüzey iyileştirme işlemleri uygulanmıştır ve yüzey analizleri yapılmıştır. Farklı daldırma sayılarında (5, 10, 20, 30 ve 50) ve farklı daldırma hızlarında (1, 2, 3 ve 5 mm/s) cam lam yüzey üzerine daldırarak kaplama yöntemiyle hazırlanan ince filmlerin çeşitli fiziksel, yapısal, mekanik ve optik özellikleri değerlendirilmiştir. Bu analizlerin değerlendirilmesi sonucunda UV ışını korumasına

uygunluk gösteren şartlar ile (30 ve 50 kez daldırarak kaplama) cam ambalaj malzemesi kaplanarak sızma zeytinyağı örnekleri farklı sürelerde (75, 170, 360 ve 720 saat) UV ışınına maruz bırakılmıştır. Kaplamanın riviera zeytinyağları üzerindeki koruyuculuğunun da belirlenmesi amacıyla 50 kez daldırarak kaplanmış cam şişelere riviera zeytinyağı konularak yine aynı sürelerde bozundurulmuştur. UV ışınmasından sonra zeytinyağı örneklerinin oksidasyon sonucunda yapısında meydana gelebilecek değişimlerin gözlenmesi için FT-IR analizi, renk analizi, özgül absorbanans analizi gerçekleştirilmiştir. Bozundurma sonucunda zeytinyağlarının toplam fenol miktarı, antioksidan giderim aktivitesi ve serbest yağ asidi miktarı belirlenmiştir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. 2 Boyutlu Malzemeler

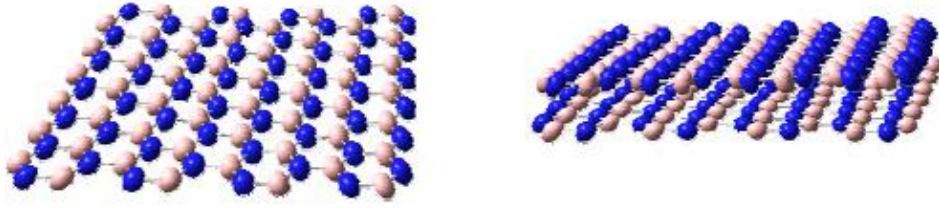
2 boyutlu (2B) düzende grafen kristallerini anlama konusundaki son gelişmeler, nanotabaka alanında giderek daha fazla araştırmacıyı bu alanda çalışmaya teşvik etmiştir. 2B malzemeler düzenli bir yapıya sahiptir. Bu malzemelerde atomlar tek bir katmanın içinde yer alır. Aralarında güçlü ya da zayıf bağlar olan farklı katmanlar bulunmamaktadır (Tan vd., 2017: 6226). En iyi bilinen 2B malzeme, bir karbon bal peteği örgüsünün tek bir tabakası halinde olan ve bugüne kadar bilinen en ince malzeme olan grafendir (Novoselov vd., 2004: 667). Kompozisyon ve kristal yapıya dayanarak, diğer birçok 2B malzemenin son on yılda önceden tahmin edildiği ve sentezlendiği bilinmektedir (Nicolosi vd., 2013: 18; Ma ve Sasaki, 2010: 5083; Wang vd., 2012: 700; Geim ve Grigorieva, 2013: 420). Bu malzemeler ultra ince bir tabaka yapısına sahiptir, ancak farklı uygulamalar için farklı işlevler gösterirler.

2B malzemeler, çok sayıda olması, benzersiz özellikleri ve çok yönlü olmaları nedeniyle, bilim adamlarının ve mühendislerin araştırmalarına ilgi odağı haline gelmiştir. Elektronik, optoelektronik, enerji depolaması ve dönüşümü, vb. işlevsellikler ve gelecek vaat eden uygulamalarda kullanılabilirler (Cai vd., 2018: 241). 2B malzeme üretmek için birçok yöntem bulunmaktadır. En iyi bilinen, ince tabakaları dökme tabaka malzemelerinden ayırmak için Scotch bant kullanan mikro mekanik bölünmedir (Novoselov vd., 2004: 667). Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) sıfır boyutlu (0B), bir ve iki boyutlu (1B ve 2B) malzemeleri içeren nanomalzemelerin, aşağıdan yukarı üretim prensibine dayanarak oldukça büyük miktarlarda sentezlenmesi için iyi bilinen yöntemlerdendir (Tan vd., 2017: 6226). Buna karşılık, eksfoliasyon yaklaşımı (pullandırma) topdown (yukarıdan aşağıya) yöntemi olarak sınıflandırılabilen dökme malzemelerden başlayarak 2B nanotabaka oluşturmaktadır. Katmanlı nano malzemelerin doğası, yani yapı bileşenleri arasında kuvvetli düzlem-içi kovalent bağlara ve atomik katmanlar arasındaki zayıf van der Waals etkileşimine sahip olması nedeniyle, atom katmanlarının üç boyutlu (3B) kristallerinden yola çıkarak eksfoliasyon yöntemi ile 2B nanotabakaların doğrudan sentezlenmesi mümkündür (Wang vd., 2016: 9795).

2.2. Bor Nitrür Nanotabakalar (BNNSs)

İzoelektriksel olarak grafitin analogu olan hegzagonal bor nitrür (h-BN) doğal olarak katmanlı yapılardan oluşmaktadır. Bitişik h-BN katmanları Van der Waals kuvvetleri tarafından yaklaşık 0,33 nm tabaka aralığına sahip olarak bir arada tutulmaktadır (Lin vd.,

2012: 6909). h-BN, grafit ile benzer mekanik mukavemet ve termal iletkenlik özelliklerini paylaşmasına rağmen, geniş bir bant aralığına sahiptir (~4-6 eV) ve bu durum bor nitrürü geniş bant aralıklı bir yarı iletken malzeme yapar (Zunger vd., 1976: 5561). B-N bağ uzunluğu 1,44 Å iken grafen yapısındaki C-C bağ uzunluğu ise 1,42 Å'dır. Bu nedenle, grafen ve BN arasındaki kafes uyumsuzluğu küçüktür (~%1,6) (Li vd., 2011: 11863). Tek katmanlı bor nitrürün mekanik özellikleri deneysel olarak belirlenmemiş olsa da hesaplanan Young modülü 0,71-0,97 TPa ve kırılma mukavemeti ise 120-165 GPa'dır (Bosak vd., 2006: 041402; Peng vd., 2012: 12; Mirnezhad vd., 2013: 224; Han vd., 2014: 5133). Hesaplanan bu değerler grafenin deneysel değerlerine oldukça yakındır (Young modülü 1,0 TPa ve kırılma gücü 130 GPa) (Lee vd., 2008: 386). Katmanlar arası fonon saçılmasının olmaması nedeniyle, 2B bor nitrürün ısı iletkenliği bulk formdaki bor nitrüre göre daha yüksektir (Jo vd., 2013: 551). Bulk formdaki h-BN'nin oda sıcaklığındaki termal iletkenliği 400 W/mK'dir. Teorik olarak 2 boyutlu bor nitrürün termal iletkenliği ise 600 W/mK'dir (Lindsay ve Broido, 2012: 035436). h-BN, eşit miktarda bor ve azot atomlarına sahip, cilt bakım ürünlerinde, yalıtkanlarda, katı yağlayıcılarda, kurşun kalemlerde vb. alanlarda yaygın şekilde kullanılan bir bileşiktir. BN kristal kafesleri, grafene benzer şekildedir fakat daha güçlü bir B-N bağı ile mekanik ve termal uygulamalarda üstün özellikler kazandırır. Öte yandan, B'dan N atomlarına önemli bir yük aktarımı olduğu için, kısmen iyonik sp^2 hibridize B-N bağları, optik ve elektronikte grafenlerden önemli ölçüde farklı özellikler belirlemektedir (Lin ve Connell, 2012: 6909; Pakdel vd., 2012: 215601; Zeng vd., 2010: 5050; Liu vd., 2013: 2541). Sıra dışı yapılarının ve özelliklerinin bir sonucu olarak, BN nanotabakaları farklı işlevler sergilemektedir. BN nanotabakaları dielektrik uygulamalar için değerli izolatörlerdir. Örneğin bir dielektrik kapı tabakası ve bir derin ultraviyole ışıklı madde olarak kullanılabilirler (Morishita vd., 2015: 12069). Ayrıca uçların zayıf bağlanması katı hal yağlayıcıları için avantaj kazandırmaktadır. Buna ek olarak, biyomedikal alanda iyi biyo uyumlulukları sebebiyle ve tarama probu mikroskopisinde ultra ince ve sert uçlar olarak BN nanotabakaları kullanılmaktadır. Ayrıca olağanüstü termal ve mekanik performans elde etmek için polimerik veya seramik kompozitlerde dolgu malzemesi olarak da kullanılmaktadırlar (Wang vd., 2013: 012003). Şekil 2.1 sırasıyla 1 ve 2 katmanlı bor nitrür nanotabakalarını göstermektedir.



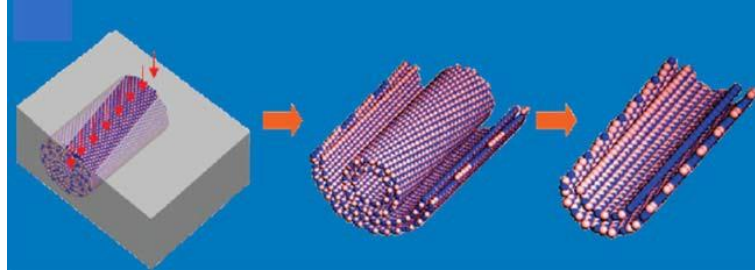
Şekil 2.1. 1 ve 2 katmanlı bor nitür nanotabakaları
Kaynak: (Pakdel vd., 2014a: 936)

2.3. BNNSs Üretim Yöntemleri

BNNS'nin sentezi hem bilimsel araştırma hem de endüstriyel uygulamalar için fazla araştırılmamış konulardan biridir ve yapılan çalışmalar yüksek kaliteli BNNS'lerin geniş ölçekli sentezinin yolunu açmıştır. Pullaştırma dışında bor nitür nanotabakaları elde etmenin başlıca metotları kimyasal buhar biriktirme, bor nitür nanotüplerin açılması ve katı hal reaksiyonlarıdır.

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi: Kaliteli ve nispeten kusursuz, az atom katmanlı BNNS'lerin üretilmesi için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemidir. İlk olarak 1990'da tek katmanlı BNNS'nin, 140-1200 K'lik bir sıcaklık aralığında Pt (111) ve Ru (0011) yüzeyinde borazinin ($B_3N_3H_6$) adsorpsiyonu ve ayrışmasıyla başarıyla sentezlendiği bildirilmiştir. Araştırmacılar, platin (Pt) yüzeyinde oluşan tek katmanlı BNNS'nin morfolojisinin, ara yüz yapışma arasındaki farkın bir sonucu olarak rutenyum (Ru) yüzeyindeki morfolojiden farklı olduğunu bulmuşlardır. CVD ile nanotabaka üretim yöntemi yüksek kalite ve iyi kristallik ile tek katmanlı bir BNNS üretebilir ancak büyük ölçekli araştırma veya endüstriyel uygulamaların taleplerini pek karşılayamamaktadır. Bu nedenle, nispeten büyük miktarlarda çok tabakalı BNNS üretmeye yönelik yeni yöntemler geliştirilmiştir (Corso vd., 2004: 218).

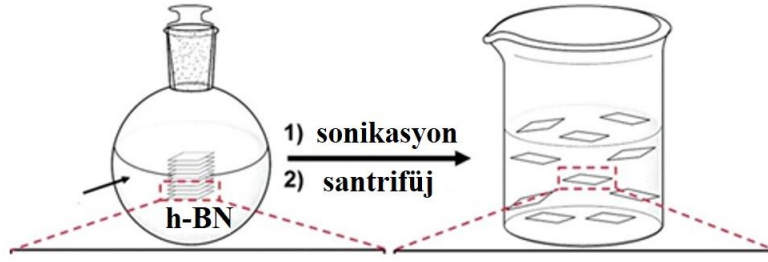
Bor nitür nanotüplerin açılması: Grafen ve hegzagonal BN arasındaki yapısal benzerliğin bir sonucu olarak, bazı araştırmacılar karbon nanotüplerin açılmasından esinlenerek bor nitür nanotüplerin açılması yoluyla BNNS'leri sentezlemeye çalışmışlardır. Zeng ve arkadaşları Şekil 2.2'de görüldüğü üzere BN nano şeritlerini, çok duvarlı BN nanotüplerini (BNNT) plazma aşındırması yoluyla açarak başarıyla üretmişlerdir (Zeng vd., 2010: 5049).



Şekil 2.2. BN nanotüplerin açılarak bor nitrür nanotabakaya dönüşmesi
Kaynak: (Zeng vd., 2010: 5050)

Katı hal reaksiyonları ile üretim: Ek olarak katı hal tepkimesi, h-BN'nin geleneksel sentetik yönteminden geliştirilen BNNSs sentezinde kullanılan başka bir yöntem kategorisidir. Wang ve arkadaşları bazal boyutta 100 mikrometrenin üzerinde ve birkaç kat kalınlığında BNNS'ler üretmek için "kimyasal üfleme" yöntemini geliştirmişlerdir. Bu yöntem, gaz halindeki hidrojeni serbest bırakarak başlangıç malzemesi olan amonyum boranı (NH_3BH_3) ısıtarak atomik olarak ince B içeren polimer duvarları ile büyük kabarcıklar yaratmayı ve daha sonra bunları 1400°C 'de tavlamaı esas alan bir yöntemdir (Wang vd., 2012: 699). Ayrıca, Nag ve arkadaşları belirlenen oranlarda üre ve borik asiti N_2 akışı altında 900°C 'ye kadar 5 saat boyunca ısıtarak az katmanlı BNNS'ler üretmişlerdir. BNNS'lerin katman kalınlığı üre içeriği arttıkça azalmıştır (Nag vd., 2010: 1539).

Eksfoliasyon (Pullaştırma) Yöntemi ile Üretimi: BNNS'lerin üretilmesine ilişkin yukarıda belirtilen yöntemler genel olarak, küçük moleküllerin veya öncüllerin kompleks nano yapılarına birleştirilmesi yoluyla iki boyutlu nanotabaka oluşturan aşağıdan yukarıya yaklaşım olarak sınıflandırılabilen yöntemlerdir. Buna karşılık, eksfoliasyon yaklaşımı (pullandırma) dökme malzemelerden başlayarak 2B nanotabaka oluşturmaktır. Katmanlı nano malzemelerin doğası, yani yapı bileşenleri arasında kuvvetli düzlem-içi kovalent bağlara ve atomik katmanlar arasındaki zayıf van der Waals etkileşimine sahip olması nedeniyle, atom katmanlarının 3B kristallerinden yola çıkarak eksfoliasyon yöntemi ile 2B nanotabakalarının doğrudan sentezlenmesi mümkündür (Wang vd., 2016: 1205). Bu yöntemde bulk formdaki bor nitrür tozu ultrasonik olarak belirli sürelerde farklı çözücüler içerisinde dağıtılır. Elde edilen süspansiyona yüksek hızda santrifüj işlemi uygulandıktan sonra çöken kısım atılır geri kalan kısım ise nanotabaka süspansiyonu olarak adlandırılır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Eksfoliasyon (pullandırma) yönteminin şematik gösterimi

Kaynak: (Tao vd., 2017: 939)

2.4. BNNSs Uygulama Alanları

h-BN, bir çok alanda kullanılmayı sağlayan elektriksel yalıtım, yüksek termal ve kimyasal stabilite, yüksek termal iletkenlik ve mükemmel mekanik özellikler gibi çeşitli avantajlı fiziksel özelliklere sahiptir (Pakdel vd., 2014a: 935; Lin ve Connell, 2012: 6909). En umut verici uygulama alanlarından biri elektronik cihazlarda dielektrik substrat olarak kullanılmalarıdır. Ayrıca, h-BN, çok fonksiyonlu kompozit dolgu maddeleri ve sensör substratları olarak yaygın şekilde kullanılır. Atomik olarak az katmanlı BNNSs-grafen hetero katmanları SiO_2 'dekinden üç kat daha büyük şarj hareketliliği sergilemektedirler (Dean vd., 2010: 723). İki grafen katmanının ince bir h-BN ile ayrıldığı bir başka hetero-katmanlı konfigürasyon (C-BN-C), alan etkili tünel açma transistör cihazlarında kullanılmaktadır (Britnell vd., 2012a: 948). Elektron tünel akımının BNNSs ile ölçülmesi, tek bir atomik katmana kadar iyi tünel bariyerleri olduklarını göstermektedir (Britnell vd., 2012b: 1708). Yüksek termal iletkenliğe ve kimyasal inertliğe sahip bir yalıtkan olarak h-BN, diğer geleneksel ısı transfer malzemelerinden daha etkili bir malzemedir. Termal dolgu malzemesi olarak büyük bir potansiyel göstermektedir. Bununla birlikte, teorik hesaplamaya göre, katmanlı BN, (002) düzlemleri boyunca belirgin yüksek ısıl iletkenliğinin ortaya çıkmasına neden olan önemli bir anizotropi gösterir (Ouyang vd., 2010: 245701; Lindsay ve Broido, 2012: 035436). Zhi ve arkadaşları suyun ısıl iletkenliğini, akışkanın viskozitesini de azaltan BNNT ve BN nano kürelerinin birleşimini kullanarak ~ 2,6 kat arttırmışlardır (Zhi vd., 2011: 6571). Güçlü mekanik özelliklerinden dolayı h-BN, seramik veya polimer matrisli kompozitlerde potansiyel bir takviye malzemesidir. Zhi ve arkadaşları sadece %0,3 BNNSs fraksiyonu kullanarak polimetil metakrilat (PMMA) ile üretilmiş BN kompozitlerinin elastik modülünde %22'lik bir gelişme, mukavemetinde %11 artış ve ısıl iletkenliğinde gözle görülür

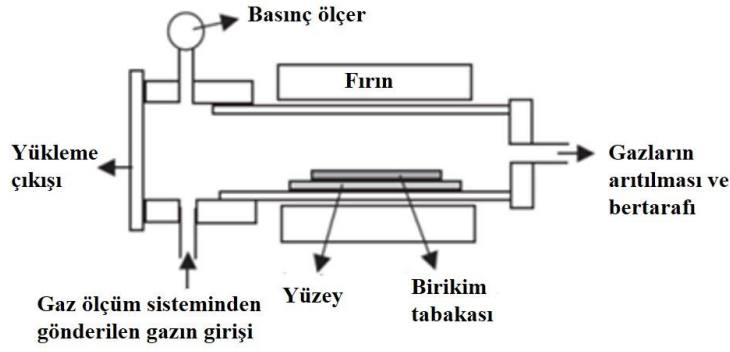
bir gelişme elde etmişlerdir (Zhi vd., 2009: 2889). Islatma, bir sıvının katı bir yüzeyle teması sürdürme yeteneğidir. Genel olarak, su temas açısı 90° 'den küçükse, katı yüzey hidrofilik olarak kabul edilir ve su temas açısı 90° 'den büyük ise, katı yüzey hidrofobik olarak kabul edilir. Bazı malzemelerin 150° 'den bile daha yüksek bir temas açısı vardır ve bu yüzey süper hidrofobik yüzey olarak kabul edilir. Temel olarak, bir yüzeyin ıslanabilirliği yüzeyin kimyasal bileşimine ve mikroyapısal geometrisine bağlıdır (Yu vd., 2010: 415; Pakdel vd., 2014b: 10632). Düzgün bir h-BN filmi, $\sim 50^\circ$ 'lik bir su temas açısına sahip olup nispeten hidrofildir, oysa morfolojisi modifiye edilmiş h-BN yüzeyleri hidrofobik veya hatta süper hidrofobik olabilmektedir (Pakdel vd., 2014b: 10632). ıslanabilirlikteki bu önemli geçiş, yüzey pürüzlülüğü ve kısmi sıvı-katı temas alanının arayüz üzerindeki etkilerine dayanmaktadır. Kuantum moleküler dinamiği (QMD) simülasyonları, tek katmanlı BNNS ve grafenin temas açılarının neredeyse aynı olduğunu göstermiştir (sırasıyla 86° ve 87°). Bununla birlikte, tek tabaka BNNSs'deki bir su damlasının simülasyonu, belirgin bir şekilde daha küçük temas açısı göstermektedir. Ek olarak, deneysel sonuçlar BNNSs'nin $51-67^\circ$ 'lik daha küçük temas açıları ile simüle edilmiş sonuçlardan daha yüksek hidrofiliklik gösterdiğini ortaya çıkarmıştır (Li vd., 2008: 5299; Lee vd., 2009: 4853; Li ve Chen, 2010: 5135). Deneysel çalışmalar BNNT'nin uçlarından son derece güçlü elektrik alanları altındaki elektronları yayabildiğini göstermiştir (Cumings ve Zettle, 2004: 661). Bu olağanüstü elektron emisyon özellikleri, metal gibi davranan nano kürelerin yüzeyinde bulunan sonlu zikzak bor nitrid nano şeritlerinin (BNNR) varlığından kaynaklanmaktadır (Chen ve Zou, 2011: 1192). BN ve substrat arasındaki etkileşim, substratın kimyasal reaktivitesini büyük ölçüde etkileyebilir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) simülasyonları, h-BN destekli Au ve Au₂'de O₂'nin adsorpsiyon ve katalitik aktivasyonunun, elektron itme ve verici/alıcı mekanizmaları aracılığıyla ortaya çıktığını göstermektedir (Gao vd., 2012: 9055). Destekli Au ve Au₂'deki pozitif veya negatif yüklerin aşırı olması, katalitik etkinliklerini önemli ölçüde arttırabilmektedir. Deneysel çalışmalar Au/BNNSs ve Pt/BNNSs malzemelerinin çeşitli reaksiyonlarda verimli katalizörler olduğunu göstermiştir (Wang vd., 2011: 1119). Özellikle, karbonmonoksit (CO) dönüşümüne karşı Pt/BNNSs katalizörleri daha düşük tam dönüşüm sıcaklığı ve daha yüksek stabilite göstermiştir. Başka bir çalışmada, kuvars substratlar üzerinde Ag/BNNSs nano hibrid ince film kaplamaları hazırlanmıştır ve bu yüzeyler tekrarlı bir şekilde solvent yıkamaya tabi tutulduğunda sağlamlığını yitirmeden yeniden kullanılabilir yüzeyler olduğundan Raman spektroskopisi sensörleri olarak değerlendirilmiştir (Lin vd., 2012: 1110). Ek olarak, BNNS'nin termal stabilitesi sayesinde, sensör cihazları tekrarlanan çalışmalarda kalıntı analitleri uzaklaştırmak için kısa süreli yüksek sıcaklık hava oksidasyonu

ile kolayca geri dönüştürülebilmektedir. BNNSs, çevre ile ilgili çeşitli uygulamalar için de kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır. Örneğin, gözenekli bor nitrür son zamanlarda gaz ve kirletici madde adsorpsiyonundaki uygulamalar için incelenmiştir. B-N bağı, fazladan bir dipol uyandırabilen iyonik bir karaktere sahiptir. BN'nin hidrit/dehidrit özellikleri, hidrojen depolaması için ümit verici materyaller olarak kabul edilmiştir ve grafitten daha etkili olduğu gözlenmiştir. Weng ve arkadaşları $1488 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ gibi yüksek özgül yüzey alanına sahip bor nitrür gözenekli mikro bantlar sentezlemişlerdir (Weng vd., 2013: 1558). Suzuki ve arkadaşları ise ağırlıkça %32'ye kadar yüksek oranda karbondioksit (CO_2) adsorpsiyonu sergileyen 1-4 katmanlı olan BNNSs üretmişlerdir (Suzuki vd., 2012: 385304). Lei ve arkadaşları su arıtımı için BN'nin mükemmel emme özelliklerini kullanmışlardır (Lei vd., 2013: 1777). h-BN, her kattaki zayıf van der Waals bağına bağlı olarak düşük sürtünme nedeniyle mükemmel yağlama malzemesidir. Ayrıca, tek katmanlı h-BN'nin bile tabakalar arasındaki temas ara yüzünde kaymadan dolayı düşük sürtünme gösterebileceği öne sürülmüştür. Cho ve arkadaşları herhangi bir yüzey aktif madde içermeyen suda dağılmış sonsuz BNNS katkı maddesinin bile sürtünme kuvveti miktarını azaltabildiğini ve uzun süre boyunca aşınmayı önleyebildiğini bildirmiştir (Cho vd., 2013: 981). Ayrıca, yüksek yağ emilimi, nem bağlama etkisi ve renk efektlerini yoğunlaştırması sayesinde h-BN, hemen hemen tüm üst düzey kozmetik ürünü fondöten, makyaj, göz farı, allık, rujlar ve diğer cilt bakım ürünlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Fiume vd., 2015: 53).

2.5. İnce Film Üretim Yöntemleri

Temel olarak, ince film biriktirme teknolojileri ya buharlaştırma yöntemleri gibi tamamen fizikseldir ya da gaz veya sıvı faz kimyasal işlemlerden oluşmaktadır.

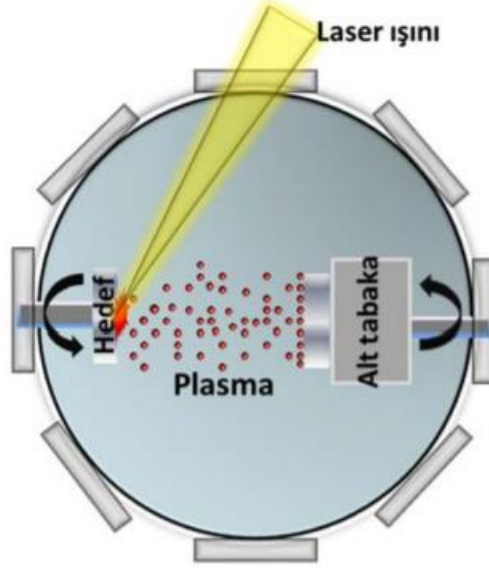
Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi: Kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniği, istenen substrat üzerinde ince bir film oluşturmak için taşıyıcı gazlarda sıklıkla seyreltilmiş kaynak malzemenin gaz fazlarını kullanır (Amin vd., 2016: 7710). Şekil 2.4 CVD yöntemiyle ince film oluşturma yöntemini göstermektedir.



Şekil 2.4. CVD yöntemi ile ince film üretimi
Kaynak: (Amin vd., 2016: 7714)

Gazlardan, uçucu sıvılardan veya süblime edilmiş katılardan üretilen uygun bir veya daha fazla gaz, genellikle 10 Pa'lık bir basınçta reaksiyon odasına verilir. Reaksiyon odasında, ısıtılmış substratın yüzeyine ulaşırlar ve termal olarak ayrışır veya yüzey üzerinde reaksiyona girerler. Büyüme bölgelerinde, reaktif gaz halindeki türler dağılmış ve yüzeyde bozulmamış katı bir film oluşturmak üzere yoğunlaştırılmıştır; ancak, difüzyon olmadan da reaksiyonlar yüzey üzerinde büyümeye neden olabilirler. Yan ürünler, yüzeydeki kimyasal reaksiyonlar sırasında ve katı tabakanın biriktirilmesi sırasında üretilirler. Son olarak, yan ürünler desorbe edilir ve atık gazlar reaktörden taşınır. Bu yöntemde tepkime sıcaklığı, erime noktası ve oda sıcaklığında stabilite, kaynak malzemeler için kritik parametrelerdir. Substrat ve kaynak malzemelerin uygunluğu ayrıca art arda yüzey reaksiyonları ve yüzey difüzyonu gerçekleştirmek için gereklidir (Sialvi vd., 2013: 5676).

Titreşimli lazer birikim yöntemi: Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden biri olan titreşimli lazer biriktirme (PLD) tekniği, iyi bir stokiyometri kontrolü ile yüksek kalitede ince filmler elde etmeyi sağlar. Yüksek saflıkta ve morfolojik olarak oldukça homojen olan filmler kuvars veya cam gibi değişik yüzeylerde biriktirilebilir (Lowndes vd., 1996: 899). PLD süreci 3 temel adıma ayrılır: hedef malzemelerin buharlaştırılması, buharlaştırılan kısmın taşınması ve filmin substrat üzerinde büyümesi şeklindedir. Bu yöntemde malzemeyi hedef yüzeyden iyonize etmek, eritmek ve buharlaştırmak için bir dizi merceğe odaklanan yüksek güçlü lazer darbeleri kullanılır. Bir hedef yüzeyinden hızla uzaklaşan kısa ve parlak plazma ışınları iyonlardan, elektronlardan, diğer karmaşık türlerden aşınma işlemi ile yaratılır. Daha sonra, ince film büyümesi, taşınmış malzemenin substrat yüzeyi üzerinde konumlandırılması ve yoğunlaştırılması sonucunda başlar (Russo vd., 2013: 6163). PLD yöntemine ait şematik gösterim Şekil 2.5'te verilmiştir.



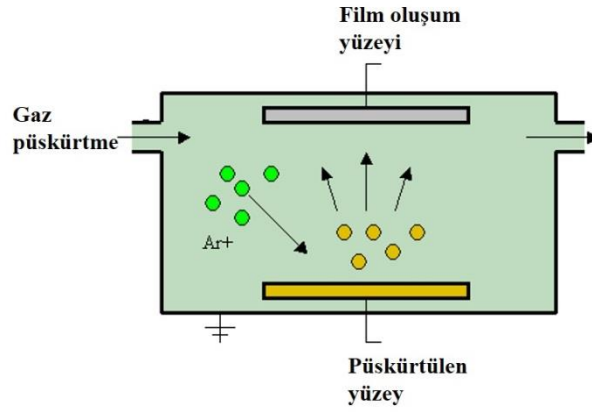
Şekil 2.5. PLD yöntemine ait şematik gösterim

Kaynak: (Gezgin vd., 2017: 164)

PLD yöntemi, stokiometriyi hedefin yüzeyinden substratın içine aktararak karmaşık veya fonksiyonel oksit ince filmler üretme, vakumu kırmadan farklı hedefler kullanarak ve film kalınlığını kontrol etme yoluyla yüksek saflıkta çok katmanlı ince filmler üretme yeteneğine sahiptir. Öte yandan, ışıması yüksek enerjili olan bazı parçalar hem substratın yüzeyinde hem de büyüyen katmanda tekrar sıçramaya ve yapıdaki kusurlara neden olabilir. Yüksek lazer gücü makro/mikro partikülleri hedefin yüzeyinden çıkarabildiğinden, bu tek veya çok katmanlı büyümenin istenmeyen özelliklerinin gelişmesine neden olabilir (Russo vd., 2013: 6164).

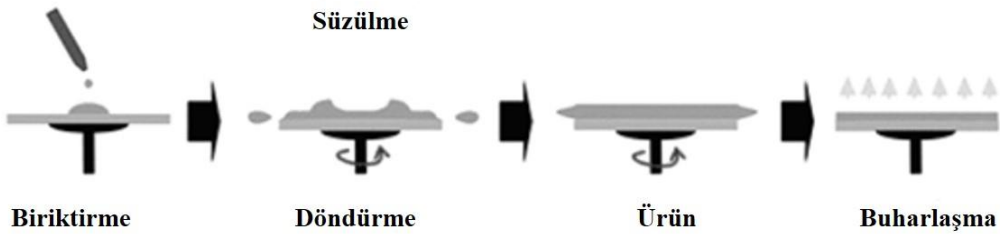
Magnetron püskürtme metodu: Magnetron püskürtme teknikleri hem endüstriyel proseslerde hem de gelişmiş malzeme üretme veya işlemede yaygın olarak uygulanmaktadır. Bir yüzey yüksek hızda pozitif iyonlarla bombalandığında, yüzey atomlarının fırlamasına neden olmaktadır. Bu bombardımanla yüzeyden atomları çıkarma işlemi pozitif iyonlar (genellikle atıl gaz iyonları), püskürtme gazı ve hedef atomlar arasındaki momentum transfer işlemi ile yaygın olarak püskürtme (katot püskürtme) olarak bilinir. Bu tanımdan yola çıkılırsa püskürtme açıkça aşındırma işlemidir ve aslında yüzey temizliği ve desen tanımlaması için kullanılır. Püskürtme elektrot materyali buharı ürettiğinden, buharlaştırıcı birikime benzer bir film biriktirme yöntemi olarak da kullanılır (Maissel ve Clang, 1970: 55). Bu yöntemde malzeme hedeften ayrılır (püskürtülür) ve daha sonra yakınlardaki bir alt tabakaya biriktirilir. İşlem, biriktirme başlamadan önce vakum taban basıncına pompalanan kapalı bir alıcıda gerçekleştirilir. Plazma tutuşmasını sağlamak için genellikle argon odaya 0,5 Pa ile 12 Pa

arasındaki bir basınca kadar beslenir. Doğal kozmik radyasyonla her zaman bir miktar iyonize edilmiş Ar^+ iyonlar mevcuttur. Doğru akımda negatif bir potansiyel akım hedefe uygulanır. Sonuç olarak, iyonlar hedefe doğru hızlandırılır ve malzeme serbest bırakılır öte yandan ikincil elektron üretirler. Bu elektronlar gazın daha fazla iyonlaşmasına neden olur. İletken olmayan bir hedefin pozitif iyonlarla bombardımanı, yüzeyin yüklenmesine ve daha sonra da elektriksel alanın korunmasına yol açmaktadır ve son olarak iyon akımı kesilir (Li vd., 2002). Şekil 2.6 magnetron püskürtme metoduna ait ince film büyütme yönteminin prensibini göstermektedir.



Şekil 2.6. Magnetron püskürtme ile ince film üretimi
Kaynak: (https://en.wikipedia.org/wiki/Sputter_deposition)

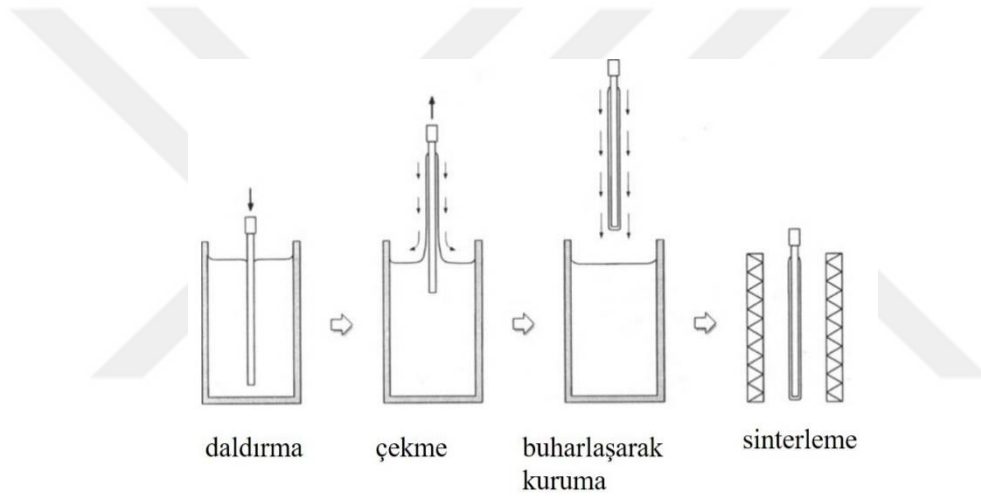
Döndürerek kaplama yöntemi: Spin kaplama veya eğirme olarak bilinen öncü çözelti hazırlandıktan sonra çözelti dönen bir alt tabakaya damlatılır ve eşit şekilde yayılır. Döndürerek kaplama yöntemi, küçük disklerin veya lenslerin kaplanması için en uygun olanıdır ancak çok ekonomik değildir (Jilani vd., 2017: 145). Döndürerek kaplama metodu Şekil 2.7’deki gibi ifade edilebilir.



Şekil 2.7. Döndürerek kaplama yöntemi ile film üretimi
Kaynak: (Jilani vd., 2017: 144)

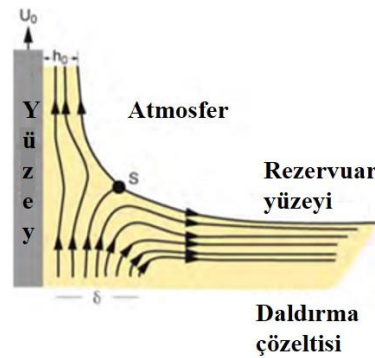
Daldırarak kaplama yöntemi: Daldırarak kaplama, bir alt tabakanın bir sıvı kaplama ortamından çekilmesiyle bir ıslak sıvı filmin yüzey üzerinde birikmesi prensibine dayanır. Film oluşturma işlemi, Şekil 2.8’de gösterildiği gibi daldırma, çekme, buharlaşarak kuruma

ve sinterleme olmak üzere 4 teknik aşamadan meydana gelir ancak yine de temel kimyasal ve fiziksel işlemleri içermektedir. Buharlaştırma ve bunun sonucu olarak soğutma nedeniyle, aşağı doğru bir laminar buhar akışı, ıslak filmin yüzeyinde oluşur, kurutmayı artırır ve su içeriğini neredeyse sabit tutar. Biriktirmenin bu aşamasında, atmosferdeki herhangi bir türbülans ya da değişiklik, kaçınılmaz olarak film özelliklerinde homojenliği olumsuz etkilemektedir. Son kaplama malzemesini elde etmek için başka bir kütleme veya işlem sonrası sinterleme aşaması gereklidir (Thomas, 1994: 141). Standart daldırarak kaplama yaklaşımında, substrat sabit bir U_0 hızında çözelti içerisinde dikey olarak çekilir (Brinker vd., 1991: 864). Şekil 2.9'daki akış çizgilerine göre, hareketli substrat, sıvıyı, sıvı banyo yüzeyinin üzerinde iki parçaya ayıran ve dış tabakayı dışa geri döndüren, sıvı mekanik bir sınır tabakası boyunca sürükler.



Şekil 2.8. Daldırarak kaplama aşamaları

Kaynak: (Puetz vd., 2003: 58)



Şekil 2.9. Daldırarak kaplama işlemi sırasında akış düzenlerinin detayı; U_0 çekme hızı, S durgunluk noktası, δ sınır tabakası ve h_0 substrat üzerindeki sürüklenen akışkan filmin kalınlığı

Kaynak: (Faustini vd., 2010: 7638)

Durgunluk noktası S'nin üstünde (Şekil 2.9), yukarı doğru hareket eden akış buharlaşma nedeniyle dengelendiğinde, film profilinin film konumu ve şekli kaplama çözeltisi yüzeyine göre sabit kalır. Daldırma-kaplama sırasındaki kalınlık gelişimini modellemek için Scriven'e göre birkaç rejim göz önünde bulundurulmuştur, daldırılan filmin sürüklenen kalınlığı h_0 , yukarı ve aşağı doğru hareket eden katmanları ayıran düzlemlerle ilişkindir. Prensipite, film biriktirme bölgesindeki çeşitli kuvvetler arasındaki bir rekabet film kalınlığını ve akış çizgisinin konumunu belirler (Scriven, 1988: 718).

Sıvı viskozite η ve çekme hızı U_0 , yerçekimi menisküsünün eğriliğini azaltacak kadar yüksek olduğunda, biriktirilmiş film kalınlığı h_0 , viskoz sürüklenme (ηU_0) ve yerçekimi kuvvetini (ρg) aşağıdaki formülasyona göre dengeleyen parametrelerdir:

$$h_0 = c_1 (\eta U_0 / \rho g)^{1/2} \quad (2.1)$$

Burada ρ sıvı yoğunluğu, g yerçekimi ivmesi ve c_1 sabiti newton sıvıları için yaklaşık 0,8'dir.

Substrat hızı (tipik olarak ~1-10 mm/s aralığı) ve sıvı viskozitesi η düşük olduğunda, genellikle sol-jel film biriktirme durumunda olduğu gibi, bu denge (Eşitlik 2.2) viskoz sürüklenme oranı ile modüle edilir. Sıvı-buhar yüzey gerilimi γ_{LV} , Landau ve Levich tarafından newtonian ve buharlaşmayan bir sıvı için türetilen ilişkiye göre aşağıdaki şekilde formüle edilmiştir (Landau ve Levich, 1942: 44):

$$h_0 = 0,94 \frac{\eta U_0^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g^{1/2})} \quad (2.2)$$

Genellikle ~1-10 mm/s aralığında uygulanan çekme hızlarında bu model filmlerin kalınlık hesabını nispeten iyi açıklamaktadır, ancak son zamanlarda Grosso grubu yaptıkları çalışmalarda titanyum oksit prekürsör çözeltileri kullanarak gerçekleştirdikleri deneylerinde ultra yavaş çekme hızlarında, yani 0,1 mm/s'nin altında veya yüksek buharlaşma hızında, prekürsör çözeltisindeki yüksek oranda reaktif türler vb. diğer aşırı koşullar durumunda, bu modelin kaplama kalınlığını tanımlayamadığını ifade etmişlerdir (Grosso, 2011: 17033; Faustini vd., 2010: 7637).

Daldırarak kaplama yöntemi ile tipik olarak filmler kalınlığı birkaç nanometre ile yaklaşık 200 nm arasında değişen tek bir katman kalınlığında biriktirilebilir. Kolloidal sistemlerden 1 mikrometre kalınlığa kadar daha kalın filmler elde edilebilir ve daha düşük büzülme nedeniyle inorganik-organik hibrit malzemelerle birkaç mikrona bile erişilebilir. Özellikle daha ince kaplamalar, birkaç metrekarelik geniş alanlar üzerinde ± 1 nm'ye kadar mükemmel bir kalınlık homojenliği ile karakterize edilir. Kaplama kalınlığı temel olarak

çekme hızı ve kaplama sıvısının konsantrasyonu ve viskozitesi ile kontrol edilebilir. Bununla birlikte, belirli bir kaplama sistemi için normal olarak, pürüzsüz ve homojen filmlerin hazırlanmasına izin veren bir işletim aralığı vardır. Tipik geri çekme hızları, 1-15 mm/s arasında değişmektedir, ancak bu kullanılan çözücüye ve öncül sisteme bağlıdır. Sıvı filmin biriktirilmesinden sonra, istenen kaplama malzemesini elde etmek için bir kurutma veya çoğu durumda ayrıca bir ısıtma işlemi gereklidir. Kurutma işlemi genellikle oda sıcaklığında yapılırken veya 250°C'ye kadar ılımlı sıcaklıklarda olabilirken özellikle sol-jel kaplamalar söz konusu olduğunda ısıtma işlemi genellikle 400 ile 600°C veya bazen özel gaz atmosferlerinde daha yüksek sıcaklıklarda koşullar gerektirir (Guzman vd., 2002: 1).

Daldırarak kaplama, optik filtrelerin yüksek hacimli endüstriyel üretiminde köklü bir teknik olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemin en büyük pazar segmenti, teknik camlar (örneğin ekranlar, aydınlatmalar) ve resim çerçeveleri, vitrinler için üç katmanlı yansıma önleyici kaplamalardan oluşmaktadır. Bu yüksek hacimli ürünlere ek olarak, aynı zamanda daha gelişmiş hızlı filtreler sol-jel daldırarak kaplama metodu ile üretilmektedir. Sürecin belirleyici bir avantajı, üreticinin geniş bir ürün yelpazesi sunmasını ve müşteri gereksinimlerine hızla yanıt vermesini sağlayan işlem esnekliğidir (Puetz vd., 2003: 53).

2.6. Cam Yüzeylerin Temizlenmesi ve İyileştirilmesi

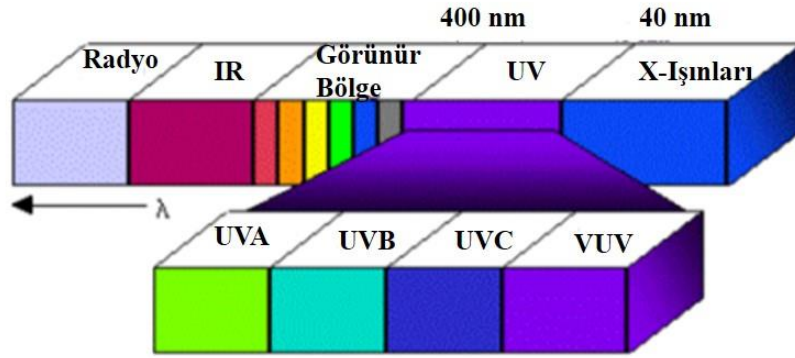
Cam altlıklar sodalı kireç camından borosilikat cama, alüminoborosilikat cama ve saf silikaya kadar çeşitli farklı bileşimlere sahip olabilmektedir. Genel olarak pencere camı olarak bilinen soda camı, en sık kullanılan altlıktır. Mikroskop lamları da genellikle bu camlardan yapılmaktadır (Aegerter ve Mennig, 2004: 25). Yapışma ince film oluşumunda en önemli faktörlerden biridir. İki faz arasındaki (cam substrat ve film) yapışmayı artırmak için cam yüzey kaplama işleminden önce işlemde geçirilmelidir. Hidroflorik asit (HF) aşındırması, kalay II klorür (SnCl_2) ile hassaslaştırma, organik apreleme, kumlama ve kum kağıdı öğütme gibi cam üzerine uygulanan birçok yüzey uygulaması vardır. Cam için yaygın olarak kullanılan normal bir reaktif olan HF'yi kullanarak yapılan aşındırma tekniği fiziksel muamele ile yüzey pürüzlülüğüne neden olur ve hekzaflorosilik asit (H_2SiF_6) üreten daha fazla silanol grubu (SiOH) oluşumunu teşvik eder. Bir başka yöntem ise, kimyasal bir kıvamlandırma işlemi ile özel bir muamele olan SnCl_2 ile camın geleneksel olarak yüzeyinin hassaslaştırılmasıdır. Bu işlem sıklıkla cam kimyasalının doğasının değiştirilmesi için kullanılır. Kimyasal işlemlerin yanı sıra, yaygın olarak kullanılan basit bir fiziksel iyileştirme de bulunmaktadır. Silikon karbür (SiC) kağıtla öğütme, yüzey alanını ve yüzey pürüzlülüğünü sürekli arttıran bir yöntemdir. Bu işlem etkili bir alan olan Van der Waals kuvvet alanını

arttırmaktadır. Sonuç olarak bu işlemler malzemenin yüzeye yapışmasını olumlu etkilemektedir (Chitvoranund vd., 2013: 62). Cam yüzeylerini temizleme işlemi genel olarak partikül giderimi ve aktif silanol alanlarını cam yüzeyinde oluşturma olarak iki grupta toplanmaktadır. Partiküllerin substrattan uzaklaştırılmasını sağlamak için, kolay uygulanan ve etkili bir işlem, bir sulu yüzey aktif cismi çözeltisinde ultrasonik banyonun kullanılmasıdır. Numune, yüzey aktif çözelti içerisine yerleştirilir ve bir ultrasonik banyo içerisinde bir dakika ile on beş dakika arasında değişen bir süre boyunca temizlenir. Bu temizliği, alt tabakanın durulanması ve kurutulması işlemleri izlemektedir. Ultrasonik bir banyoda etkili temizlik için, üç temel bileşen kontrol edilmelidir: yeterli konsantrasyonda bir yüzey aktif madde çözeltisinin varlığı, çalışma sıcaklığı ve çözeltinin gazdan arındırılmasıdır (Aegerter ve Mennig, 2004: 26). Cam yüzeylerini temizleme yöntemlerinden biri de spreyleme temizleme yöntemidir. Spreyleme temizleme, partikül kirleticilerin yüzeylerden uzaklaştırılması için alternatif bir işlem sağlamaktadır (Pulker, 1984: 52). Bu tekniğin, 5 mikrondan büyük boyuttaki partikülleri etkili bir şekilde giderebildiği bilinmektedir (Stowers, 1978: 751). Son zamanlarda yapılan çalışmalar ultrasonik temizlemenin, bir mikron büyüklüğünde partikülleri %95 verimlilikle ve 0,5 mikron boyutundaki partikülleri ise %0,5 verimlilikle temizleyebileceğini ortaya koymaktadır. Ultrasonik temizleme mikron ve mikron altı partikül boyutlarını kaldırabildiği halde, spreylemenin beş mikrondan büyük partiküller için hızlı ve verimli olduğu söylenebilir (Awad, 1996: 12). Cam yüzeylerini temizleme işlemlerinden diğerleri asit ve alkali çözelti temizliğidir. Alkali temizleme, genellikle cam yüzeyin hafif bir şekilde aşınmasını içerir. Asit temizliği, bileşenleri cam yüzeyinden ayırabilmesine rağmen, genellikle camın aşındırılmasını gerektirmez. Asit temizliği araştırma laboratuvarlarında cam ve silika yüzeylerin küçük ölçekli temizliği için en yaygın kullanılan prosedürlerden biridir. Temel kimyasalların satın alınmasını ve bir davlumbazın kullanılmasını gerektiren, kurulumu kolay bir yöntem olma avantajına sahiptir. Bununla birlikte, önemli toksik atık ürünleri üretir ve bu nedenle endüstriyel uygulamalar için nadiren kullanılabilir (Dislich ve Hinz, 1982: 12). Asit aşındırmasındaki temel prosedür derişik bir asiti güçlü bir oksitleyici ajan ile karıştırma işlemidir ve genellikle piranha çözeltisi, HF çözeltisi vb. güçlü aşındırıcı çözeltiler ile yüzey aşındırılır ve aktifleştirilir (Mukherjee, 1984: 178). Alkali temizleme işleminde ise genellikle suda çözülmüş sodyum hidroksitten (veya potasyum hidroksitten) yapılan çözeltiler, cam yüzeyini hafifçe aşındırmak için tasarlanmıştır. pH 9'un üzerindeki çözeltiler, cam yüzeylerini aşındırmaya başlamaktadır. Cam oda sıcaklığında on beş dakika doymuş bir sulu sodyum hidroksit çözeltisine maruz bırakılarak temizlenebilir. Alkali çözelti ile temizlik, cam yüzey üzerinde kalan alkali nötralize etmek için 1 M hidroklorik asit içine beş dakikalık

bir daldırma işlemi ile devam ettirilir. Bu işlem cam yüzeylerin 20 dakika saf su içerisinde bekletilmesiyle sonlandırılır (Aegerter ve Mennig, 2004: 27).

2.7. UV Işınması ve UV Koruyucu Malzemeler

Güneş ışınımı 0,7–3000 nm geniş dalga boyu aralığında değişen bir enerji spektrumudur ve dünya üzerine ulaşabilen spektrum alanı ise 280–3000 nm arasındadır; ultraviyole spektrum kısmı ise 290–400 nm değerleri arasında kalmaktadır (Das, 2010: 15). Doğal güneş ışığının elektromanyetik enerji spektrumu (Şekil 2.10) 5 kısımdan oluşmaktadır: radyo dalgaları, infrared radyasyonu, görünür ışık, ultraviyole ışık ve X-ışınları. Ultraviyole ışık, dalga boyları 100 ve 400 nm aralığında olan elektromanyetik spektrumdur (Nielsen vd., 2008: 36).



Şekil 2.10. Elektromanyetik spektrum
Kaynak: (Ergindemir, 2016: 8)

Ultraviyole (UV) ışık da kendi arasında 3 farklı dalga boyuna sahiptir. Bunlar Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Ultraviyole ışık dalga boyları

İsim	Kısaltma	Dalgaboyu, nm	Foton enerjisi, eV
Ultraviyole A	UV-A	400-315	3,10-3,94
Ultraviyole B	UV-B	315-280	3,94-4,43
Ultraviyole C	UV-C	280-100	4,43-12,4

Güneş ışınımı, büyük ölçüde cildin çok katmanlı yapısı ve radyasyonun fiziksel özellikleri (yani dalga boyu) tarafından belirlenen absorpsiyon, yansıma ve saçılma mekanizmaları yoluyla ciltle etkileşime girmektedir. Daha büyük enerjiye sahip fotonlar ile karakterize edilen UVB (290–320 nm), cilde daha az nüfuz etmektedir. Buna karşılık, dalga

boyu UV-B'den UV-A'ya görünür bir şekilde arttıkça, her bir fotonun taşıdığı enerji azalır, ancak biyolojik dokuya nüfuz etme kabiliyeti artar (Nielsen vd., 2008: 36).

Son yıllarda, ozon tabakasının yeryüzünün atmosferindeki imhası insan, bitki ve hayvan yaşamı için artan risklere yol açmıştır. Ultraviyole (UV) radyasyon, serbest radikallerin oluşumunu tetiklediğinden, insan cildinin UV radyasyonuna uzun süre maruz kalması, yaşlanma, deoksiribo nükleik asit (DNA) hasarı, cilt kızarması, akne ve hatta cilt kanseri gibi sağlık sorunlarına neden olabilmektedir (El Shafei ve Abou-Okeil, 2011: 508). Ek olarak, UV radyasyonuna bağlı hasar, boyaların ve pigmentlerin renginin solması, yıpranma, plastiklerin sararması, parlaklık ve mekanik özelliklerin kaybı (çatlama) ile de ilişkilendirilebilmektedir (Yousif ve Haddad, 2013: 398). Güneş ışığının gıdalar üzerinde de olumsuz etkileri bulunmaktadır. Işımayla birlikte gıdalarda görülen zararlı etkiler, yağların oksidasyonu, hoş olmayan tatların oluşumu, A, B ve C vitamini kaybı, etlerde miyogloblin gibi renk pigmentlerinin bozulması olarak ortaya çıkmaktadır (Bekbölet, 1990: 431). Bu nedenle, UV koruyucu malzemelerin incelenmesi ve geliştirilmesi çok önemli bir konu haline gelmiştir. UV emici bir malzeme olmak için, yüksek şeffaflık, yüksek UV emme katsayısı, yüksek fotostabilite ve uygun fiyatta olmak üzere çeşitli özellikler bulunmalıdır. Endüstride mevcut inorganik ve organik UV koruyucu malzemeler vardır. Organik maddeleri UV radyasyonundan korumak için organik UV koruyucular kullanılmıştır. Bununla birlikte, yaygın olarak kullanılan koruyucuların UV ışınması üzerine gömülmesinde kullanılan polimer matrislerinin düşük stabilitesi, uygulamalarını ciddi şekilde sınırlandırmaktadır (Hattori vd., 2014: 16382). UV radyasyonuna karşı etkili bir koruma sağlamak için, UV koruyucu moleküllerin gereksinimlerinden biri, foto fizik bir işlemle emilen radyasyon enerjisini daha az zararlı termal enerjiye dönüştürme kabiliyetidir. Metal oksit yarı iletken olan inorganik malzemeler UV radyasyonunu etkili bir şekilde emebilir ve iyi ısı direnci özellikleri sergileyebilir. Bu inorganik malzemeler şeffaf inorganik matrisler olarak kullanılırlar veya polimerlere UV emiciler olarak gömülürler. Titanyum dioksit (TiO₂), seryum oksit (CeO₂) ve çinko oksit (ZnO) UV koruyucu özelliklere sahip inorganik bileşiklerdendir. Bu bileşiklerin bazıları renkli oldukları için kullanım alanları sınırlanmaktadır (Ghamsari vd., 2017: 208).

2.8. Zeytinyağı Depolaması ile İlgili Genel Bilgiler

Zeytinyağının uygun depolama teknikleri, sadece yağın tadını korumak için değil, aynı zamanda besin profilini olumsuz yönde etkilemesini engellemek için çok önemlidir.

Zeytinyağı, yenilebilir diğer yağlardan daha uzun süre saklanabilir ve uygun şekilde saklanırsa bozulması yıllar almaktadır. Sızma zeytinyağı, yüksek fenolik bileşikler, tokoferol,

karotenoidler ve tekli doymamış yağ asitleri içerdiğinden diğer yenilebilir yağlardan daha kararlıdır. İşlemden sonra ve depolama sırasında zeytinyağının kalitesini etkileyen en önemli faktörler çevre, sıcaklık, ışığa maruz kalma ve oksijenle temastır. Işık, yağın bozulmasına neden olan reaksiyonların başlatıcısıdır. Klorofil gibi hassaslaştırıcılar, foto oksidasyonun geliştirilmesinde rol oynayabilir. Genel olarak ürün kalitesinin en uzun süre boyunca optimum seviyede tutulması arzu edilir (Mendez ve Falque, 2007: 522). Zeytinyağının raf ömrü, zeytin kalitesinden işleme teknolojilerine kadar farklı faktörlerden etkilenebilir, ancak paketleme dahil uygun depolama koşullarının seçimi büyük önem taşımaktadır. Ambalaj, ürünü oksijen ve ışıktan koruyarak zeytinyağı kalitesini doğrudan etkilemektedir. Yoğun yapay ışığa ve gün ışığına maruz kalan yağların raf ömrü, karanlıkta tutulan yağlardan daha kısadır. Ayrıca depolama sıcaklığı, azot atmosferinin kullanılması ve üst boşluk hacmindeki oksijenin azaltılması depolama süresi boyunca kalite değişikliklerini önemli ölçüde kontrol edebilmektedir (Piscopo ve Poiana, 2012: 208). Doğal sızma zeytinyağı, zeytin meyvelerinden elde edilen taze bir meyve yağıdır. Diğer yağlarda olduğu gibi zeytinyağının tazeliği ve lezzet kalitesi zamanla azalır ve bozulma oranı ambalajlama türünden etkilenir. Raf ömrünü en üst düzeye çıkarmak için, ideal ambalaj malzemesi ışık ve hava girmesini önlemeli ve yağlar karanlıkta 16-18°C’de saklanmalıdır (Wang vd., 2014: 1). Tablo 2.2 zeytinyağındaki kimyasal bileşenlerin yağın raf ömrünü nasıl etkilediğini göstermektedir.

Tablo 2.2. Zeytinyağındaki kimyasal bileşenlerin yağın raf ömrü üzerindeki etkisi

Kimyasal bileşen	Raf ömrü üzerindeki etkisi
Yağ asitleri	Linoleik asit gibi yüksek oranda doymamış yağ asitleri raf ömrünü kısaltır; stearik asit ve palmitik asit gibi yüksek düzeyde doymuş yağ asitleri, raf ömrünü uzatmaya yardımcı olur.
Peroksit değeri	Serbest yağ asitleri oksidasyonu kolaylaştırır ve raf ömrünü kısaltır.
İz metaller	İz metaller oksidasyonu teşvik eder ve raf ömrünü kısaltır.
Oksijen	Oksijen oksidasyonu arttırır ve raf ömrünü kısaltır.
Nem	Nem oksidasyonu arttırır ve raf ömrünü kısaltır.
Fenolik içerik	Fenolikler antioksidanlardır ve raf ömrünü uzatmaya yardımcı olur.

Kaynak: (Wang, 2014: 1)

Zeytinyağı farklı ambalaj malzemelerinde depolanabilmektedir. Bunlardan bazıları cam, alüminyum, teneke kutular, paslanmaz çelik, plastik malzemeler ve kaplamalı kartonlardır.

Cam zeytinyağı için iyi araştırılmış bir ambalaj malzemesidir. Koyu cam, şeffaf camdan daha iyi bir ışık koruması sağlar, ancak her ikisi de plastik malzemelerden daha iyi bir koruma sunmaktadır. Şeffaf cam, renkli camdan daha yüksek tüketici kabulüne sahiptir, ancak foto-oksidasyon, şeffaf camda daha kolay bir şekilde gerçekleşir, bu nedenle ya bir etiket ya da UV engelleyici ile şeffaf cam paketlerinin neredeyse tamamen kaplanması tavsiye edilmektedir. Camın dezavantajları kırılabilirliği ve ağır olmasıdır. Yayınlanmış zeytinyağı araştırmalarında şeffaf camların farklı renkli cam kaplar (amber ve yeşil) arasındaki paralel karşılaştırması eksiktir (Piergiovanni ve Limbo, 2009: 317).

Zeytinyağı için **alüminyum** ambalajlar kapsamlı olarak incelenmemiştir. Alüminyum, ışık ve oksijenden koruma sağlar, ancak yüksek maliyet dezavantajlı olabilir. Toksik alüminyum iyonlarının yağa geçişini ve azalan yağ kalitesini önlemek için alüminyum ambalajların iç kısmını gıda sınıfı emaye ile kaplamak gerekmektedir (Kiritsakis vd., 2002: 673).

Teneke kutular bazı araştırmacılar tarafından tavsiye edilmiştir, çünkü teneke ışık ve oksijeni engellerken, aynı zamanda hafif olma avantajını da sunmaktadır. Diğer araştırmacılar teneke kutuların uygun olmadığını savunmuşlardır, bunun sebebi olarak da bir süre sonra teneke tabanında meydana gelen tortunun yağın kalitesinde azalmaya neden olduğunu belirtmişlerdir.

Teneke kutuların yeniden doldurulması tavsiye edilmez, çünkü bu kaplar zaman içinde oksidatif reaksiyonları hızlandıran ve böylece yağ için çok daha düşük raf ömrüne yol açan bileşikler korozyona uğratar ve serbest bırakır (Dabbou vd., 2011: 16937).

Paslanmaz çelik, oksijen, ışık, nem ve mikroorganizmalardan mükemmel koruma sağlar ve zeytinyağı üreticileri için en iyi dökme depolama seçeneğidir. Bununla birlikte, yüksek maliyeti ve ağırlığı, ticari ambalajlar için çok uygun olmamaktadır (Piscopo ve Poiana, 2012: 208).

Plastik malzemeler hafif ve dayanıklı olma gibi avantajlara sahiptir. Plastik malzemelerin önemli bir dezavantajı, hava ve nemin nüfuz etmesine izin veren gözeneklilikleridir. Işık penetrasyonu, şeffaf plastiklerin ek bir dezavantajıdır. Küçük moleküllerin plastikten migrasyonu, yağ kalitesini ve gıda güvenliğini azaltabilir. Bir zamanlar, polivinil klorür (PVC), yenilebilir yağlar için popüler bir ambalaj malzemesiydi, ancak bu kaplar, polietilen tereftalat (PET) ile değiştirilmiştir, çünkü PVC'nin zararlı vinil

klorür monomerleri, depolama sırasında çözülebilmektedir. PET, diğer plastik malzemelere göre oksijen ve yağ geçirgenliğine karşı daha dirençlidir. PET'e radikal süpürücü ve/veya oksijen bariyerleri eklemek petrolün korunmasını artıracaktır, ancak bu gelişmeler aynı zamanda maliyetleri artıracaktır (sadece oksijen bariyerleri için yaklaşık %17) (Del Nobile vd., 2003: 189).

Kaplanmış karton, oksijen ve ışığı bloke ederek zeytinyağı kalitesini korumada oldukça etkilidir. Ambalaj, bazı büyük hacimde çalışan markalar tarafından kullanılmasına rağmen, tüketici için pek tercih edilen bir çeşit değildir (Wang, 2014: 2).

2.9. Literatür Araştırmaları

2.9.1. BNNSs üretimi ile ilgili yapılmış çalışmalar

Bor nitrür nanotabakaların sıvı eksfoliasyon yöntemiyle üretildiği birçok çalışma mevcuttur.

Li ve arkadaşları 2012'de yaptıkları çalışmada %0,191 verimle hekzagonal BNNS'ler üretmek için kimyasal pullandırma yöntemini kullanmışlardır. Bildirilen yöntemde, belirlenmiş molar oranda (NaOH: KOH=51,5:48,5) eritilmiş hidroksitler, sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH), katmanlı bir yöntemle h-BN pul pul dökümü uygulanmıştır. Karışım politetrafloroetilen (PTFE) otoklava aktarıldıktan sonra 180°C'de 2 saat ısıtılmıştır. Daha sonraki karakterizasyonlar, pul pul döküm işleminin birden fazla basamak içerdiğini ortaya koymuştur; bu adımlar: 1) tabaka kenarlarında nanotabakaların kendiliğinden kaplanması; 2) BNNS tabakalarına eriyik hidroksit yerleştirilmesi ve 3) nanotabakaların reaktif kesme veya doğrudan soyulması adımlarını içermektedir (Li vd., 2013: 2200).

Wang ve arkadaşlarının 2011 yılında yapmış oldukları çalışmada bor nitrür nanotabakalar metansülfonik asitte büyük ölçekli olarak pul pul dökülme yöntemi ile üretilmiştir. h-BN (0,2 g), kapalı bir şişedeki 100 mL'lik metansülfonik asit içinde başlangıçtaki konsantrasyonu 2 mg/mL olacak şekilde dağıtılmıştır. Karışım daha sonra 8 saat düşük güçlü bir sonik banyoda sonikasyona tabi tutulup ardından 90 dakika boyunca 4000 rpm'de santrifüj edilmiştir ve bu işlemde sonra turuncu bir üst sıvı elde edilmiştir. Sedimentler, santrifüj işleminden sonra birkaç kez su ile yıkanmıştır ve önceden tartılmış bir filtre yardımıyla süzülükten sonra yüzen maddede bor nitrür nanotabaka konsantrasyonunu belirlemek için kurutulmuştur. Bu çalışmada bor nitrür nanotabakaları ilk defa metansülfonik asit içindeki h-BN partiküllerinin sıvı fazda eksfoliasyonuyla üretilmiştir. Araştırmacılar bu

tür sülfonik asitin yaygın olarak kullanılan organik çözücülerle kıyaslandığında BNNS'nin pul pul dökülmesine ve stabilize edilmesine karşı daha güçlü olduğunu belirtmişlerdir. Ürünün metansülfonik asit çözeltisindeki veriminin 0,3 mg/mL'ye kadar çıkabileceği sonucuna varmışlardır. Spektroskopik ölçümler, işlem sırasında BNNS'nin oksidasyonunun gerçekleşmediğini ortaya koymuştur. TEM ve AFM ölçümleri BNNS'nin başarılı eksfoliasyonunu teyit etmiştir ve elde edilen BNNS'lerin çoğunun kalınlığı 3 nm'den daha düşük bulunmuştur (Wang vd., 2011: 11371).

Zhi ve arkadaşları 2009 yılında yaptıkları çalışmada geniş ölçekli bor nitrür nanotabaka sentezlemişlerdir. Çalışmada güçlü bir polar çözücü olan N,N-dimetilformamit (DMF) kullanılmıştır. Sonikasyon-santrifüj tekniğini kullanarak yüksek verimli 2D BNNS'ler üretmek için etkili bir yöntem belirtmişlerdir. Tozun 10 saat boyunca dağılması için DMF (40 mL) uç tipi sonikasyona tabi tutulmuştur. Daha sonra çözeltide kalan büyük boyutlu BN parçacıklarının giderilmesi için 5000-8000 devirde santrifüj işlemi yapılmıştır. Bu yöntem bazı avantajlara sahiptir: i) BNNS'lerin miligram düzeylerine erişilebilir; ii) sonuçta saf BNNS'ler son derece saf bir öncül temelinde elde edilir; iii) ortalama nanotabaka kalınlığı santrifüj hızıyla ayarlanabilir. Araştırmacılar elde ettikleri bor nitrür nanotabakaları kompozit üretiminde kullanarak kompozitlerin mekanik mukavemetini %22 oranında arttırmışlardır (Zhi vd., 2009: 2889).

Liu ve arkadaşları ise hegzagonal yapıdaki bor nitrür nanotabakaları yüksek performanslı alev geciktirici kaplama olarak kullanmışlardır. Gerçekleştirdikleri eksfoliasyon proseslerinde 4 g bulk halindeki BN tozu, önceden hazırlanmış 100 mL'lik Sodyum dodesilbensülfonat (SDBS)/su çözeltisinde dağıtılmıştır. Burada, SDBS konsantrasyonu 1 mg/mL'ye sabitlenmiştir. BN/SDBS/su dağılımı, uç tipi sonikatörde 3 saniye açık ve 3 saniye kapalı olmak üzere 4 saat boyunca sonike edilmiştir. Süspansiyon, üretilen ısıyı bastırmak için buz banyosunda tutulmuştur. 4 saat sonikasyondan sonra, süspansiyon gece boyunca boşa tutulmuştur ve üst tarafında %80 oranında yüzen madde toplanmıştır. Daha sonra 1500 rpm'de 90 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Bu işlemden sonra süspansiyonun üst tarafında %60 oranında yüzer madde toplanmıştır ve kalan tortu atılmıştır. Bu aşamada elde edilen süspansiyon tamamen BNNSs'dir ancak yarı saydamdır. Yüksek konsantrasyon elde etmek için yüksek hızlı santrifüj işlemi yapılmıştır. Sonuç olarak Liu ve arkadaşları ahşap için yüksek performanslı bağlayıcı içermeyen, yangına dayanıklı kaplama olarak eksfoliyasyonlu h-BN nanotabakaların kullanımını kanıtlamışlardır. Ateşe maruz kaldıktan sonra ahşap malzemenin yüzeyi bozulmadan kalmıştır (Liu vd., 2016: 1602456).

Bor nitrür nanotabakaları üzerine başka bir araştırma ise 2015 yılında Marsh ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Hekzagonal bor nitrürün süspansiyonu yardımcı çözeltiler kullanılarak hazırlanmıştır. Bu sistem, ortak organik çözücüler su ile birleştirilerek, h-BN'yi ayrı bileşenlerde çok daha verimli biçimde eriten ve askıda bırakan bir karışım oluşturmak için bir araya getirmektedir. Bu şekilde, her biri kendi başlarına h-BN'yi başarıyla soymak için gösterilen iki solvent türünün yararları elde edilmektedir. Çözücüler molekül ağırlıkları, kaynama noktası, kullanım rahatlığı ve güvenlik hususları temel alınarak seçilmiştir. Bu kriterler esas alındığında, metanol (MeOH), etanol (EtOH), 1-propanol (1-prop), 2-propanol (IPA), aseton ve tert-bütanol (tBA) seçilmiştir. BNNS, ultrasonikasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Bulk h-BN tozu bir yardımcı-çözücü karışımına 2 mg/mL'lik bir yükleme ile eklenmiştir. Süspansiyon, daha sonra, mümkün olan en homojen karıştırmayı sağlamak için her 30 dakikada bir örnek şişeleri döndürerek bir banyo sonikatöründe 3 saat sonike edilmiştir. Numuneler daha sonra 20 dakika boyunca 3200 rpm'de santrifüj edilip, süspansiyonun üzerinde kalan madde analiz için toplanmıştır. UV görünür bölge emilimindeki artışın, artan molekül ağırlığı ile doğru orantılı olduğu, ancak yüzey gerilimi ile ters orantılı olduğu bulunmuştur. Yüzey gerilimi etkili bir eksfoliasyon için tek anahtar faktör değildir bunun yanında çözücünün molekül ağırlığı da önemli bir rol oynamaktadır. Bu durum h-BN'nin yüzeyi ve yardımcı çözücü arasındaki Lennard-Jones potansiyelinin dikkate alınmasının önemini desteklemektedir. Aynı zamanda büyük molekül ağırlığına sahip çözücülerin daha küçük molekül ağırlığına sahip çözücüye göre dağılmış nanotabakaları daha etkili bir şekilde stabilize ettiklerini göstermektedir. Kararlı bir BNNS süspansiyonu oluşturmak için, suda %60 w/w'lik bir tBA karışımının en etkili olduğunu belirtmişlerdir. TEM görüntüleri ise tabakaların pul pul dökülmesini onaylamıştır (Marsh vd., 2015: 187).

Yuan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada BNNS'leri hazırlamak için "düşük sıcaklıkta ısıl genişleme destekli ultrasonik pul pul dökülme" olarak adlandırılan ölçeklenebilir bir pul pul dökülme prosesi gerçekleştirmişlerdir. Bu yöntem sırasında, ilk önce h-BN'nin kenar yüzeylerine alkali işleme hidroksil grupları eklenmiştir. Bitişik BN katmanları arasındaki etkileşimler, H₂'nin -OH grupları ile şiddetli ekzotermik reaksiyonundan kaynaklanan ara tabaka basıncındaki ani bir artışla zayıflamıştır. Karakterizasyon sonuçları elde edilen BNNS'lerin çoğunlukla az katmanlı, geniş alanlı, bazal büyüklüğünün ortalama 1,6 mm ve ortalama veriminin %26 olduğunu göstermiştir (Yuan vd., 2017: 6359).

Chen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada bor nitrürlerin aynı anda dökülmesini sağlamak amacıyla şeker kullanılarak basit ama etkili mekanik kimyasal eksfoliasyon yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemle %87,3'lük yüksek bir eksfoliasyon verimi

elde edilmiştir ve ortaya çıkan BNNS'ler, kovalent olarak şeker (sukroz) molekülleri ile aşılınıp hem su hem de organik sıvılarda iyice dağılmıştır. Deneysel ve yoğunluklu fonksiyonel teori araştırmalarına dayanarak yeni bir mekanik kuvvet kaynaklı pul pul dökölme ve kimyasal aşılama mekanizması önerilmiştir (Chen vd., 2019: 1804810).

Yapılan bir diğer çalışmada bir sodyum hipoklorit sulu çözelti kullanılarak bilyalı öğütme destekli kolay, düşük maliyetli ve yüksek verimli bir pul pul dökölme işlemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemle ticari BN tozlarından birkaç katmanlı (2-4 tabaka) %21 verimle bor nitrür nanotabaka elde etmişlerdir. Ayrıca, az katmanlı h-BN'nin, p-nitrofenolün p-aminofenolden sodyum borhidrür (NaBH₄) ile indirgenmesi için yüksek katalitik aktiviteye sahip gümüş (Ag) nano parçacıklarını desteklemek ve dağıtmak için iyi bir taşıyıcı olduğu gösterilmiştir (Fan vd., 2016: 7155).

Lin ve arkadaşları 2016 yılında yapmış oldukları çalışmada nispeten düşük sıcaklıkta kolay ve etkili bir solvotermal yöntemle h-BN nanotabakaların birkaç atomik tabaka ile sentezlenmesini raporlamışlardır. h-BN, nanotabakanın yaklaşık 1,36 nm (dört atomik katman) kalınlığında ve neredeyse şeffaf bir morfolojiye sahip olduğunu ve alanda düzinelerce kare mikron gösterdiği tespit edilmiştir. Ultra ince h-BN nanotabakalarının gaz algılama özellikleri etanol ve amonyaka karşı test edilmiştir ve üretilen gaz sensörlerinin 300°C optimum çalışma sıcaklığında etanol için hızlı bir tepki ve mükemmel tekrarlanabilirlik gösterdiği tespit edilmiştir (Lin vd., 2016: 971).

Bhimanapati ve arkadaşları ise bor nitrür nanotabakaları elde ederken h-BN'yi basit ve ucuz bir yöntemle işlevselleştirmek için fosforik ve sülfürik asidin karışımını kullanmışlardır. Bu işlevsellik, hBN'nin katmanlı yapısının, tek tabaka halinde dökölmesini, tabakaların boyutlarının kullanılan ana h-BN tozuna bağlı olarak birkaç katmanlı tabakalara yayılmasını sağlamıştır. Eksfoliyede edilmiş h-BN'nin etanol, aseton, deiyonize su ve izopropil alkol gibi çözücülerde stabil olduğu gösterilmiştir ve bu stabilitenin nedeni pul pul dökölme işlemleri sırasında indüklenen kükürt fonksiyonuna bağlanmıştır. Eksfoliyede edilmiş h-BN nanotabakalarının, X-ışını difraksiyonu ile kristal yapıda olduğu doğrulanmıştır ve ayrıca 320 nm'de (3.9 ± 0.1 eV) kükürt işlevine ilişkin optik olarak aktif bir hale gelmişlerdir (Bhimanapati vd., 2014: 11671).

Li ve arkadaşları bor nitrür nanotabaka sentezi için farklı bir yöntem önermişlerdir. Katı borat öncülleri kullanılarak ve %88'e kadar verim ile gram ölçekli BNNSs üretilen bir borat nitridasyonu metodu geliştirilmiştir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları ile birleştirildiğinde, buhar-katı ara yüzeylerde katı BNNS'ler üreten, amonyak buharının katı boratlarla reaksiyona girdiği bir buharlaştırılmış katı mekanizması önerilmiştir.

DFT hesaplamaları, işlemin, amonyak (NH_3) moleküllerinin öncül yüzeyin açığa çıkan magnezyum (Mg) bölgelerine kimyasal olarak adsorbe ettiği ve güçlü bir negatif elektrik alanı oluşturan bir reaksiyonu içerdiğini ortaya koymuştur. Bu elektrik alanı, bor (B) atomunun yüzeyden difüzyonunu ve ayrılmasını kolaylaştırmaktadır ve azot (N) atomuyla reaksiyona girerek BNNS'leri oluşturmaktadır. Buna ek olarak, kompozit malzemelerde dikkate değer ölçüde geliştirilmiş termal iletkenlik bu BNNS'lerin termal iyileştirmedeki kalitesini ve potansiyelini göstermiştir (Li vd., 2018: 57).

Bor nitrür nanotabaka üretimi ile ilgili bir diğer çalışma Guo ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmadır. Bu çalışmada hegzagonal bor nitrür nano-tabakaları, reaktifler olarak bor oksit (B_2O_3), sodyum azotürler (NaN_3) ve 450°C 'de katalizör olarak Mg tozu kullanılarak katı faz sinterleme yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Ürünlerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu ile gözlemlenmiştir ve ürünlerin çok sayıda nanotabakadan oluştuğu görülmüştür. SEM görüntüleri, yaklaşık 500-900 nm çapındaki ve 100 nm kalınlığındaki tabaka benzeri yapıları göstermektedir. Ürünün optik özellikleri fotoluminesans (PL) spektrumunda gözlenmektedir; bu, hazırlanan BN'nin 445 nm'de güçlü görünür ışık yaydığını göstermektedir (Guo vd., 2013: 411).

Mo ve diğerlerinin yakın zamanda yaptıkları bir çalışma farklı morfolojilere sahip hegzagonal bor nitrürlerin, iki aşamalı bir sentetik işlem kullanılarak basit bir yolla büyük ölçekte sentezlenmesine dayanmaktadır. h-BN'nin morfolojisi, ısıl işlem atmosferi değiştirilerek kolayca kontrol edilmiştir. BN nanotabakaları 5 nm'den az kalınlıkta ve hatta sadece iki tabaka kalınlığında ultrasonik işleme katmanlarından ayrılabilir. Azotun konsantrasyonu ve aktivitesi önemli bir rol oynamaktadır ve azotun yüksek aktivitesi hammaddenin reaksiyona girmesi için elverişlidir. Borik asit (H_3BO_3) ve melamin ($\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$) molekülleri, hidrojen bağlı bir yapı ile birbirine bağlı düzlemsel üçgen ile katman benzeri bir morfolojiden oluşmuştur (Mo vd., 2018: 016102).

Zhang ve arkadaşları ise monoethanolamin (MEA) sulu çözeltisi kullanarak hegzagonal bor nitrür nanotabakaların sıvı pul pul dökülme yöntemi ile yüksek verimli üretilmesi üzerine çalışmışlardır. Elde edilen BNNS'ler verim ve yapı karakteristikleri açısından değerlendirilmiştir. Sonuçlar, %30'luk MEA çözeltisinin, BNNS'leri hali hazırda bilinen çözücülerden daha verimli bir şekilde pullaştırabildiğini ve %42'ye kadar yüksek bir verimin elde edildiğini göstermektedir (Zhang vd., 2017: 182).

Thripuranthaka ve arkadaşları etilen glikol gibi uygun bir çözücü içinde ultrasonikasyon yöntemini kullanarak h-BN nanotabakalarının kolay sentezini rapor etmişlerdir. Nano partikül üzerinde yapılan Raman analizi h-BN nanotabakalarının

oluşumunu doğrulamıştır. Ürünler üzerinde gerçekleştirilen UV-absorpsiyon ve fotoluminesans ölçümleri, h-BN'nin tipik absorpsiyon ve lüminesans spektrumlarını göstermiştir. TEM analizine göre elde edilen nanotabakaların boyutları ise birkaç yüz nanometre civarındadır (Thripuranthaka vd., 2014: 035038).

Lei ve arkadaşları ticari olarak temin edilebilen h-BN'nin üre destekli katı pul pul dökülmesine dayanan birkaç katmanlı BN'nin hazırlanması ve fonksiyonelleştirilmesi için tek adımlı bir yöntem geliştirmişlerdir. Bilyalı öğütme ve su ile yıkamadan sonra, birkaç kat BN, farklı konsantrasyonlarda stabil kolloidal çözeltiler oluşturmak üzere sonikasyon olmadan suda kolayca dağıtılabilmektedir. Süspansiyonların konsantrasyonu 30 mg/mL'ye kadar ulaşabilmiştir ki bu BN su süspansiyonları için şu ana kadar bildirilen en yüksek değerdir. Eksfoliye edilmiş BN tabakalarının önerilen üre destekli, yüksek enerjili bilyalı değirmen işleminde verimi %85 olarak bulunmuştur. Elde edilen nanotabakalar birkaç katmandan oluşmaktadır. Kalınlıkları 2,5 nm iken bazal boyutları ise 100 nm'nin altındadır (Lei vd., 2015: 8849).

2.9.2. BNNSs'lerin UV koruyuculuğu ile ilgili yapılmış çalışmalar

UV ışınlarının zararlı etkilerini azaltmak ve malzemelerin özelliklerinin yeterince korunmasını sağlamak için UV absorbe ediciler kullanılmaktadır. Literatürde bor nitrürün UV koruyucu özelliği ile ilgili yapılmış çalışmalar mevcuttur.

Bunlardan bir tanesi Tran ve arkadaşlarının saydam plastiklerin korunması için işlevselleştirilmiş hegzagonal bor nitrür nano kaplamalarını inceledikleri çalışmadır. Saydam plastiklerin sertliğini ve direncini arttırmak, buna ilave olarak UV bozunma seviyesini azaltmak için, bor nitrür, [3- (2-Aminoetilamino) propil] trimetoksisilan ile modifiye edilmiş ve poliüretan kaplamalar içine ağırlıkça %0,2, 0,4 ve 0,8 oranında tekdüze olarak dağıtılmıştır. Kaplanan örnekler FTIR, UV Spektrofotometresi, SEM, Su Temas Açısı ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile analiz edilmiştir. Test sonuçları, fonksiyonelleştirilmiş h-BN ile nano kaplamaların, UV ve diğer fiziksel bozunmalara karşı üstün fiziksel ve kimyasal davranışlar sergilediğini göstermiştir. Araştırmacılar bu nano katmanların diğer metalik yüzeylerin korozyon direncini de arttıracığına inanmaktadır (Tran vd., 2016: 9799).

Gao ve arkadaşları ise yaptıkları çalışmada güçlü ultraviyole katodoluminesans emisyonlu yüksek verimli bor nitrür nanotabakaları sentezlemişlerdir. Hekzagonal bor nitrür (h-BN) nanotabakalar 1100-1300°C'de basit bir metotla katalizör içermeyen kimyasal buhar biriktirme işlemi ile sentezlenmiştir. IR spektrumu ve elektron enerji kaybı spektrumları,

BNNS'ler için sp^2 -hibridizasyonun tipik yapısını göstermektedir. Aynı koşullar altında, karbon nanotüpler için ilk oksidasyon sıcaklığı 400°C iken, BN nanotabakalar için 850°C 'lik bir başlangıç oksidasyon sıcaklığı vardır. Bu durum, güçlü ultraviyole lazer davranışı sergileyen h-BN nanotabakalarının, ultraviyole aralığında güçlü ve dar katodoluminesans emisyonları yarattığını göstermektedir. Yaptıkları çalışma ile bu lüminesan yanıtın duyarsızlığı nedeniyle, BN nanotabakalarının UV rejiminde optik cihazların lazer işlenmesi için son derece ideal olduğu sonucuna varmışlardır (Gao vd., 2009: 15160).

Fu ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada ise bor nitrür nano küreleri oluşturularak UV koruyucu özelliği test edilmiştir. PVB-bor nitrür nano küre kompozitleri oluşturularak yapıya farklı miktarlarda bor nitrür ilavesinin UV koruma özelliğini nasıl değiştirdiği gözlenmiştir. İlk kez, BN nano materyallerinin UV koruyucu kompozitler için dolgu maddesi olarak büyük bir aday olabileceği gösterilmiştir. BN nano küreler, kompozitlerin maksimum uzama analizleri ile gösterilen mükemmel sünekliğini korurken PVB'nin UV koruma performansını önemli ölçüde arttırmıştır (Fu vd., 2015: 115702).

Bisht ve arkadaşlarının 2019 yılında yapmış oldukları çalışmada UV koruyucu amaçlı yapılar için güçlü ve şeffaf bir tabaka sentezlemek üzere bor-nitrür nanotabakaları polimetilmetakrilat (PMMA) ile güçlendirilmiştir. BN nano-tanecikleri, amin grubu ile ağırlıkça %0,1-3 arasında ilave edilerek fonksiyonelleştirilmiştir. UV-B ve UV-C koruma özellikleri, tüm kompozisyonlar için PMMA ile karşılaştırıldığında geliştirilmiştir. PMMA'ya ağırlıkça %0,5 BN ilavesi, UV dalga boyunun %325 oranında bloke edilmesinde iyileşme sağlamıştır ve yüksek ışık geçirgenliği ~%65 olarak görülebilir ışığa ulaşmıştır (Bisht vd., 2019: 1).

Literatür araştırmaları incelendiğinde, cam yüzeyler için UV koruyucu kaplamanın daha önce çalışılmamış olduğu görülmüştür. Bugüne kadar yürütülen araştırmalar, genellikle, cam yapıya dahil edilen UV emici materyallerle ilgilidir.

2.9.3. Bor nitrür ince film üretimi ile ilgili yapılmış çalışmalar

Bor nitrür nanotabakalarının farklı alanlarda kullanılmak üzere farklı yüzeyler üzerine kaplandığı birçok çalışma mevcuttur.

Bunlardan bir tanesi Sun ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptıkları korozyon koruyucu kaplama dolguları olarak çok katmanlı bor nitrür nanotabakalarının üretilmesi üzerine yaptıkları çalışmadır. Çok katmanlı bor nitrür nanotabakaları sıvı-pul pul dökülme yöntemi ile sentezlenmiştir ve PVB kaplamalar için yüksek etkili nano-dolgu maddeleri olarak görev yapmışlardır. Tipik olarak, 0,2 g ticari h-BN tozları, 20 mL N-Sikloheksil-2-pirolidon içinde

12 saat ultrasonik olarak dağıtılmıştır. Elde edilen süspansiyon 2 saat bekletilmiştir ve yığın haldeki h-BN'yi uzaklaştırmak için 500 rpm'de 1 saat santrifüjlenmiştir. Daha sonra, elde edilen dağılım bor nitrür nanotabakaları elde etmek üzere 2 saat 10000 rpm'de santrifüj edilmiştir. BNNSs/PVB kaplamaları farklı oranlarda PVB ve BNNSs'leri karıştırarak hazırlanmıştır. BNNSs 20 mL metanol içinde uniform olarak dağıtılmıştır. 2,0 g PVB tozu, 45°C'de manyetik karıştırıcıda iyi dağılmış BNNS'ler ile çözündürülmüş ve viskoz bir çözelti elde edilmiştir. Boya daha sonra daldırma yöntemi kullanılarak bir bakır numunesi üzerinde kaplanmıştır. Son olarak, boya testten önce en az 24 saat boyunca 20°C'de havada kurutulmuştur. Elektrokimyasal karakterizasyonlar, BNNSs/PVB kompozit kaplama ile korunan bakırın korozyon oranının, bozulmamış PVB kaplamasıyla korunandan 5 kat daha az olduğunu ortaya koymuştur (Sun vd., 2016: 16).

Li ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları çalışmada, su bazlı poliüretan kaplamaların korozyon direncini ve antifriksiyon özelliklerini bor nitrür nanotabakaları ile iyileştirmişlerdir. BN nanotabakaları hidrofilik özelliklerini arttırmak için sodyum hidroksit çözeltisi ile muamele edilmiştir. Su bazlı poliüretan (PU) matris kompozit kaplamalar hem bozulmamış BN hem de iyileştirilmiş BN ile muamele edilmiş ve daha sonra galvanizli çelik yüzeylere uygulanmıştır. PU matrisin korozyon koruma özellikleri ve antifriksiyon özellikleri kaplamalara ağırlıkça %2 fonksiyonelleştirilmiş BN nanotabaka ilavesiyle önemli ölçüde geliştirilmiştir (Li vd., 2018: 57).

Coan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada polimetil metakrilat (PMMA) ve h-BN kompozit materyalleri geliştirilmiştir ve PMMA kaplamasındaki korozyon direnci ile ilgili h-BN miktarının etkisi değerlendirilmiştir. Kompozit kaplamalar AISI 304 paslanmaz çelik yüzeyler üzerine biriktirilmiştir. Sonuçlar, PMMA/h-BN kompozit kaplamaların, saf PMMA'ya kıyasla korozyon direncini geliştirdiğini göstermiştir. Ek olarak, kaplamalar çatlak içermemektedir ve metalik alt tabakaya iyi bağlanmıştır (Coan vd., 2013: 1366).

Rohr ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada polil-kristalimsi altıgen bor nitrür ince filmler, organometalik tek kaynaklı prekürsör boran-trietilamin kompleksi kullanılarak silikon substratlar üzerine, 600-900°C sıcaklık aralığında büyütülmüştür. Hidrojen, taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır ve ilave azot, amonyak moleküler ışını ya da uzak bir plazma yoluyla sağlanmıştır. Filmler fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi, Auger elektron spektroskopisi, geçirimli elektron kırınımı, optik mikroskop ve atomik kuvvet mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Tek moleküler öncüler ve bileşikler aynı molekül içinde hem B hem de N atomları içerdiğinden ve B-N bağı zaten olduğundan, stokiyometriyi kontrol etme ve film büyüme sıcaklığını düşürme avantajına sahiptir. Bu sebeple Rohr ve diğerleri Si 111 ve Si

100 yüzeyleri üzerine yüksek kaliteli polikristal altıgen bor nitrür ince filmlerin 900°C’de tek kaynak öncü boran-trietilamin kompleksinden biriktirilebileceğini göstermişlerdir (Rohr vd., 1998: 9).

Park ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada, plazma kuvvetli atomik tabaka birikimi (ALD) ile atomik kuvvet mikroskobu, geçirimli elektron mikroskobu, Raman spektroskopisi ve X-ışını difraksiyonu gibi çeşitli tekniklerle karakterize edilen, plazma ile güçlendirilmiş atomik tabaka birikimi ile oldukça düzgün ve ölçeklenebilir h-BN filmler üretmişlerdir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve Auger elektron spektroskopisi ile çalışılan film kompozisyonu, 1:1’e yakın bir B: N stokiyometrik oranına karşılık gelmiştir. SEM ve TEM analizleri ALD ile büyütülmüş h-BN filmlerinde h-BN istiflerinin film içinde herhangi bir oryantasyon olmadan rastgele dağıldığını göstermiştir (Park vd., 2017: 40091).

Koepke ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada Ar / H₂ oranını basıncın bir fonksiyonu olarak ve öncül amonyak-boran (H₃N-BH₃) kullanılarak kimyasal buhar biriktirme ile üretilen altıgen bor nitrürün (h-BN) optik, kimyasal ve elektriksel özelliklerini analiz etmişlerdir. P_{TOT} ≤ 2,0 Torr’da büyütülen filmler kalınlıkta tek düzedir, oldukça kristallidir ve sadece h-BN’den oluşmaktadır. Daha büyük P_{TOT}’larda, sabit prekürsör akışı ile, büyüme hızı artmıştır, fakat sonuçta ortaya çıkan h-BN daha amorf, düzensiz ve sp³-bağlı yapıdadır. Çalışma sonucu olarak, H₃N-BH₃ öncüsü kullanılarak toplam basıncın 2,0 Torr altında olması ve öncü akının iyi kontrol edilmesi koşuluyla, geniş alanlı, kristalin h-BN ince filmler elde edilebilmektedir (Koepke vd., 2016: 4169).

Bir diğer çalışmada bor nitrür (BN) kaplamaları, KD-1 SiC lifleri üzerinde borik asit ve üre çözeltisine daldırılarak başarıyla sentezlenmişlerdir ve ardından azot gazı varlığında 1000° C’de ısıl işlem yapılmıştır. SEM mikrografları, BN kaplamanın düzgün olduğunu göstermiştir. XRD ve Raman spektrumu sonuçları, kaplamaların bileşiminin h-BN olduğunu göstermiştir. Yapılan çalışmada aynı zamanda BN inter fazının 2.5D SiC elyaf takviyeli kimyasal buhar sızması (CVI)-SiC matris (SiC/SiC) kompozitlerinin mekanik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Daldırarak kaplama ile elde edilen BN inter fazının, ara yüzey bağlama kuvvetini etkili bir şekilde ayarlayabildiği ve SiCf / SiC kompozitlerinin mekanik özelliklerini geliştirebileceği belirtilmektedir (Donghai vd., 2012: 1).

2.9.4. Yüzey iyileştirmesi ile ilgili yapılmış çalışmalar

Cam yüzeyinde iyileştirme ile ilgili yapılmış olan bazı çalışmalar mevcuttur. Muanpho ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışma altın nano parçacıklarını cam yüzeyine kaplamak için camın yüzeyini iyileştirdikleri çalışmadır. Bu çalışmada cam yüzeyleri

öncelikli olarak etanol ve deiyonize suda 15 dakika boyunca ultrasonik olarak temizlenmiştir. Daha sonra cam yüzeyleri 30:70 hacim oranında hidrojen peroksit (%30) ve sülfürik asit (derişik) karışımı ile 60-80 °C’de 45 dakika süresince muamele edilmiştir. Cam yüzeyleri son olarak 15 dk süresince deiyonize su ile yıkanarak 110 °C’de 45 dakika kurutulmuştur. Yüzeyler temizlendikten sonra çeşitli silan gruplarını (3-mercaptopropyl-trimethoxy-silan (MPTMS), 3-amino-propyl- trimethoxy-silan (APTMS), polietilenimin (PEI) yüzeyi modifiye etmek amacıyla kullanmışlardır. Elde ettikleri kaplamaları AFM ile görüntülemişlerdir. Cam yüzey üzerindeki birikimlerin homojenliği kullanılan yüzey modifiyecilere göre değişim göstermiştir. Altın nano parçacıkları MPTMS ile modifiye edilmiş yüzey üzerine az miktarda tutunurken PEI ile modifiye edilmiş yüzeyde homojen bir kaplama elde edilebilmiştir. İlk iki silan grubu piranha çözeltisiyle yıkama sonucunda ortaya çıkan hidroksil gruplarıyla reaksiyona girerek Si-O kovalent bağıny yüzey üzerinde oluşturmuştur (Muanpho vd., 2006: 1).

Nguyen ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada yüzey iyileştirmesi için 4 farklı yöntem kullanılmıştır. İlk olarak cam yüzeyleri izopropil alkolde yıkanmıştır. 2. olarak 3:1 hidrojen peroksit: sülfürik asit ($H_2O_2:H_2SO_4$) oranında piranha çözeltisi ile 30 dakika boyunca muamele edilip azot ortamında kurutulmuştur. 3. olarak cam yüzeyleri piranha çözeltisinde yıkandıktan sonra yüzeyin negatif polaritesini arttırmak için oksijen plazma ile muamele edilmiştir. Son denemede ise cam yüzeyleri piranha çözeltisinde yıkandıktan sonra amin pozitif fonksiyonel gruplarını arttırmak için amonyak plazma ile muamele edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda oksijen ve amonyak plazma ile muamele edilen yüzeylerdeki karbon miktarının diğer iki yöntemle göre oldukça azaldığı tespit edilmiştir (Nguyen vd., 2016: 231).

Bir diğer çalışmada Wang ve Awadelkarim cam üzerinde polikristalin silikon ince film transistörü elde etmek amacıyla cam yüzeyinin etkisini araştırmışlardır. Kaplama yapmadan önce cam yüzeyini 75°C’lik amonyum/hidrojen peroksit/su ($NH_4/H_2O_2/H_2O$) ve hidroklorik asit/hidrojen peroksit/su ($HCl/H_2O_2/H_2O$) ortamında 10 dakika boyunca bekletmişlerdir. Yüzey iyileştirmesi yapılan ve yapılmayan cam karşılaştırıldığında cam yüzeyinde meydana gelen zengin silisyumun yüzeyin transistör özelliklerini olumlu etkilediğini belirtmişlerdir (Wang ve Awadelkarim, 1998: 77).

Pacaphol ve Ong yaptıkları çalışmada silanların, cam ve alüminyum yüzeylerde nano selüloz film kaplamasında ara yüzey yapışma ve yüzey özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada kenevirden elde edilen sulu süspansiyonda nano fibrillenmiş selüloz kaplama malzemesi olarak kullanılmıştır. Nano selüloz filmlerin cam ve alüminyum alt tabakalar üzerine yapışmasını arttırmak, fiziksel ve mekanik özelliklerini arttırmak için farklı işlevsel

gruplar içeren silanlar kullanılmıştır. Amino grubu içeren silanın, epoksi ve metakriloksi gruplara kıyasla en iyi yapışma performansı sağladığı bulunmuştur; amino silanın daha yüksek oranı, cam ve alüminyum alt tabakalara daha iyi yapışma eğiliminde olmuştur. Amino silan, kaplama filminin yüzey sertliğini, elastik modülünü ve çizilmeye karşı direncini iyileştirmiştir ve ayrıca nano selüloz filmlerin optik özelliklerini ve hidrofobik karakteristiğini geliştirmiştir (Pacaphol ve Ong, 2017: 70).

Chitvoranund ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, elektroliz kaplama ile imal edilen cam substrat üzerine yapılan yüzey işlemlerinin gümüş filmin yüzeye yapışma özelliği üzerine etkilerini incelemiştir. Cam yüzeyi üç farklı yöntemle işleminden geçirilmiştir: HF asit aşındırması, SnCl_2 aktivasyonu ve silisyum karbür kağıt öğütmesidir. Bu işlemden sonra, bir cam slayt oda sıcaklığında 90 dakika boyunca kaplama çözeltisine batırılmıştır. Gümüş filmin cam alt tabakaya yapışma ölçümü çapraz kesim testi ile gerçekleştirilmiştir. HF asitleme işlemi yüzey üzerinde gözenekler yaratmıştır. Gözeneklerin boyutu daldırma süresinin artmasıyla artmıştır. Diğer yandan, hassasiyet sağlamak için cam yüzeyi üzerindeki SnCl_2 kaplama çok pürüzsüz yüzey olan muamele edilmemiş numuneye benzemektedir. SiC kâğıt öğütme işlemi ise yüzeyi çizilmeden daha pürüzsüz hale getirmiştir (Chitvoranund vd., 2013: 62).

Literatürde ve bu tez çalışmasında cam yüzeyler üzerinde iyileştirme amacıyla kullanılan bir diğer malzeme polivinil bürital (PVB)'dir. PVB, vinil butiral, vinil alkol ve vinil asetatın bir kopolimeridir. PVB'ye olan ilgi, geniş aralıklarda değişebilen bir oranda hidrofilik ve hidrofobik polimer birimlerinden oluşan yapısına dayanmaktadır. Genellikle, ticari PVB ağırlıkça %17-22'lik vinil alkol birimleri ve ağırlıkça %1-3 oranında vinil asetat birimleri içermektedir. Hidrofobik vinil butiral grubu terpolimere iyi termoplastik, işlenebilirlik, tokluk, elastikiyet özellik kazandırmaktadır ve birçok polimer ve plastikleştirici ile uyum sağlamaktadır. PVB boyalar için hammadde ve özel bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Son zamanlarda ise boyalar ve seramik süspansiyonlarda, yapıştırıcılarda ve diğer polimerlerle karışım halinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, PVB'nin en önemli uygulama alanı hala PVB'nin neredeyse rekabetsiz olduğu lamine güvenlik camının üretimidir. PVB film, otomotiv endüstrisinde ve konstrüksiyonda kullanılan lamine güvenlik camlarında kullanılmaktadır. Lamine güvenlik camları iki cam tabakası arasında bir PVB filminden oluşmaktadır. PVB ve cam arasındaki yapışma, malzeme yapısının bir fonksiyonudur ve örneğin lamine camların yüzeyi üzerine su adsorpsiyonu gibi harici fenomenlerden etkilenebilir. Bu yapışma, lamine camın hazırlandığı sıcaklıkta cam ve PVB arasındaki ara

yüzey enerjisi bilgisiyle ölçülebilir (Morais vd., 2006: 208). Basit lamine camın (cam/PVB/cam) ara yüzey yapışması çalışmaları farklı araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir.

Sha ve arkadaşları lamine camda bir polimer ara tabakanın cam plakaya yapışmasını ölçmek için gerilim yapışma testi geliştirmiştir (Sha vd., 1997: 46).

Muralidhar ve arkadaşları cam / polimer / cam laminatın, her bir cam levhada tek sıralı çatlaklar ile gerilme yüküne maruz bırakıldıkları teorik ve deneysel bir çalışma sunmuşlardır. Büyük çatlak uzaması sınırı ile sonuçlanan sabit durum kuvvetinin, ara yüzey kırılma enerjisi ve elastik malzeme özelliklerinin ölçülmesiyle ilgili olduğunu belirtmişlerdir. Cam parçalanmasının ve büyük deformasyonların lamine camda kombine etkisi ve ara yüzey dekohezyonu çalışılmıştır. PVB sheet ve PVB lamine cam kullanılarak yapılan yüksek hızlı çekme deneylerinin sonuçları, PVB'nin gerilme-uzama eğrisinin, gerilme oranına göre büyük ölçüde değiştiğini göstermiştir (Muralidhar vd., 2000: 4577).

Ahmad ve arkadaşları 2017 yılında yapmış oldukları çalışmada cam yüzeylerini polivinil bütiral ile iyileştirmişlerdir. Ters mod polimer dağılır sıvı kristal (R-PDLC) cihazının elektro optik özelliklerini güçlendirmek amacıyla cam yüzeyine PVB kaplamışlardır. PVB katmanı oluşturmak için ağırlıkça %0,1 oranında izopropil alkol ile karıştırılmış ve daha sonra indiyum kalay oksit (ITO) camının iletken yüzeyine dağıtılmıştır. PVB katmanının düzenli dağılımı için döndürerek-kaplama tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla, 500 rpm hızda birkaç dakika için döndürmeli kaplayıcı kullanılmıştır ve çözücünün tamamen buharlaştırılması için film oda sıcaklığında kurutulmuştur. Birinci katman kurutulduktan sonra aynı teknikle birinci tabaka üzerine başka bir PVB katmanı üretilmiştir. Yapılan analizler sonucunda PVB ince filminin camın optik ve hidrofobik özelliklerini geliştirdiğini gözlemlemişlerdir (Ahmad vd., 2017: 1).

Aguilar ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışma çok katmanlı güneş kontrol kaplamaları içeren lamine camlarda yapışma kuvveti ile ilgilidir. Çalışmalarında 0,1 mm kalınlığında bir PET tabakasının kullanıldığı beş katlı lamine camın (cam / PVB / PET / PVB/cam) mekanik ve optik özelliklerini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda PVB ile kaplanmış cam numunelerindeki yapışma mukavemeti değerleri ara yüzey yapışma direncinin yüksek olduğunu göstermiştir (Aguilar vd., 2012: 1725).

2.9.5. Zeytinyağı depolaması ile ilgili yapılmış çalışmalar

Sızma zeytinyağlarının farklı koşullarda depolanması ve UV radyasyonu altındaki davranışları ile ilgili yapılmış çalışmalar mevcuttur. Ancak UV radyasyonuna karşı korunması ile ilgili yapılmış çalışmaya rastlanmamıştır.

Vacca ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada bosana ekstra saf zeytinyağının kalitesi üzerinde depolama süresinin ve bulunduğu ortam koşullarının etkisi incelenmiştir. Extra saf zeytinyağları, hermetik olarak kapalı 60 mL renksiz cam şişelerde saklanmıştır. Şişeler 3 mL'lik bir boşluk bırakılarak doldurulmuştur ve doğrudan güneş ışığına ya da karanlıkta 18 ay boyunca oda sıcaklığında $22 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 'de bırakılmıştır. Analizler, zeytinyağı örnekleri laboratuvara ulaşır ulaşmaz 2, 4, 6, 8, 12 ve 18 aylık depolama sonrası yapılmıştır. Yağların analiz sonuçları, tüm parametrelerin depolama sırasında önemli değişikliklere uğradığını göstermiştir: serbest asitlik, peroksit ve ultraviyole spektrofotometrik indeksler, EEC Yönetmeliği 2568/91 ve 1989/03'te belirtilen sınırların altında kalmıştır. Fenol ve a-tokoferol içeriği depolama sırasında azalmıştır (sırasıyla %42,0 ve %29,6), klorofil ve karotenoidler ise 8 aylık depolama sonrasında (sırasıyla %49 ve %30) düşmüştür; 8 aydan sonra değerler sabit kalmıştır. Oksidatif stabilite ve antioksidan aktivite 18 ay boyunca değişmemiştir. Fenoller, yağın antioksidan aktivitesi ile anlamlı bir şekilde korele iken, Rancimat tarafından ölçülen oksidatif stabilite, karotenoidler, klorofiller, fenoller ve a-tokoferol ile herhangi bir ilişki göstermemiştir. Maruz kalma koşulları ile ilgili olarak, karanlıkta depolama beklendiği gibi yağın kalitesini korumakta daha iyi sonuç göstermiştir (Vacca vd., 2006: 139).

Dabbou ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ambalaj malzemesinin ve depolama süresinin zeytinyağı kalitesine etkisini araştırmışlardır. Farklı ambalaj malzemelerinin (paslanmaz çelik, kavanoz, şeffaf polietilen tereftalat, berrak cam ve koyu cam şişeler) doğal sızma zeytinyağının (EVOO) kalite özelliklerine etkisi farklı depolama sürelerinde (0 -12 ay) incelenmiştir. Kavanozlarda depolanmış olan yağlar kalite özelliklerinde ve palmitik asit seviyesinde kademeli bir artışa sahip yağlardır. Kavanozlarda ve PET'de depolanmış yağlarda antioksidanların (karoten, klorofil ve toplam fenol) içeriğinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Kalite indeksleri, ambalaj malzemesi tipi ve depolama süresinden oldukça etkilenmiştir. Genel olarak, sonuçlar, paslanmaz çelik ve koyu camlardaki yağların depolanmasının en uygun şekilde ortaya çıktığını, dolayısıyla, temel olarak yağın içeriğindeki antioksidanların, rafine edilmemiş bir zeytinyağındaki kalite endeksleriyle korunmasını desteklediğini ortaya koymuştur (Dabbou vd., 2011: 16937).

Luna ve arkadaşlarının 2006 yılında yapmış oldukları çalışmada UV radyasyonunun, saf zeytinyağlarının (Arbequina ve Picual) kimyasal ve duyusal özellikleri üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. UV radyasyonunun küçük dozları bile, sızma zeytinyağı örneklerinin oksidasyona uğramasına neden olmuştur. UV bozunması sonrasında acı ve meyveli duyusal özelliklerin yoğunluğu ile toplam fenol ve yağ asit miktarları düşerken, bozulmuş içeriklerin

duyusal özellikleri artmıştır. Asetaldehit, 2-butenal, 2-pental, oktan, oktanal, heksanal, nonanal, ve 2-decenal, en çok etkilenen ve radyasyon işlemi sırasında önemli artış gösteren uçucu bileşiklerdir. Nonanal, heksanal ve pentanal, bozulmuş içeriklerin duyusal özellikleri ile yüksek korelasyon (sırasıyla %90, %86 ve %86) göstermiştir (Luna vd., 2006: 4790).

Pristouiri ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise doğal sızma zeytinyağının kalite özelliklerine ambalaj parametrelerinin (ışık ve oksijen iletimi, tepe boşluğu hacmi) ve depolama sıcaklığının etkisi depolama süresinin (0-12 ay) bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Test edilen ambalaj malzemeleri arasında saydam cam, şeffaf polietilen tereftalat (PET), şeffaf PET + UV engelleyici, şeffaf alüminyum folyo ve şeffaf polipropilen (PP) şişeler ile kaplanmış PET bulunmaktadır. 12 aylık depolama süresi boyunca izlenen kalite parametreleri: asitlik, peroksit değeri (PV), spektrofotometrik indeksler (K232, K270) ve renk ölçümüdür. Sonuçlar, zeytinyağı ambalajı için en iyi ambalaj malzemesinin cam ve ardından PET olduğunu göstermiştir. PP'nin zeytinyağı depolaması için uygun olmadığı kanıtlanmıştır. Zeytinyağı numunelerinin ışığa, yüksek depolama sıcaklıklarına (35°C) ve büyük başlık alanlarına maruz kalması, ürün kalitesi parametrelerinde önemli bozulmalara neden olmuştur. En belirgin etki sıcaklık ve ışıktır, en küçük etki ise tepe boşluğu hacminin ve ambalaj malzemesinin oksijen geçirgenliğinin olmasıdır. Zeytinyağı rengi 12 ay boyunca ışığa maruz kalan 35°C'de zeytinyağı depolama hariç depolama koşullarından büyük ölçüde etkilenmemiştir. Doğal sızma zeytinyağının raf ömrü, 22°C'ye kadar olan sıcaklıklarda karanlıkta şeffaf cam içinde 6 ay süre ile, 22°C'de karanlıkta PET ambalajlarda 3 ay ve 22°C'de, karanlıkta PP ambalaj içerisinde 3 aydan daha az süre ile paketlenmiştir. Zeytinyağı örnekleri ışığa maruz bırakıldığında, zeytinyağı raf ömrü PET + alüminyum folyo ile paklendiğinde 9 ay; PET + UV engelleyicide 3 ay ve berrak PET ambalajda ise 3 aydan az olarak belirlenmiştir (Pristouiri vd., 2010: 412).

Caponio ve arkadaşları doğal sızma zeytinyağı kalitesine depolama sırasında ışığa maruz kalmanın etkisi üzerine çalışmışlardır. Karanlıkta depolanan sızma yağın kalitesiyle kıyaslandığında, ışığa maruz kalmanın 12 aylık bir depolama süresince sızma yağın kalitesi üzerindeki etkisini incelemek için deneysel bir araştırma yapılmıştır. Sonuçlar, ışık altında depolanan yağların, karanlıkta depolanan yağlardan daha düşük tokoferol, karotenoid ve klorofil içeriğine sahip olduğunu göstermiştir. Dahası, karanlıkta depolanan yağlar esas olarak birincil oksidasyon ürünlerini içerirken, ışıktaki tutulan yağlar alumina ile saflaştırıldıktan sonra bile yasal limitleri aşan K270 değerleri ile ikincil oksidasyon ürünlerini içermektedir. Genel olarak elde edilen sonuçlar ışık altında depolanan yağların raf ömrünün karanlıkta depolanan

yağlardan daha az olduğunu ve sadece 2 ay ışığa maruz kaldıktan sonra yağların artık sızma olarak kabul edilemeyeceğini göstermektedir (Caponio vd., 2005: 92).

Yıldırım 2009 yılında yaptığı tez çalışmasında oda sıcaklığı ve buzdolabında 14 ay boyunca depolanan doğal zeytinyağlarının başlıca kalite parametreleri, yağ asitleri ve fenolik madde kompozisyonlarındaki değişimlerini gözlemlemiştir. Ekstre edilmiş (Erkence ve Ayvalık) zeytinyağları ile Kuzey ve Güney Ege bölgelerine ait ticari zeytinyağlarının (Altınoluk, Ezine, Bayındır ve Ortaklar) peroksit değerleri, spesifik absorbans değerleri, toplam fenol içerikleri, serbest yağ asitliği, yağ asidi ve fenol profilleri belirlenmiştir. Zeytinyağı örneklerinin serbest asitliği ve K232 absorbans değerleri kabul edilir sınırlar içerisinde kalırken, peroksit değerleri ve K270 absorbans değerleri 7 ve 9 aydan sonra sınır değerlerini geçmişlerdir. Hidroksitirosol, tirosol, kafeik asit, vanilik asit, kumarik asit, sinamik asit, luteolin ve apigenin Türk doğal sızma zeytinyağlarının başlıca fenolikleri olarak belirlenmiştir. Depolama sırasında hidroksitirosol ve tirosol miktarları artarken, diğer fenolik maddelerin miktarlarında azalma görülmüştür. Yüksek miktarda doymamış yağ asidi içeren keten tohumu yağı %5-15 oranlarında zeytinyağı ile karıştırılmış, keten tohumu yağının oksidasyon özelliklerindeki değişiklikler gözlenmiştir. %15 oranında keten tohumu yağına eklenen zeytinyağı, keten tohumu yağının oksidatif stabilitesini arttırmıştır. (Yıldırım, 2009: 117).

Kocaayan 2013 yılında bitirmiş olduğu tez çalışmasında zeytinyağının depolanması sırasında ışığın ve bazı pigmentlerin (klorofil ve karoten) renk ve kalite özellikleri üzerine etkilerini çalışmıştır. Denemeler beş farklı örnek grubu: klorofil-a ilaveli, klorofil- b ilaveli, beta-karoten ilaveli, lutein ilaveli ve kontrol grubu (pigment ilavesiz), 2 farklı depolama ortamı: karanlık ve ışıklı, 2 farklı ambalaj materyali: cam ve plastik şişe kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları, doğal sızma zeytinyağının depolanmanın ilk 8. ayı boyunca klorofil konsantrasyonunda önemli kayıplara neden olduğunu göstermiştir. Diğer yandan karotenoid kısmının oldukça stabil olduğu gözlenmiştir. Cam ve plastik şişeler, karanlık ve aydınlık depolama koşulları karşılaştırıldığında cam şişelerin ve karanlık ortamın kalite parametrelerinin ve rengin korunması üzerinde daha fazla etkili olduğu belirlenmiştir (Kocaayan, 2013: 76).

3. MALZEMELER VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Yapılan deneylerde BNNSs daldırma süspansiyonu hazırlamak için yüksek saflıkta mikron ve nano boyutlarında bor nitrür tozu ($2,27 \text{ g/cm}^3$, >%98, Bortek Bor Teknolojileri ve Mekatronik San. Tic A.Ş.) ve çözücü olarak izopropil alkol (J.T. Baker) kullanılmıştır. Cam yüzey ile bor nitrürün temasını arttırmak ve yapışmasını kolaylaştırabilmek için polivinil bütiral (PVB, ağırlıkça %0,1 izopropil alkol çözeltisi içerisinde, ABCR) kullanılmıştır. Yüzeyin temizlenmesi ve ıslanabilirliğini arttırmak için kullanılan malzemeler; Etanol (%99 saflıkta, Sigma Aldrich) ve distile sudur. Yüzey iyileştirmesi deneylerinde cam yüzey ile kaplamanın temasını arttırmak için sülfirik asit (H_2SO_4 , Carlo Erba, %96), hidrojen peroksit (H_2O_2 , Merck, %35), silan gruplarından tetraetilortosilikat (TEOS, ABCR GmbH, %99) kullanılmıştır. Silanlı çözeltinin pH derecesi asetik asit (Riedel de Haen, %100) ile ayarlanmıştır. Kaplama yapılacak yüzey olarak borosilikat mikroskop lamları (ISOLAB, 25,4x76,2 mm ebatında ve 1-1,2 mm kalınlığında) ve cam deney tüpleri (16x100 mm) kullanılmıştır. Zeytinyağı olarak Tariş (Edremit-Ayvalık) markasına ait doğal sızma zeytinyağı ve yine aynı markaya ait riviera zeytinyağı kullanılmıştır. Toplam fenol analizlerinde Folin-Ciocalteu (Merck, $1,24 \text{ g/cm}^3$) reaktifi ve sodyum bikarbonat (Na_2CO_3 , Merck, >%99) kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrisi oluşturmak için susuz gallik asit (Merck) kullanılmıştır. Antioksidan giderim aktivitelerinin belirlenmesinde 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil radikali (DPPH) (Sigma Aldrich) kullanılırken, DPPH çözeltisi metanol (J.T. Baker >%99,9) ile hazırlanmıştır. Zeytinyağı ekstraktları hazırlanırken metanol/su karışımı kullanılmıştır. Yağın kristalize olmasını engellemek ve kararlı yapıda kalmasını sağlamak için Tween-20 (Sigma Aldrich, 1,095 g/mL) ekstrakt çözeltisine eklenmiştir. Zeytinyağlarının özgül absorbans değerlerinin belirlenmesi için sikloheksan (Fluka Analytical, %99,5) kullanılmıştır. Zeytinyağı içerisindeki serbest yağ asitlerinin belirlenmesindeki titrasyon analizlerinde potasyum hidrojen ftalat (Sigma Aldrich, %99,95), potasyum hidroksit (Merck, >%85), dietil eter (Merck), etanol (Merck) ve indikatör olarak da fenolftalein (VWR Prolabo) kullanılmıştır.

3.2. BNNSs Üretimi

Bor nitrür nanotabakaların sentezine ait şematik diyagram Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Bor nitrür nanotabaka (BNNSs) sentezi

Bu yöntemde izopropil alkol (IPA) çözücü olarak kullanılmıştır. 0,2 g bulk halindeki mikron boyutundaki bor nitrür tozu 100 mL’lik çözücü içerisinde (2 mg/mL) dağıtılmıştır. Oluşan karışım 180 W gücündeki ultrasonik banyoda (ISOLAB) 45 dakika aralıklarla toplam 2, 4 ve 6 saat boyunca sonike edilmiştir. Sonikasyon sırasında ultrasonik banyoda meydana gelen ısı artışını ve çözücünün buharlaşmasını engellemek için ultrasonik banyo içerisinde buz banyosu oluşturulmuştur. İstenmeyen kalınlıkta bor nitrür nanotabakaları ayırmak için 6000 rpm’de 30 dakika santrifüj (Centurion, C2 Series) edilmiştir. Çözeltinin üzerinde yüzen kısım yeni bir şişeye alınmıştır. Bu çözelti bor nitrür nanotabaka ince filmi oluşturmada daldırma çözeltisi olarak kullanılmıştır. Sırasıyla 2, 4 ve 6 saat için numunelere verilen kodlar; 2IU2S6, 2IU4S6 ve 2IU6S6’dır.

3.3. Yüzey İyileştirme Deneyleri

Uygulanan yöntemde cam yüzeyleri ilk olarak üzerindeki safsızlıklardan ve kirlere arındırılmak amacıyla etanol çözeltisinin içerisinde 15 dakika boyunca ultrasonik olarak yıkanmıştır. Daha sonra literatür araştırmaları da göz önünde bulundurularak piranha olarak da adlandırılan 3:1 $H_2SO_4:H_2O_2$ oranında sülfürik asit ve hidrojen peroksit çözeltisi hazırlanmıştır ve temizlenen cam yüzeyler yüzeyin ıslanabilirliğini arttırmak amacıyla piranha çözeltisi içerisinde farklı sürelerde (10 dakika, 20 dakika, 30 dakika) bekletilmiştir. Piranha çözeltisi içerisinde bekletilen cam yüzeyler BNNSs çözeltisine (nano boyutta bor nitrür tozu ile hazırlanmış) daldırılmadan önce distile su ile yıkanmıştır. Silan grubu tetraetil ortosilikat (TEOS)’ın %10, %20 ve %30’luk metanol çözeltileri hazırlanarak çözeltiliye ilave edilmiştir. Silan grubunun hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerini hızlandırmak amacıyla ortamın pH’ı 4 olacak şekilde asetik asit damla damla eklenmiştir. Tablo 3.1’de yüzey iyileştirmesi için gerçekleştirilen deney koşulları verilmiştir.

Tablo 3.1. Yüzey iyileştirmesi deney koşulları

Numune kodları	BNNSs çözelti konsantrasyonu (mg/mL)	Piranha çözeltisinde bekleme süresi (dakika)	Silan derişimi (%)
BNP10	2	10	-
BNP20	2	20	-
BNP30	2	30	-
BNP30S10	2	30	10
BNP30S20	2	30	20
BNP30S30	2	30	30

Cam yüzeyler çözeltiye 5 kez daldırılmıştır ve çözelti içerisinde 5 dakika bekletilmiştir. Burada kullanılan bor nitrür nanotabaka çözeltisi, nano boyutta bor nitrür tozunun su ve izopropil alkol karışımı (eşit oranda) içerisinde dağıtılması ile hazırlanmıştır. 3200 rpm ve 4000 rpm olmak üzere 2 farklı santrifüj hızı kullanılmıştır. Daldırma işlemi tamamlandıktan sonra cam yüzeyler oda koşullarında 1 gün süresince fazla çözücünün ve cam üzerindeki diğer uçucu bileşenlerin uzaklaşması amacıyla kurutulmuştur. Kurutulan camlar tüp fırında (Protherm, PTF 12/38/250) 550°C’de 5 saat süresince azot gazı varlığında nitrürlenmiştir.

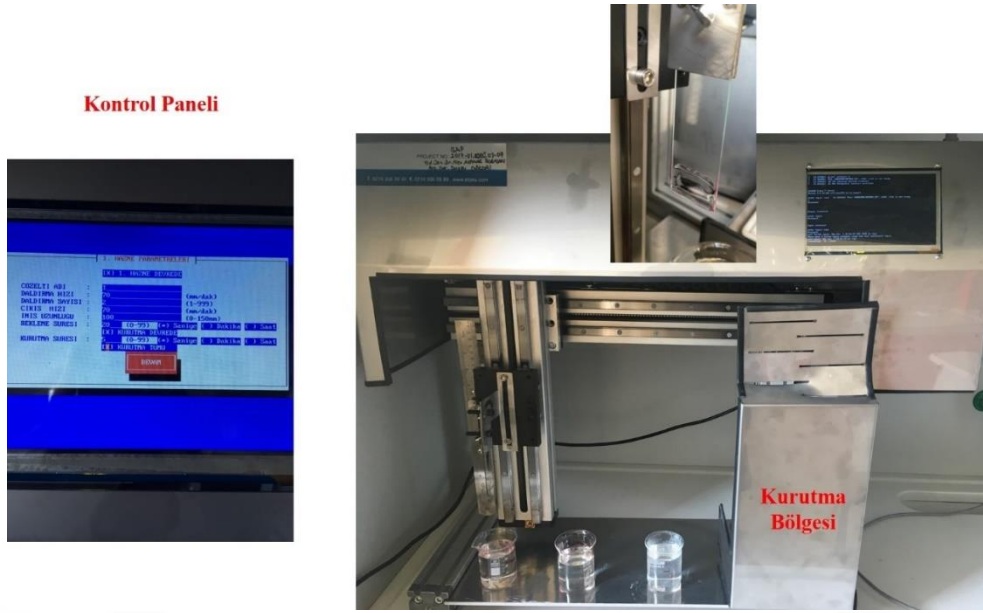
3.4. İnce Film Oluşumu

İnce film oluşumunda kaplama yapılacak cam yüzeyler öncelikle deterjanlı su ile ovalanarak yıkanmıştır. Cam yüzeyler distile suya daldırıldıktan sonra üzerinde hiçbir safsızlığın ve kirliliğin kalmaması ve tamamen temizlenmesi için ultrasonik banyoda etanol ile 15 dakika boyunca yıkanmıştır. Bor nitrür nanotabaka ince filmlerin oluşumuna ait şematik gösterim Şekil 3.2’de verilmiştir.

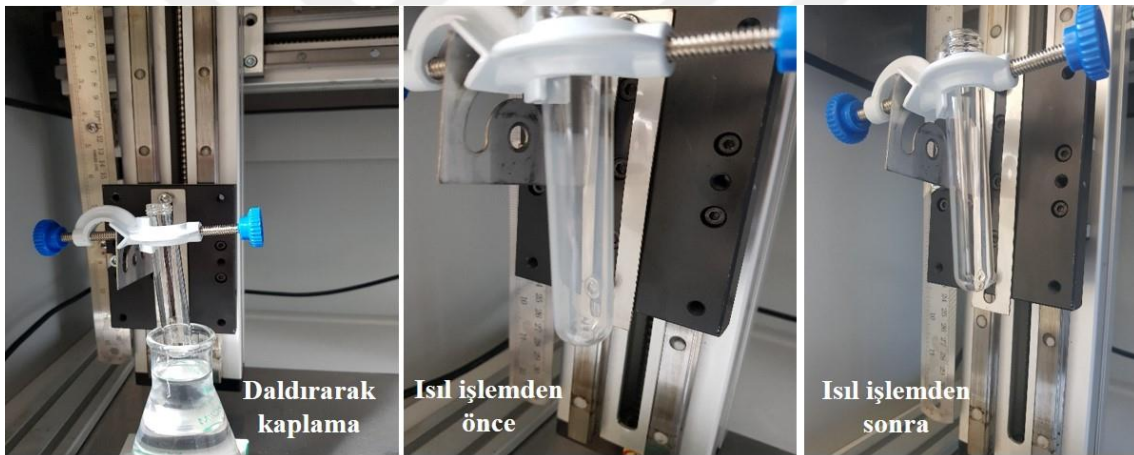


Şekil 3.2. Bor nitrür nanotabaka ince film oluşumu

Temizlenen cam yüzeyler ortamda kurumaya bırakılmıştır. İnce film oluşturmada kullanılan daldırma ünitesi İstanbul'da faaliyet gösteren ETOKS Elektronik ve Yazılım A.Ş. firmasına yaptırılmıştır. Cihazın tasarımı firma ile ortak bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Cihazda daldırma hızı, daldırma sayısı, iniş uzunluğu, daldırma ve kurutma süresini kontrol edebilen bir panel bulunmaktadır. Elde edilen kaplamanın kuruması cihazın tasarımına eklenen infrared kurutma ünitesi ile sağlanmıştır. Cihazda aynı zamanda 3 farklı kaplama yapılabilmesine olanak sağlayan yazılım bulunmaktadır. Cihazın tasarımı yapılırken çok fonksiyonlu ve kullanışlı olması esas alınmıştır. Manuel olarak elle yapılan kaplamaya hem zaman açısından hem de performansı bakımından büyük üstünlük sağlamaktadır. Tamamen kuru ve temiz yüzeyler kaplama yapılacak malzeme ile cam yüzey arasındaki yapışmayı arttırmak amacıyla daldırarak kaplama cihazı kullanılarak öncelikle PVB çözeltilisine 3 kez 3 mm/s hızla daldırılıp çıkartılmıştır. Şekil 3.3 daldırarak kaplama ünitesini içermektedir. Bu ünite de bulunan kontrol paneli yardımıyla istenilen parametrelerde sistem çalıştırılabilmektedir. Daha sonrasında yine aynı hızla, cam yüzeyler hazırlanan bor nitrür nanotabaka çözeltilisine farklı daldırma sayılarında (5, 10, 20, 30, 50) daldırılıp çıkartılmıştır. Camlar çözelti içerisinde 30 saniye bekletilmiştir. Tablo 3.2'de bor nitrür nanotabaka ince filmleri oluşumuna ait deneysel çalışma koşulları verilmiştir. İnce film üzerindeki fazla çözeltilinin uzaklaşması için ince filmler 400°C'de 2 saat boyunca kül fırınında (Protherm, PTF 12/38/250) ısıtılarak bırakılmıştır. İnce filmler daha sonrasında daldırma sayısı sabit tutulup farklı daldırma hızlarında da (1,2,5 mm/s) üretilmiştir. İnce filmler 3 paralel numune şeklinde üretilmiştir. Zeytinyağı ambalajı olarak kullanılacak cam deney tüpleri de aynı yöntem kullanılarak kaplanmıştır. Şekil 3.4'te cam deney tüplerinin kaplanmasına ait görüntü verilmektedir. Kaplama işlemlerinden sonra elde edilen ince filmlere çeşitli karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır.



Şekil 3.3. Deneylerde kullanılan daldırarak kaplama ünitesi



Şekil 3.4. Cam deney tüplerinin daldırarak kaplanması

Tablo 3.2. BNNSs ince filmlerine ait deneysel çalışma koşulları

Numune Kodu	BNNSs Daldırma Sayısı	Daldırma ve çekme hızı (mm/s)
53	5	3
103	10	3
203	20	3
303	30	3
503	50	3
51	5	1
52	5	2
55	5	5

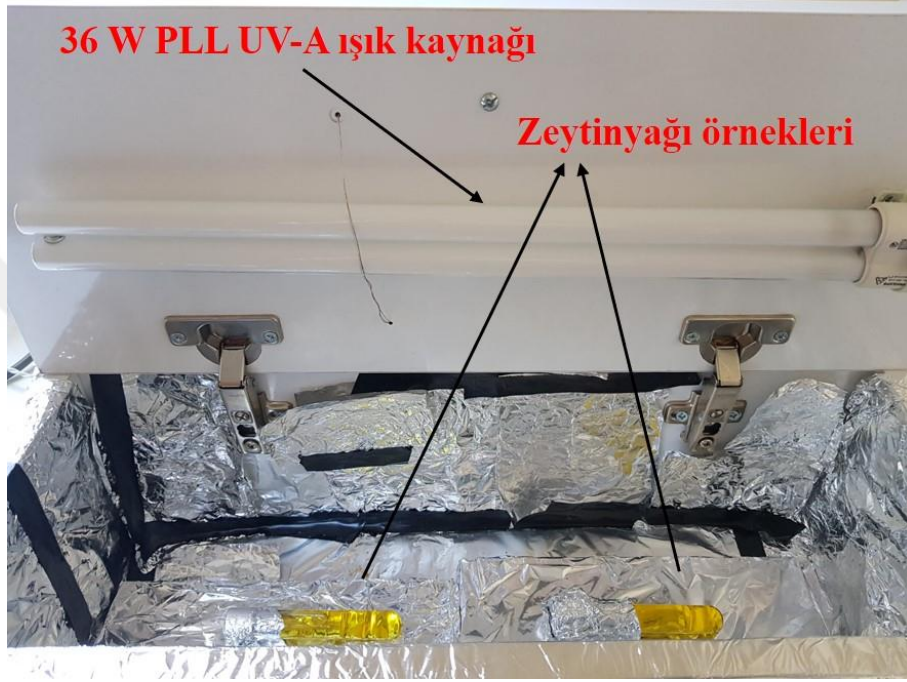
3.5. UV Bozunma Testleri

UV radyasyon testi yapılabilmesi amacıyla küçük bir boyutta UV radyasyon kutusu oluşturulmuştur. 50 kez daldırma sayısında ve 3 mm/s daldırma ve çekme hızında hazırlanan lam numuneleri 1-7 gün (15-170 saat) boyunca UV radyasyonuna maruz bırakılmıştır. 50x20x15 cm boyutlarındaki ahşap kutunun içerisinde Philips 36 W PLL-UV A (315-380 nm) marka floresan lamba kullanılmıştır. UV radyasyonu testi koşulları Tablo 3.3'te verilmiştir. Listede pg kodu ile gösterilen kodlar kaplama yapılmamış cam örneklerine aittir.

Tablo 3.3. BNNSs ince filmlerin UV ışınına maruz kalma koşulları

Numune Kodu	UV Radyasyon Süresi (saat)
53-15	15
103-15	15
203-15	15
303-15	15
503-15	15
53-25	25
103-25	25
203-25	25
303-25	25
503-25	25
53-75	75
103-75	75
203-75	75
303-75	75
503-75	75
53-120	120
103-120	120
203-120	120
303-120	120
503-120	120
53-170	170
103-170	170
203-170	170
303-170	170
503-170	170
pg-15	15
pg-25	25
pg-75	75
pg-120	120
pg-170	170

30 ve 50 kez daldırılarak BNNSs ile kaplanan ve kaplama yapılmamış şişe örnekleri içerisine 10 mL sızma ve riviera zeytinyağı numunesi doldurularak 75, 170, 360 ve 720 saat UV ışını altında bozundurulmuştur. Güneş ışığı birden fazla dalga boyuna sahip olduğundan ve çalışmalarımız 315-380 nm dalga boyu aralığında yapıldığından kullanılan süre güneş ışığı olarak gün bazında verilmemiştir. Şekil 3.5'te zeytinyağlarının bozundurulmasında kullanılan UV kutusu verilmiştir.



Şekil 3.5. UV bozundurma ünitesi

Tablo 3.4. BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağı örneklerinin UV ışınına maruz kalma koşulları

Numune Kodu	UV Radyasyon Süresi (saat)	BNNSs Kaplama	Daldırma sayısı
OL	0	yok	-
COL30-75	75	var	30
UCOL-75	75	yok	-
COL30-170	170	var	30
UCOL-170	170	yok	-
COL30-360	360	var	30
UCOL-360	360	yok	-
COL30-720	720	var	30
UCOL-720	720	yok	-
COL50-75	75	var	50
COL50-170	170	var	50
COL50-360	360	var	50
COL50-720	720	var	50

Cam şişenin kaplama yapılmayan kısımları ve kapakları alüminyum folyo ile sarılarak ışın görmemesi sağlanmıştır. Tablo 3.4 BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağı örneklerinin UV ışınına maruz kalma koşullarını içermektedir. Tablo 3.5 ise kaplanmış ve kaplanmamış şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağı örneklerinin UV ışınına maruz kalma koşullarını içermektedir. Elde edilen kaplamaların riviera cinsi zeytinyağı üzerindeki koruyuculuğunun da tespiti amacıyla Tariş marka riviera zeytinyağı 50 kez daldırılarak kaplanmış cam deney tüplerinin içerisine konarak aynı sürelerde bozundurulmuştur.

Tablo 3.5. BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağı örneklerinin UV ışınına maruz kalma koşulları

Numune Kodu	UV Radyasyon Süresi (saat)	BNNSs Kaplama	Daldırma Sayısı
OLR	0	yok	-
COLR50-75	75	var	50
UCOLR-75	75	yok	-
COLR50-170	170	var	50
UCOLR-170	170	yok	-
COLR50-360	360	var	50
UCOLR-360	360	yok	-
COLR50-720	720	var	50
UCOLR-720	720	yok	-

3.6. Karakterizasyon

Elde edilen bor nitrür nanotabakalara, ince filmlere ve UV bozunması sonrasında zeytinyağı örneklerine çeşitli karakterizasyonlar yapılmıştır.

3.6.1. BNNSs'lerin TEM analizi

Geçirimli elektron mikroskopunda (TEM) elektronlar ince bir numuneye nüfuz eder ve daha sonra biyolojik ışık mikroskobu ile geniş bir analogi içinde uygun lensler tarafından görüntülenir (Egerton, 2005: 57). Bir örnek, numuneden iletilen elektronların etkileşiminden oluşur ve kalıcı bir kayıt için bir görüntüleme cihazına büyütülür ve odaklanır. Görüntü kayıt cihazı genellikle bir fotoğraf filmi tabakası ve bir dijital kameradaki bir floresan ekrandan oluşur. Ek olarak, pompalardan ve bunlarla ilişkili göstergelerden, vanalardan ve güç kaynaklarından oluşan bir vakum sistemi gereklidir. Elektronların kaynağı ısıtılmış bir V-şekilli tungsten filamentli veya yüksek performanslı aletlerde, lantan heksaborid gibi bir

malzemenin keskin bir sivri çubuğudur (Xiao, 2016: 8). 6 saat sonikasyon sonucunda elde edilmiş ve ince filmlerin üretilmesinde kullanılmış olan BNNSs'lerin yapısal (TEM) ve elementel (EDX) analizi JEOL JEM2100F marka TEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.6.2. BNNSs'lerin SEM analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), mikro yapı morfolojisi ve kimyasal bileşim karakterizasyonlarının incelenmesi ve analizi için kullanılabilen çok yönlü araçlardan biridir (Wells, 1974: 108). SEM analizi yapılmadan önce görüntüsü alınacak yüzey platin veya paladyum/altın ile kaplanmıştır. Farklı şartlarda hazırlanan bor nitrür nanotabaka süspansiyonları bakır tabaka üzerine damlatarak kaplama metodu ile kaplanmıştır ve görüntüler bu tabaka üzerinden alınmıştır. Sıvı eksfoliasyon yöntemiyle elde edilen bor nitrür nanotabakaların, farklı koşullarda elde edilmiş ince filmlerin ve UV bozunma öncesi ve sonrası ince filmlerin morfolojik görüntüsü farklı büyütmelerde SEM (Zeiss Supra 40VP, Germany) analizi ile incelenmiştir. Bor nitrür nanotabakaların bazal boyutları, kalınlıkları ve morfolojisi analiz edilmiştir. Farklı sürelerde UV bozunması sonrasında kaplama yapısında meydana gelen değişiklikler SEM analizi kullanılarak değerlendirilmiştir.

3.6.3. BNNSs'lerin AFM analizi

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), nano ölçekte yüzey yapısını taramak, görüntülemek, ölçmek ve analiz etmek için en önde gelen ve güçlü tekniklerden biridir. Bir atomik kuvvet mikroskobu, bireysel atomların düzenlenmesiyle görüntüler elde edebilir veya bireysel moleküllerin yapısını görebilir (Pan, 2014: 1). Bor nitrür nanotabakaların kalınlıkları ve ince filmlerin yüzey görüntüleri silikon wafer yüzeyi üzerinde Atomik Kuvvet Mikroskobu (Parksistem) ile elde edilmiştir.

3.6.4. BNNSs'lerin verim analizi

Sıvı eksfoliasyon yöntemiyle elde edilen bor nitrür nanotabakaların verim analizi UV Görünür Bölge Spektrofotometresi (Agilent Technologies, Cary 60 Uv-Vis) ile analiz edilmiştir. Konsantrasyonu bilinen stok bor nitrür nanotabaka çözeltileri ile kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. 2, 4 ve 6 saat sonikasyon sonunda hazırlanan bor nitrür nanotabaka süspansiyonlarının absorbans değerleri okunarak kalibrasyon eğrisi yardımıyla konsantrasyonları hesaplanıp verim analizi gerçekleştirilmiştir.

3.6.5. İnce filmlerin ve zeytinyağı örneklerinin FT-IR analizi

Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) katı, sıvı veya gazın kızılötesi soğurma, yayılma ve foto iletkenlik spektrumunu elde etmek için kullanılan bir tekniktir. Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurularak malzeme yapısındaki fonksiyonel gruplar spektrumlar aracılığıyla tanımlanabilmektedir (Büyüksırt ve Kuleaşan, 2014: 236). Elde edilen ince film yüzeylerde bor nitrür yapısının oluşup oluşmadığının belirlenmesi için ve yüzey iyileştirme işlemlerinde kaplama yüzeyinde bor nitrür ve silan gruplarının varlığı FT-IR (Agilent Technologies, Cary 630 FTIR) analizi ile araştırılmıştır. UV ışınına maruz kalan zeytinyağı örneklerinin oksidasyona uğraması sebebiyle bozunma öncesi ve sonrası yapısında meydana gelen değişikliklerin belirlenmesi amacıyla IR spektrumları alınmıştır. 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında çalışılmıştır.

3.6.6. İnce filmlerin Raman analizi

Raman spektroskopisi, bir numunenin monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla molekülün titreşim spektrumunu incelemektedir. Raman spektrumundan organik ve inorganik maddelerin bağları hakkında ve buna ek olarak malzeme yapısını oluşturan fonksiyonel gruplar hakkında da bilgi edinilebilmektedir (Öztürk, 2015: 3). Raman spektroskopisi, bir sistemdeki titreşim, dönme ve diğer düşük frekans modlarını gözlemlemek için kullanılan bir tekniktir. Raman spektroskopisi, genellikle görünür, kızılötesi yakınında veya ultraviyole aralığında bir lazerden esnek olmayan saçılma veya monokromatik ışığın Raman saçılması üzerine kuruludur. Lazer ışığı moleküler titreşimler, fononlar veya başkaları ile etkileşime girerek sistemdeki uyarımlar, yukarı veya aşağı kaydırılmakta olan lazer fotonların enerjisine yol açar. Değişen enerji, sistemlerdeki titreşim modları hakkında bilgi verir (Xiao, 2016: 77). Oluşturulan ince filmlerin Raman analizi (Kaiser Raman RXN1) gerçekleştirilerek yapıdaki fazlar ve titreşim ortaya konulmuştur. Bor nitrür nanotabakaların oluşumu Raman analizi ile doğrulanmıştır.

3.6.7. İnce filmlerin optik geçirgenlik analizi

İnce film kaplamaların UV koruyucu özelliklerinin belirlenmesi amacıyla optik geçirgenlik analizleri UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi (Agilent Technologies, Cary 60 Uv-Vis) kullanılarak 100-600 cm^{-1} dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.6.8. İnce filmlerin optik mikroskop analizi

Genellikle ışık mikroskobu olarak adlandırılan optik mikroskop, küçük nesnelerin görüntülerini büyütmek için görünür ışığı ve bir lens sistemini kullanan bir mikroskop türüdür. Temel optik mikroskoplar çok basit olabilir, ancak birçok karmaşık tasarım çözünürlüğü ve örnek kontrastını iyileştirmeyi amaçlamaktadır (Wells, 1974: 108). İnce filmlerin morfolojik 50x büyütmedeki görüntüsü optik mikroskop cihazı (Nikon Eclipse LV 150, Japan) kullanılarak alınmıştır.

3.6.9. İnce filmlerin mekanik analizi

BNNSS kaplı camların eğilme dayanımı ve elastik modül özelliklerini UV bozunmasından önce ve sonra değerlendirmek için 3-nokta eğme testi (Shimadzu AG IC100 kN) kullanılmıştır. Mekanik ölçümler çevre koşullarında ($23 \pm 2^{\circ}\text{C}$) yapılmıştır. Cam yüzeyler, 2 mm /dak hız ile 3 nokta eğme testine tabi tutulmuştur.

Maksimum yükler tespit edilmiştir ve eğilme dayanımı (σ), aşağıdaki formül kullanılarak N/mm^2 olarak hesaplanmıştır:

$$\sigma = 3FL / (2BH^2) \quad (3.1)$$

burada F maksimum yük; L, destekler arasındaki mesafe (milimetre cinsinden); B, numunenin genişliği (milimetre cinsinden) ve H, yüksekliktir (milimetre cinsinden). Esneklik modülü (Gpa) ise şöyle belirlenmiştir:

$$E = FL^3 / 4BH^3d \quad (3.2)$$

F maksimum yük; L, destekler arasındaki mesafe; B, numunenin genişliği, H, numunenin yüksekliği ve d, F yüküne karşılık gelen destek uzunluğudur (milimetre cinsinden).

3.6.10. Zeytinyağı örneklerinin toplam fenol miktarının (TPC) belirlenmesi

Zeytinyağı örneklerine UV bozundurmasından önce ve sonra toplam fenol içeriği ve antioksidan giderim aktivitesinin belirlenmesi amacıyla farklı analizler uygulanmıştır. Folin-Ciocalteu (FC) yöntemi, normalde fenolik içerik olarak ifade edilen bir örneğin fenolik içeriklerinin indirgeme kapasitesini belirlemeyi sağlar (Prior vd., 2005: 4291). FC reaktifi fosfomolibdik/fosfotungstik asit kompleksleri içerir. Bu yöntem, elektronların alkali ortamdaki fenolik bileşiklerden transferine dayanır ve fosfotungstik/fosfonolibden kompleksinden oluşan ve maksimum emilimin fenolik bileşiklerin konsantrasyonuna bağlı olduğu bir mavi kromofor oluşturur. İndirgenmiş Folin-Ciocalteu reaktifi 690 ile 710 nm aralığında bir spektrofotometre ile tespit edilebilir. Genel olarak, gallik asit referans standart

bileşik olarak kullanılır ve sonuçlar gallik asit eşdeğeri (mg/mL) olarak ifade edilir (Singleton ve Rossi, 1965: 145). Bu yöntem spektrofotometrik elektron transferine dayanan antioksidan ve oksidan olmak üzere iki bileşen içermektedir. Reaksiyon sonrasında meydana gelen renk değişimi oksidanın antioksidandan elektron alması ile ortaya çıkar. Antioksidan konsantrasyonu renk değişiminin ölçüsü olarak kabul edilir (Huang vd., 2005: 1842).

Reaktif sadece fenoller ölçmez, fakat herhangi bir indirgeyici madde ile reaksiyona girer. Bu nedenle, sadece fenolik bileşikler değil, bir örneğin toplam indirgeme kapasitesini de ölçer. Bu reaktif, Lowry protein testinin bir parçasıdır ve ayrıca hidroksilamin ve guanidin gibi azot içeren bazı bileşiklerle reaksiyona girer (Ikawa vd., 2003: 1812). Ayrıca reaktifin, tiyollere, birçok vitaminlere, nükleotit baz guanine, üçlü gliseraldehit ve dihidroksi aseton ve bazı inorganik iyonlara karşı reaktif olduğu da gösterilmiştir. Bakır kompleksi fenollerin bu reaktife karşı reaktivitesini artırır (Everette vd., 2010: 8140). Fenolik bileşikler FCR ile bazik koşullar altında tepkime verirler (Büyüktünel, 2013: 95).

FC yöntemi diğer metotlar ile karşılaştırıldığında bu yöntemdeki korelasyonun daha doğrusal olduğu belirlenmiştir (Lussignoli vd., 1999: 39). FCR'nin kimyasal yapısı henüz tam olarak tanımlanmamış da olsa bu yöntem hem basit hem güvenilir hem de tekrarlanabilirliği olduğu için tercih edilen bir yöntemdir (Huang vd., 2005: 1842). Kolorimetrik reaksiyonlar, UV görünür bölge spektrofotometrik yönteminde yaygın olarak kullanılır; bu yöntem kullanımı kolay, hızlı ve rutin laboratuvar kullanımında uygulanabilir ve düşük maliyetlidir (Pelozo vd., 2008: 448). Bununla birlikte, kolorimetrik testin bir referans madde kullanması gerekir ve bu yöntem bitki ekstraktındaki toplam fenolik hidroksil gruplarının konsantrasyonunu belirler. Bitki özlerindeki polifenoller, görünür ışık spektrofotometrisi ile ölçülebilen mavi bir kompleks oluşturmak için spesifik redoks reaktifleriyle (Folin-Ciocalteu reaktifi) reaksiyona girer (Schofield vd., 2001: 22). Reaksiyon, kromoforların maksimum emiliminin alkali çözeltiye ve fenolik bileşiklerin konsantrasyonuna bağlı olduğu bir fosfotungstik-fosfomolibden kompleksinden oluşan mavi bir kromofor oluşturur (Gülçin vd., 2004: 394).

Zeytinyağı fenolik ekstraktlarının toplam fenol içeriği; Gallik asit olarak mg GAE/kg yağ cinsinden 765 nm'de Folin-Ciocalteu spektrofotometrik yöntemi kullanılarak belirlenmiştir (Montedoro vd., 1992: 1572). Spektrofotometrik ölçümler üç kez tekrarlanmıştır. Zeytinyağı ekstraksiyonu için 5 gr'lık bir yağ numunesi tartılmıştır. 5 mL metanol/su çözeltisi ((80:20) v/v) ve 3 damla Tween-20 (kristalize olmasını engellemek ve kararlı yapıda kalmasını sağlamak için) yağ numunesine eklenmiştir. Ekstraksiyon için örnek, 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda sonike edilmiştir ve daha sonra 10 dakika boyunca

5000 rpm’de santrifüj edilmiştir. Santrifüj işleminden sonra numunenin üstte kalan kısmı bir tüpte toplanmıştır. Kalan yağ kalıntısı ile ekstraksiyon, Tween 20 ilavesi olmadan 1 kez daha tekrarlanmıştır ve numunenin üstte kalan kısmı, daha önce ekstrakte edilen süpernatantı içeren aynı tüp içerisinde toplanmıştır (Şekil 3.6). Toplanan ekstrakt 1 gece boyunca -20°C’de derin dondurucuda bekletilerek üzerinde kalan fazla yağ kalıntısının bertaraf edilmesi sağlanmıştır.



Şekil 3.6. Zeytinyağı ekstraktları

Ekstraksiyondan sonra, 1 mL toplanmış süpernatant alınmıştır ve akabinde 1 mL sulu metanolik çözelti ((80:20) v/v) ilave edilmiştir ve 5 mL deionize su ile seyreltilmiştir. Sırasıyla 0,5 mL Folin-Ciocalteu reaktifi (%10’luk), 2 mL sodyum karbonat (Na_2CO_3) çözeltisi (%15 w/v) ilave edilmiştir. Karışım 1,5 mL deiyonize su ilave edilerek seyreltilmiştir. İşlem sonucunda elde edilen çözeltilerin görüntüleri Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7. Toplam fenol analizi için hazırlanan zeytinyağı ekstraktları

Homojenizasyon 30 saniye boyunca bir vorteks (Lab Companion, Jeio Tech, 2000 rpm) ile sağlanmıştır. Karışım 2 saat karanlıkta tutulmuştur. Son olarak, absorbans değerleri UV spektrofotometrede 765 nm’de ölçülmüştür. Fenolik ekstraktın toplam fenol içeriği bir gallik asit kalibrasyon eğrisi kullanılarak belirlenmiştir.

Gallik asit (GA) kalibrasyon eğrisi standart çözelti kullanılarak oluşturulmuştur. Farklı konsantrasyonlarda gallik asit çözeltisi (0,005 mg/mL-0,1 mg/mL) hazırlanmıştır. Gallik asidin (25 mg gallik asit/250 mL deiyonize su) ana çözeltisinden elde edilen standart gallik asit çözeltisi (0,005 mg/mL- 0,1 mg/mL) için üç paralel analiz hazırlanmıştır (Şekil 3.8). Zeytinyağı ekstraksiyonu için uygulanan metodun aynıysa farklı derişimlerde hazırlanan gallik asit çözeltilerine de uygulanmıştır (Yıldırım, 2009: 63).



Şekil 3.8. Toplam fenol analizi için hazırlanan kalibrasyon çözeltileri

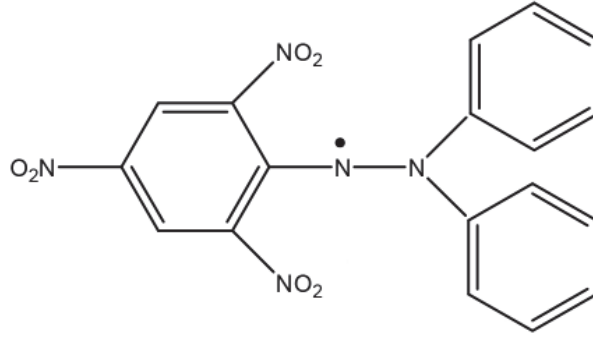
Gallik asit kalibrasyon eğrisi, 765 nm’de absorbans değerleri kullanılarak spektrofotometre ile elde edilmiştir. Absorbans değerleri, gallik asit kalibrasyon eğrisi ile konsantrasyona dönüştürülmüş ve toplam fenol içeriği gallik asit cinsinden mg gallik asit/kg yağ olarak belirlenmiştir (Eşitlik 3.3.).

$$\text{Toplam fenol içeriği} \left(\frac{\text{mg GAE}}{\text{kg yağ}} \right) = \frac{\text{GAE} \left(\frac{\text{mg}}{\text{mL}} \right) * \text{Vörnek (mL)} * 1000}{\text{Wörnek (g)}} \quad (3.3)$$

3.6.11. Zeytinyağı örneklerinin antioksidan giderim aktivitelerinin belirlenmesi

DPPH (2,2-difenil-1-pikril-hidrazil-hidrat) serbest radikal yöntemi, metanolde menekşe çözeltisi üreten elektron transferine dayanan bir antioksidan deneyidir (Huang vd., 2005: 1842). Oda sıcaklığında stabil olan bu serbest radikal, bir antioksidan molekülünün varlığında indirgenerek renksiz metanol çözeltisini renklendirmektedir. DPPH testinin kullanımı, antioksidanları spektrofotometre ile değerlendirmek için kolay ve hızlı bir yol

sağlar, bir kerede birden fazla ürünleri değerlendirmek için oldukça kullanışlıdır (Prior vd., 2005: 4291). Şekil 3.9’da DPPH radikaline ait bileşik yapısı gösterilmektedir.



Şekil 3.9. DPPH radikali

Kaynak: (<https://en.wikipedia.org/wiki/DPPH>)

Yöntem basit, verimli, nispeten ucuz ve hızlıdır. Bununla birlikte, çoğu antioksidan analizinde olduğu gibi, bir UV-Vis spektrofotometresi gerektirir (Akar vd., 2017: 641). DPPH yöntemi Blois (Blois, 1958: 1199) tarafından geliştirilmiş ve Brand Williams ve arkadaşları tarafından yaygın olarak kullanılan mevcut formu üretilmiştir (Brand-Williams vd., 1995: 25). DPPH, koyu mor bir renge ve 517 nm civarında güçlü bir absorpsiyona sahip stabil bir serbest radikaldir. Ortamda bulunan antioksidan bileşikler, bir elektron veya bir hidrojen atomu vererek DPPH radikalini daha stabil bir DPPH moleküler ürününe dönüştürür. DPPH radikalinin mor renginden, DPPH’ın indirgenmiş formunun soluk sarıya dönüşmesi, antioksidan aktivitenin spektrofotometrik olarak belirlenmesini sağlar (Molyneux, 2004: 212; Kadere ve Singh, 2011: 413).

Zeytinyağlı metanolik ekstraktların DPPH radikali indirgeme kapasitesi Keceli ve Gordon (2002) metodu kullanılarak değerlendirilmiştir. 0,1 mL metanolik ekstrakt, 2,9 mL DPPH çözeltisine (6×10^{-5} M, metanolik) eklenmiştir (Şekil 3.10).

30 dakika karanlıkta bekletildikten sonra absorbans değeri 515 nm’de kaydedilmiştir. Ekstraktların DPPH giderme aktivitesi aşağıdaki formüle göre hesaplanıp, değerlendirilmiştir:

$$DPPH \text{ giderme aktivitesi} = \frac{A_0 - (A_1 - A_S)}{A_0} * 100 \quad (3.4)$$

A_0 : DPPH absorbans değeri

A_1 : DPPH+ekstrakt absorbans değeri

A_S : Ekstrakt absorbans değeri

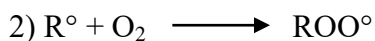
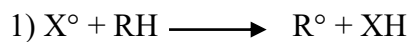


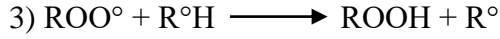
Şekil 3.10. DPPH analizi için hazırlanan zeytinyağı ekstraktları

3.6.12.Zeytinyağı örneklerinin özgül absorbans (K232, K270) değerlerinin belirlenmesi

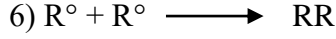
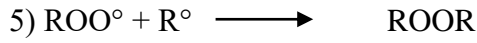
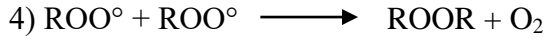
Oto-oksidasyon reaksiyonu 3 aşamada gerçekleşmektedir. Oto-oksidasyon reaksiyonu, sıcaklık, metal iyonları, oksijen veya ışık sonucunda hidrojen atomunun yağ asidinden kopması ile ortaya çıkmaktadır (Karakuş, 2008: 11). Oto-oksidasyon reaksiyonu, lipidlerin bozulmasına ve çok çeşitli oksidasyon ürünlerinin oluşmasına neden olur (Kubow, 1992: 64). Lipid substratı ısıya, ışığa veya metal iyonlarına maruz kaldığında, bunların çift atomlu hidrojen atomu çıkarılır ve serbest veya alkil radikali (R°) oluşur (Lee vd., 2004: 22). Bu serbest radikaller oksijenle reaksiyona girer ve peroksi radikali (ROO°), hidrojen atomunu başka bir doymamış dereceli yağ asidinden koparmakla oluşur. Bu durum, başlatma, çoğaltma ve sonlandırma mekanizmaları ile hidro-peroksit ($ROOH$) adı verilen birincil oksidasyon ürünlerinin oluşumuna yol açar. Bu birincil oksidasyon ürünleri stabil değildir ve ayrıca aldehit, ketonlar ve alkoller gibi karbonil bileşiklerine ayrılır (Tirosh vd., 2015: 7017). Alkil radikalleri ve aldehitler, alkoksil radikalinin RO° bozunması ve bölünmesi nedeniyle oluşur. Serbest radikaller, sonlandırma döngüsünde çıkarılır ve iki radikal, radikal olmayan bir bileşik oluşturmak üzere birleştirilir ve son olarak yayılma döngüsü, gösterildiği gibi sonlandırılır (Ahmed vd., 2016: 231).

İlk oksidasyon ürünlerinin oluşumu:

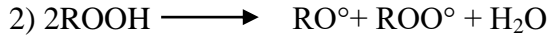
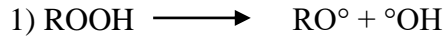




Sonuç olarak elde edilen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



İkincil oksidasyon ürünlerinin oluşumu ise aşağıdaki gibidir:

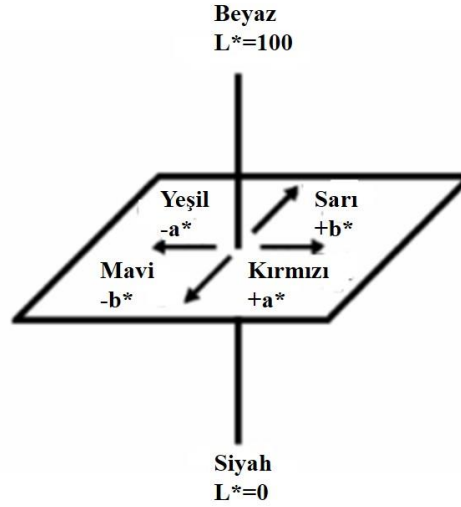


Zeytinyağı örneklerinin özgül absorbans katsayılarının belirlenmesi için Avrupa Resmi Analiz Yöntemi (European Union Commission, 1991: 36) kullanılmıştır. 250 mg zeytinyağı tartılmıştır. Tartılmış numune, 25 mL'lik bir balon jöjeye yerleştirilmiştir ve spektrofotometrik dereceli sikloheksanla 25 mL'ye seyreltilmiştir. Numune, 30 saniye boyunca vorteks kullanılarak homojenleştirilmiştir ve daha sonra elde edilen çözelti, bir kuvars küvete yerleştirilmiştir. 232 ve 270 nm'de absorbans, kör numune olarak saf sikloheksan kullanılarak bir UV görünür bölge spektrofotometresinde belirlenmiştir. Analizler 3 paralel olarak yapılmıştır ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

3.6.13. Zeytinyağı örneklerinin renk analizi

Sızma zeytinyağının rengi, kaynak meyvede bulunan lipofilik klorofil ve karotenoid pigmentlerinin çözünürlüğünden kaynaklanmaktadır. Sızma zeytinyağı 1,0 ile 2,7 ppm arasında β -karoten ve 0,9 ile 2,3 ppm arasında lutein içermektedir (Psomiadou ve Tsimidou 2002: 717). Karotenoidler ve özellikle β -karoten ışık filtreleme, tekli oksijen söndürme, hassaslaştırarak etkisiz hale getirme ve serbest radikal temizleyici yöntemleri ile yağ oksidasyonunu yavaşlatabilir. Işık yokluğunda, karotenoidler ve bunların oksidasyon ürünleri bitkisel yağlarda proksidanlar olarak işlev görebilir (Velasco ve Dobarganes, 2002: 662). Renk, kişilerin gıdanın olgunluğu, işlem derecesi ve diğer özellikleri üzerindeki ilk algısına kesin olarak katkıda bulunduğundan, gıda kabulü üzerinde güçlü bir etkisi olan duyuşsal bir özelliktir (Alos vd., 2006: 4889). Sızma zeytinyağının rengi yalnızca klorofil ve karotenoid pigmentler gibi biyolojik bileşiklere dayanan doğal bir ürün olduğundan, bunların tanımlanması ve bireysel değerlendirilmesi, yağ renginin içeriği ve türü ile ilişkilendirilmesini gerekli kılmaktadır (Moyano vd., 2001: 1222). $L^* a^* b^*$, 1976'da Komisyon Internationale d'Eclairage (CIE) tarafından kabul edilen renk ölçümleri için uluslararası bir standarttır. L^* , 0 ile 100 arasında değişen hafiflik bileşenidir. a^* , yeşilden kırmızıya renk aralıklarını belirtir ve

b*, renkleri mavidan sarıya doğru göstermektedir (Şekil 3.11). Bu iki kromatik bileşen -120 ile 120 arasında değişmektedir (Hunterlab, 2008).



Şekil 3.11. L *, a *, b * kromatik bileşenlerinin koordinatları
Kaynak: (Hunterlab, 2008)

Yağ görünümü, harmanlama, depolama, kırma ve özütleme veya rafine etme işlemi sırasında meydana gelen kalite probleminin bir göstergesi olabilir (Kılıç vd., 2007: 158). Amerikan Petrol Kimyacıları Birliği (AOCS), katı ve sıvı yağların renk tayini için dört resmi yöntem önermişlerdir. İlgili yöntemler Lovibond rengi, Wesson rengi, spektrofotometre rengi ve klorofil rengidir (AOCS, 1999: 1). Zeytinyağı numunelerinin L*, a* ve b* değerleri 3nh marka (NR200) renk ölçüm cihazı (spektrofotometre) (Şekil 3.12) ile belirlenmiştir. Farklı koşullarda depolanan ve farklı sürelerde UV ışımına maruz bırakılan zeytinyağlarının L*, a* ve b* değerlerindeki değişimler ortaya konmuştur. Bu değişimler Eşitlik 3.5 yardımıyla ΔE^* değeri hesaplanarak belirlenmiştir. Her bir değer için ΔE^* değerleri UV öncesi duruma göre hesaplanmıştır.

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})} \quad (3.5)$$



Şekil 3.12. Renk ölçüm cihazı

3.6.14. Zeytinyağı örneklerinde serbest yağ asit analizi

Asitlik derecesi yağdaki serbest yağ asitlerinin içeriğini (ağırlık olarak) ifade eder. Serbest yağ asitleri normalde yağlarda trigliseritler olarak oluşur, zeytinyağında doğal olarak bulunan enzimlerin (lipaz) etkisiyle asitlikte artan bir artış vardır, bu da yağ asitlerinin trigliserit (lipoliz) molekülünden ayrılmasına yardımcı olur (El-Abassy vd., 2009: 508). Asitlik tayini esas olarak potasyum hidroksit kullanarak titrasyonla yapılır. Yöntem, yağda bulunan ve oleik asidin yüzdesi olarak ifade edilen serbest yağ asitlerinin (FFA) miktarını belirlemeye dayanmaktadır. Serbest yağ asitliği, yağın kalitesinin bir ölçüsüdür ve yağın üretilmesi ve depolanması süreçlerine verilen özeni gösterir. Ayrıca, farklı zeytinyağı kategorilerini sınıflandırmak için asitlik değerleri temel bir kriter olarak kullanılmaktadır (Kiritsakis vd., 1998: 629). Sızma zeytinyağı için AB'ye göre maksimum asitlik %0,8'dir (European Union Commission, 1991: 36). Serbest yağ asit değerinin % oleik asit cinsinden belirlenmesi için Avrupa Resmi Analiz Metodları (EEC 1991: 1) kullanılmıştır. Yaklaşık 1 g potasyum hidrojen ftalat ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) tartılmıştır ve 2 saat boyunca 110°C 'de etüvde kurutulmuştur. 0,4 g potasyum hidrojen ftalat, bir erlenmeyer şişesine tartılmıştır. Deiyonize su ile 1 M potasyum hidroksit (KOH) hazırlanmıştır ve potasyum hidrojen ftalat ile standart hale getirilmiştir. 25 mL %95 etanol-su çözeltisi (95:5 v/v) ve 25 mL dietil eter karışımı (1:1 v/v) hazırlanmıştır. Karışımın içine 3 damla fenolftalein indikatörü ilave edilmiştir. Eter-etanol karışımı, ani bir renk değişikliği oluşana kadar KOH çözeltisi ile titre edilmiştir. 10 g analizi yapılacak olan zeytinyağı örneği tartılmıştır. 10 g numuneye titre edilmiş eter etanol karışımı eklenmiş ve titrasyondan önce karışıma 3 damla fenolftalein indikatörü eklenmiştir. Daha sonra, karışım 0,1 M KOH çözeltisi ile titre edilmiştir ve harcanan çözelti hacmi kaydedilmiştir. Asitlik, aşağıda verilen denklem ile oleik asit yüzdesi olarak ifade edilmiştir (European Union Commission, 1991: 36):

$$V * c * \frac{M}{1000} * \frac{100}{m} = \frac{V * c * M}{10 * m} \quad (3.6)$$

V: titre edilen KOH (mL) hacmi

c: KOH titrasyon çözeltisinin tam konsantrasyonu (mol/L)

M: oleik asidin molar ağırlığı (282 g/mol)

m: zeytinyağı numunesinin ağırlığı (g)

3.6.15. İstatistiksel analiz

İstatistiksel analiz için IBM SPSS 24.0 yazılımı kullanılmıştır. Kaplama tipi ve UV ışınlama süresi arasındaki karşılaştırma, sürekli değişkenler için ortalamalar ve standart hatalar veya

orijinal değişkenler dahil kategorik değişkenler için frekanslar kullanılarak yapılmıştır. Sürekli değişkenler için kaplama tipi ve UV ışınlama süresi arasındaki farklar tek yönlü ANOVA kullanılarak analiz edilmiştir.



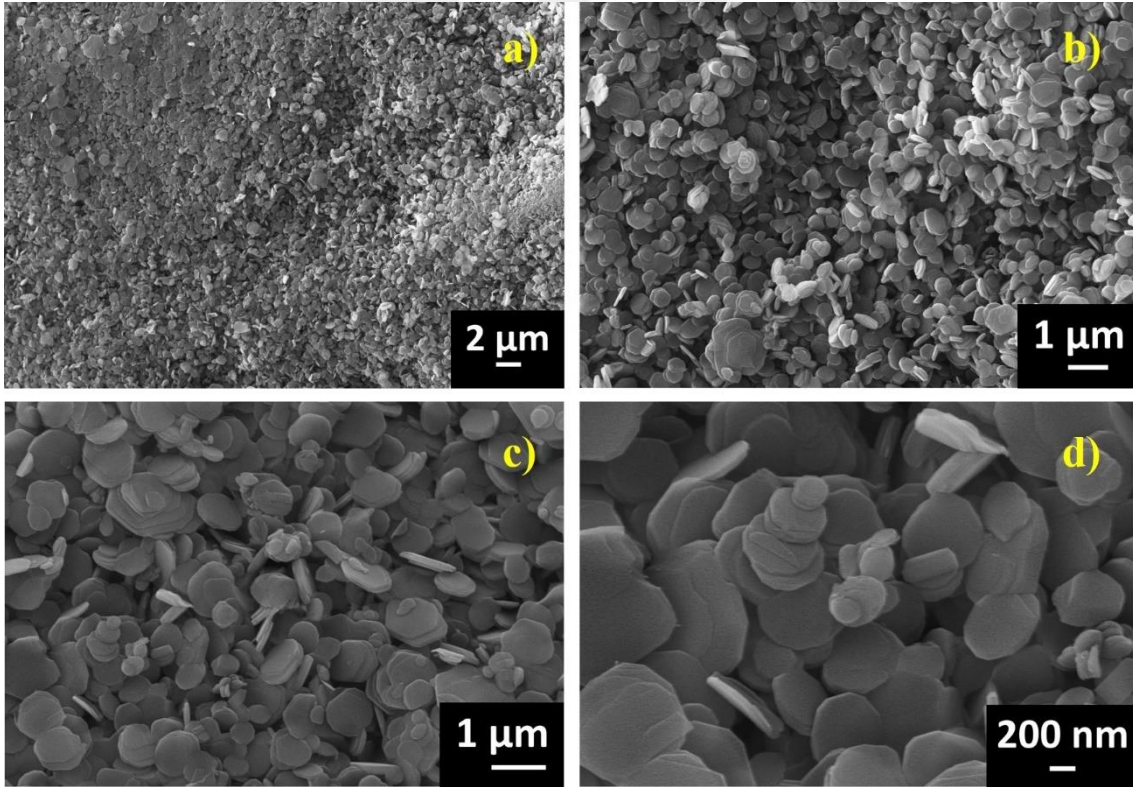
4. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

4.1. Sonuç

4.1.1. BNNSs Üretimi

BNNSs üretimi sonrası sonuçlar değerlendirilmeden önce hekzagonal bor nitür ve 2 boyutlu h-BN arasındaki yapısal farklılıkların tanımlanabilmesi amacıyla kullanılan hammaddenin (h-BN) SEM görüntüleri alınmıştır ve FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. BNNSs'lerin üretiminden sonra başlıca 6 analiz yapılmıştır. Bunlar morfolojik görüntülerinin belirlenmesi için SEM ve TEM analizleri, elementel kompozisyonlarının belirlenmesi için EDX analizi, kalınlıklarının belirlenmesi için AFM analizi, BNNSs'lerde fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR analizi ve verimlilik analizleridir.

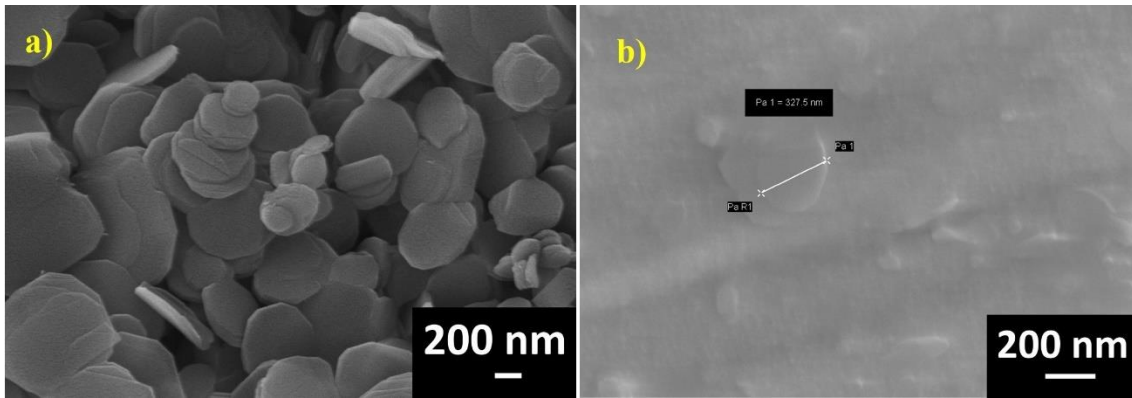
Şekil 4.1 2 boyutlu BNNSs sentezinde kullanılan mikron boyutundaki hekzagonal bor nitüre ait farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntülerini içermektedir.



Şekil 4.1. Mikron boyutundaki hekzagonal bor nitüre ait farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri a)5.00X, b) 15.00X, c)20.00X, d)50.00X

Hekzagonal bor nitürün SEM görüntüleri incelendiğinde yapısının homojen şekilde dağıldığını ve plaka şeklinde olduğunu söylemek mümkündür. Bor nitür parçacıkları yığın formda birbirleriyle etkileşim içinde bulunmaktadır. h-BN tozunun bazal büyüklüğü ~ 1-2 µm

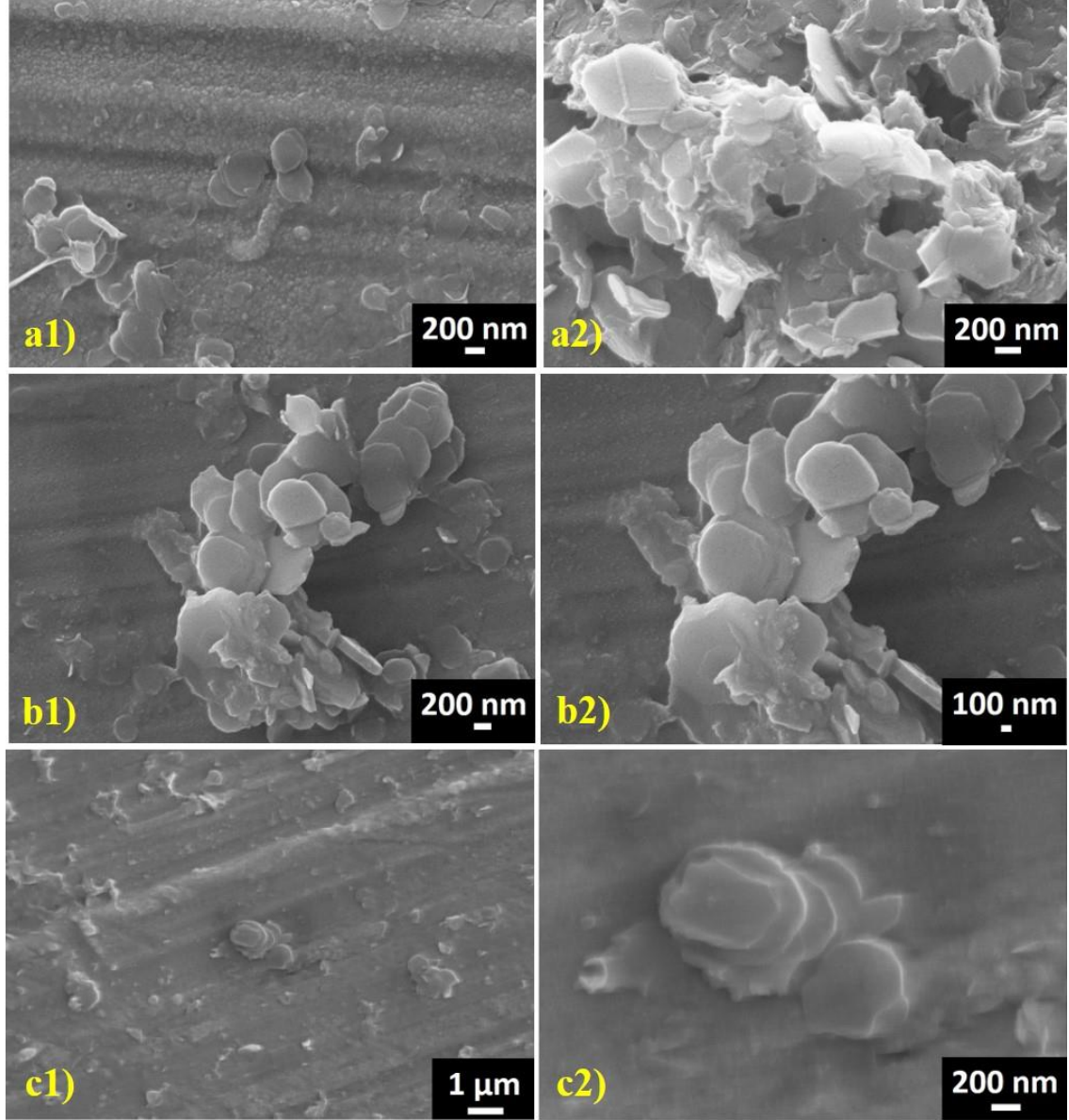
ve birlikte istiflenmiş 100-200 nm kalınlığında disk benzeri morfolojiye sahip olduğu görüntülerden açıkça görülebilmektedir. h-BN tozu, hekzagonal kristal yapısına uygun, trombosit morfolojisine sahiptir. Levha kalınlığı yaklaşık 1 μm 'dir, plakanın bazal düzlem ile paralel olan boyutları daha büyüktür (Sahni vd., 2018: 7734). Şekil 4.2 işlem görmemiş bor nitrür ile 6 saat eksfoliasyon sonrası elde edilmiş bor nitrür nanotabakalara ait SEM görüntüsünü içermektedir. Başlangıç tozu ve 2 boyutlu yapı karşılaştırıldığında etkili bir şekilde pul pul dökülme nedeniyle, BNNS'ler substrat üzerinde düz durmaktadır ve üst katmanlar alt katları görmek için elektron ışınlarına karşı saydamdır (Zhang vd., 2017: 182). Nanotabakaların çapı 100-300 nm arasında değişmektedir.



Şekil 4.2. SEM görüntüleri a) mikro h-BN, b) 2IU6S6

4.1.1.1 BNNSs'lerin SEM analizi

Farklı koşullarda elde edilen bor nitrür nanotabakaların morfolojik görüntülerini incelemek amacıyla farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri alınmıştır. Nanotabakalar bakır plaka üzerine damlatarak kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Şekil 4.3 farklı sonikasyon sürelerinde elde edilmiş olan nanotabakalara ait SEM görüntülerini içermektedir. Sırasıyla 2, 4 ve 6 saat sonikasyon süreleri sonucunda elde edilmiş nanotabakaların görüntüleri değerlendirildiğinde sonikasyon süresi arttıkça nanotabakaların birbirinden uzaklaşarak tek tabaka halinde elde edildiği görülmektedir. 2 saatlik sonikasyon sonucunda bor nitrür nanotabakaları üst üste yığın bir formda bulunurken 4 saat sonrasında hekzagonal yapılar birbirinden uzaklaşmaya ve pul pul dökülmeye başlamıştır. 2 saatlik ultrasonikasyon sonucunda hekzagonal yapılar neredeyse hiç ayrılma göstermemiştir. Ultrasonikasyon süresi katmanları birbirinden ayırmaya yetmemiştir. 6 saatlik sonikasyon süresinde ayrılmalar tamamlanmaya ve nanotabakalar daha belirgin formda oluşmaya başlamıştır.

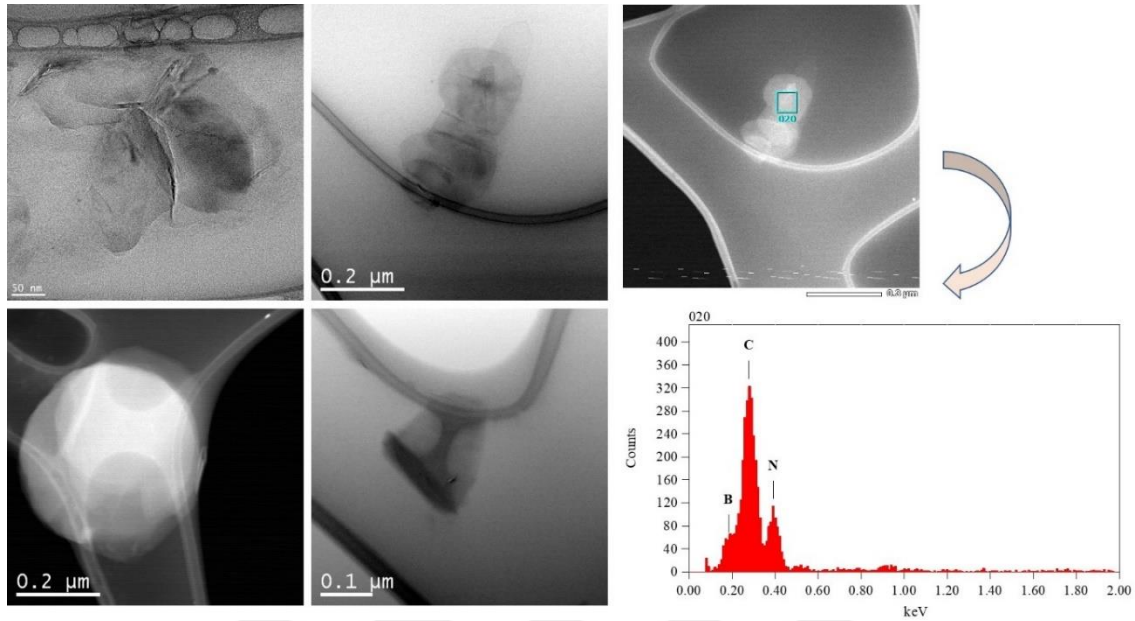


Şekil 4.3. Farklı sonikasyon sürelerinde hazırlanan nanotabakalara ait SEM görüntüleri a1, a2)2IU2S6, b1, b2)2IU4S6, c1, c2)2IU6S6

4.1.1.2. BNNSs'lerin TEM Analiz Sonuçları

Sentezlenen BNNSs numunesi (2IU6S6), tabaka benzeri morfolojisini ve kristalliliğini doğrulamak için geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile de karakterize edilmiştir. TEM ve EDX, BNNSs yapılarını ve elementel kompozisyonu analiz etmek için kullanılmıştır. Şekil 4.4 yüksek çözünürlüklü (HR) TEM görüntülerini ve BNNS'lerin EDX analizini göstermektedir. TEM görüntüsü, nanotabakaların çoğunun herhangi bir konik kenar morfolojisi olmadan büküldüğünü ve kaydırıldığını ortaya koymaktadır. TEM şekillerinde koyu renkte görünen kısımlar daha kalın bir nanotabaka gösterirken, saydam görünür kısımlar yaklaşık 5-10 tabakadan oluşan bor nitür nanotabakaları göstermektedir. BNNSs'ler kenarları

temiz, atomik ölçektedir ve yüzeyinde amorf bir tabaka bulunmamaktadır (Deepika vd., 2014: 1; Xue vd., 2013: 49).



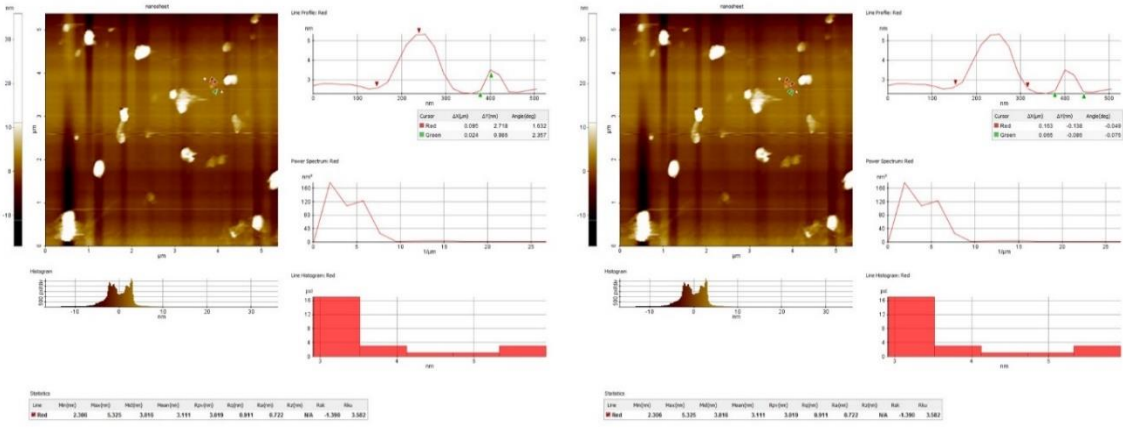
Şekil 4.4. BNNSs'lerin TEM görüntüleri ve EDX analizi

EDX analizi sonuçlarında bor (B 1s) ve azotun (N 1s) atomik oranları %50, %50 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar hem literatür ile hem de bor nitrürün stokiyometrik kompozisyonu ile uyum göstermektedir (Mahdizadeh vd., 2017: 53984). EDX analizleri incelendiğinde, yapıda bor ve azottan başka bir element saptanmamıştır. Karbon elementi numune hazırlama koşullarından dolayı analizde tespit edilmiştir. BN nanotabaka TEM ızgarası üzerinde bir karbon destek filmi üzerinde dağıtıldığı için karbon piki ortaya çıkmıştır.

4.1.1.3. BNNSs'lerin AFM analiz sonuçları

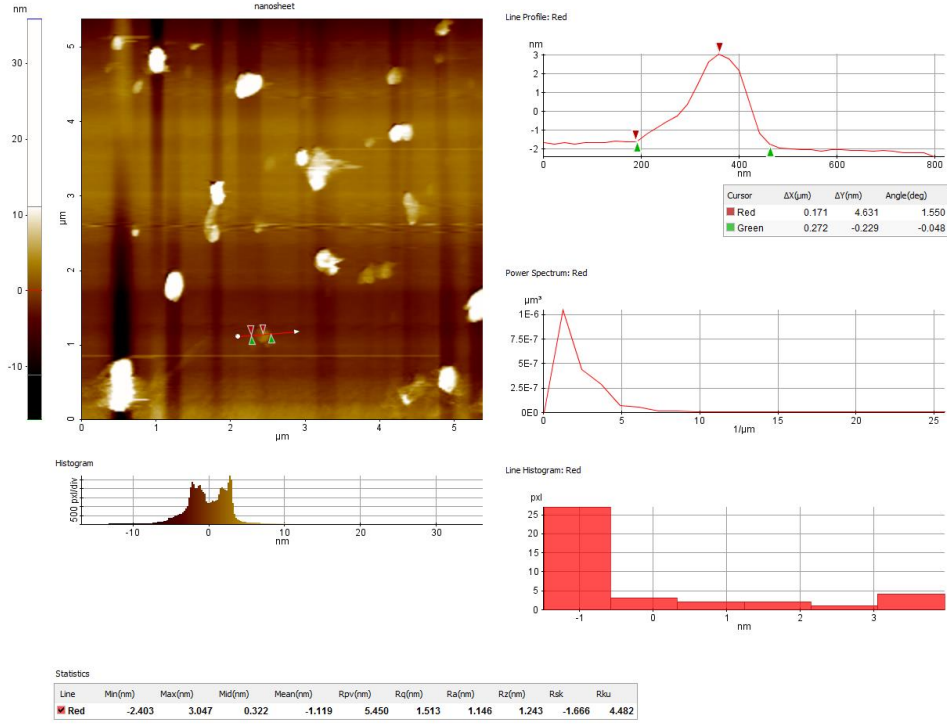
Bor nitrür nanotabakaların kalınlıkları ve üç boyutlu yüzey görüntüleri Atomik Kuvvet Mikroskobu kullanılarak belirlenmiştir. Nanotabakaların görüntüleri silikon wafer yüzeyinin daldırma çözeltisine 1 kez daldırılmasıyla elde edilen kısım üzerinden alınmıştır. Şekil 4.5 yüzey üzerinde orta kalınlıktaki bölgelerden alınan nanotabakaların kalınlık ve bazal boyutların dağılımını göstermektedir. Şekil 4.6 ise yüzey üzerinde görünen daha ince kısımlardan alınan nanotabakaların kalınlık ve bazal boyut dağılımını vermektedir.

Şekil 4.5 incelendiğinde nanotabakaların kalınlıkları 3-5 nm arasında değişkenlik göstermektedir. Burada koyu görünen kısımlar daha kalın katmanları ifade ederken açık renkli nanotabakalar daha ince katmanları ifade etmektedir.

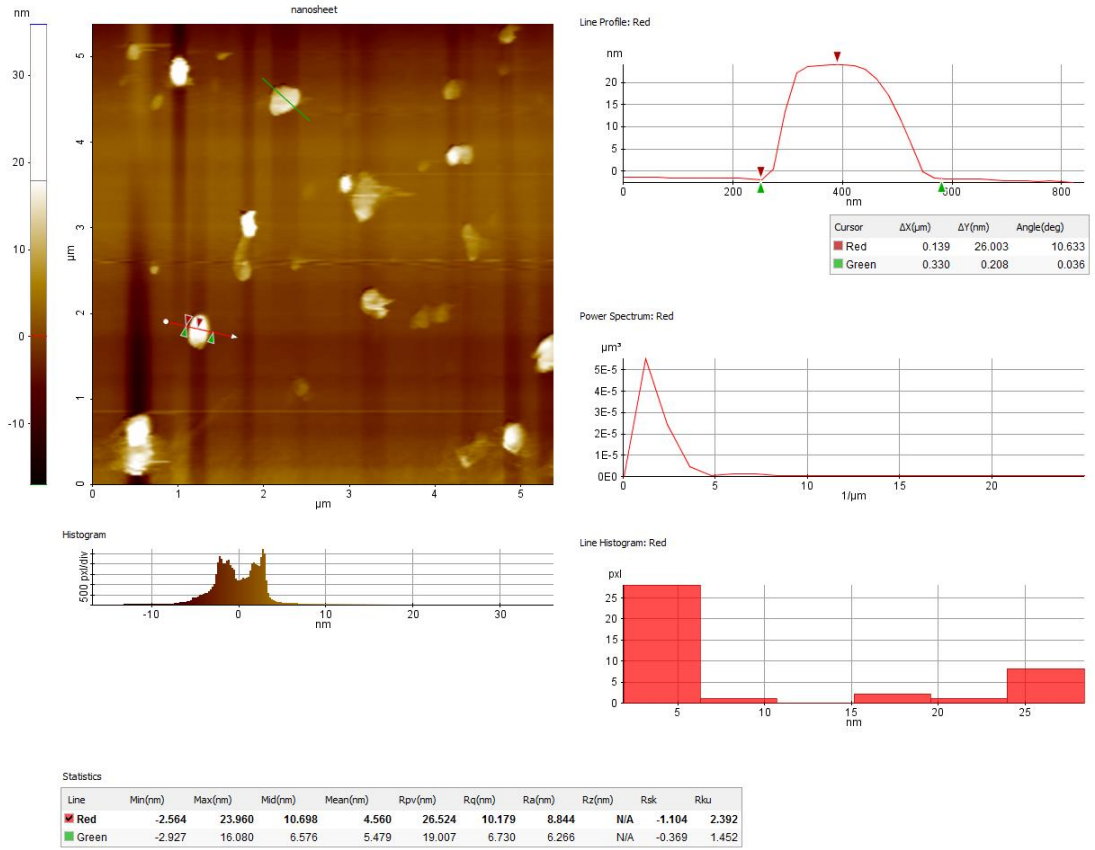


Şekil 4.5. Yüzey üzerinden alınan orta kalınlıktaki nanotabakaların kalınlık ve bazal boyut dağılımı

Şekil 4.6 ise daha ince nanotabakaları tanımlamak için alınan bölgeyi göstermektedir. Buradaki nanotabakaların kalınlıkları ise 1-3 nm arasındadır ve oldukça incedir. Katman sayısı da ince olmasına paralel olarak daha azdır. Bu bölgedeki nanotabakalar 2-7 katman arasında değişmektedir. Bazal boyutları ise 200-500 nm arasındadır. Bu durum yapılan deneylerde bor nitür nanotabakaların verimli bir şekilde pullaştırıldığını göstermektedir. Şekil 4.7 ise kalın bölgelerden yani topaklaşan nanotabakalardan alınan kısma ait AFM görüntülerini içermektedir. Görüntülere bakıldığında üst üste gelmiş nanotabakaların 5-20 nm arasında kalınlıklarının değiştiği gözlenmektedir. Bu da nanotabakaların yaklaşık 15-50 katmandan oluştuğunu göstermektedir.

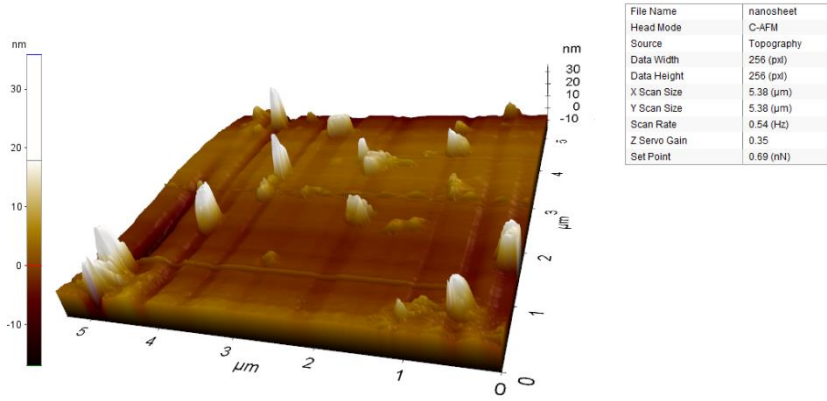


Şekil 4.6. Yüzey üzerinden alınan ince nanotabakaların kalınlık ve bazal boyut dağılımı

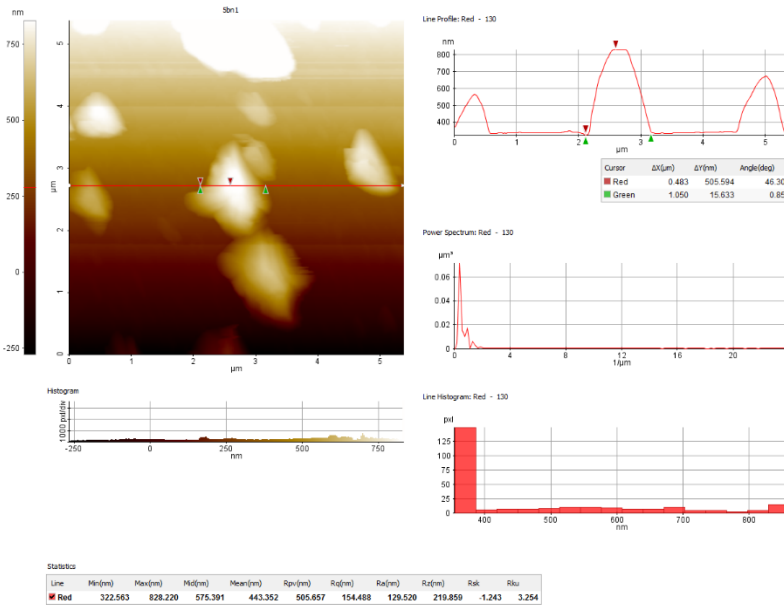


Şekil 4.7. Yüzey üzerinden alınan kalın nanotabakaların kalınlık ve bazal boyut dağılımı

Şekil 4.8'deki görüntü bor nitrür nanotabakaların 3 boyutlu yüzey görüntüsünü içermektedir. Bu görüntülerden renk skalası incelendiğinde 0-30 nm kalınlığı arasındaki nanotabakaların yüzeyin farklı bölgelerinde konumlandığını söylemek mümkündür.

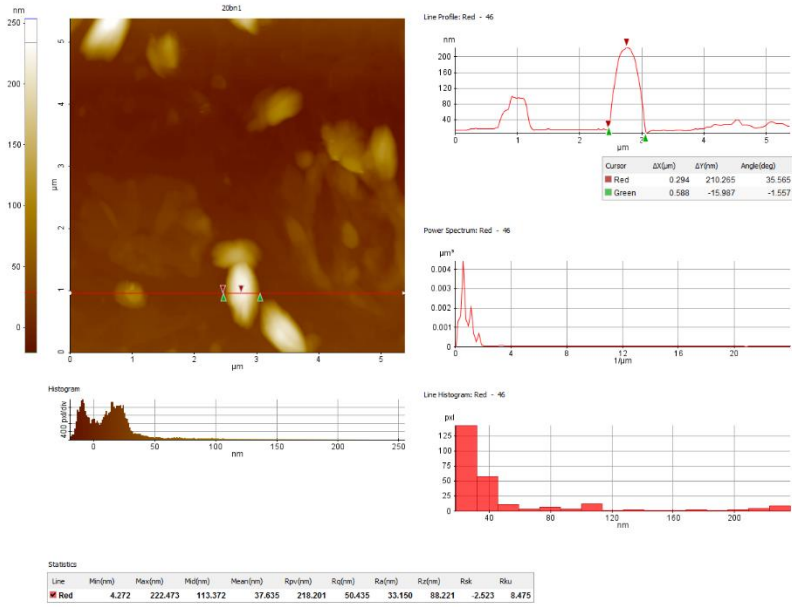


Şekil 4.8. Bor nitür nanotabakaların 3 boyutlu yüzey görüntüsü

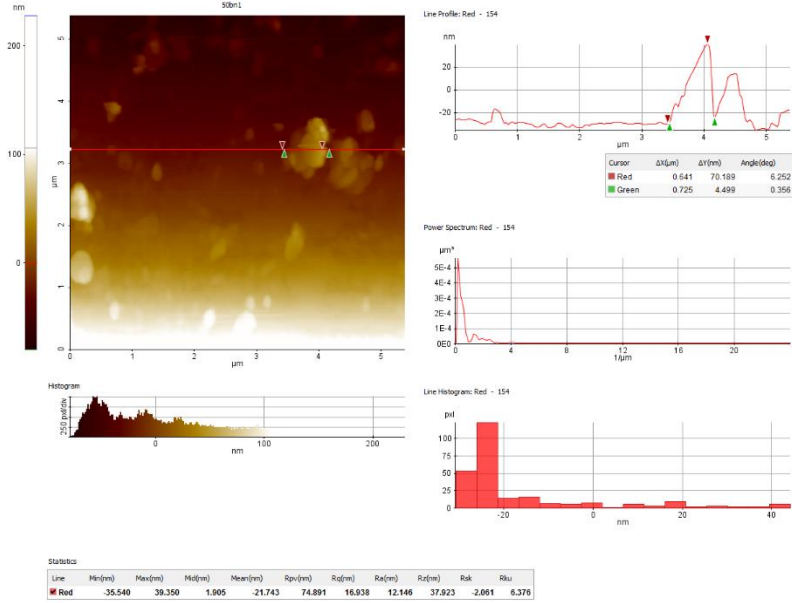


Şekil 4.9. 5 kez daldırılarak kaplanan BNNSs ince filminin AFM görüntüsü

Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11 incelendiğinde kaplama sayısı arttıkça yüzeyde tutunan nanotabaka miktarı artış göstermiştir.



Şekil 4.10. 20 kez daldırılarak kaplanan BNNSs ince filminin AFM görüntüsü



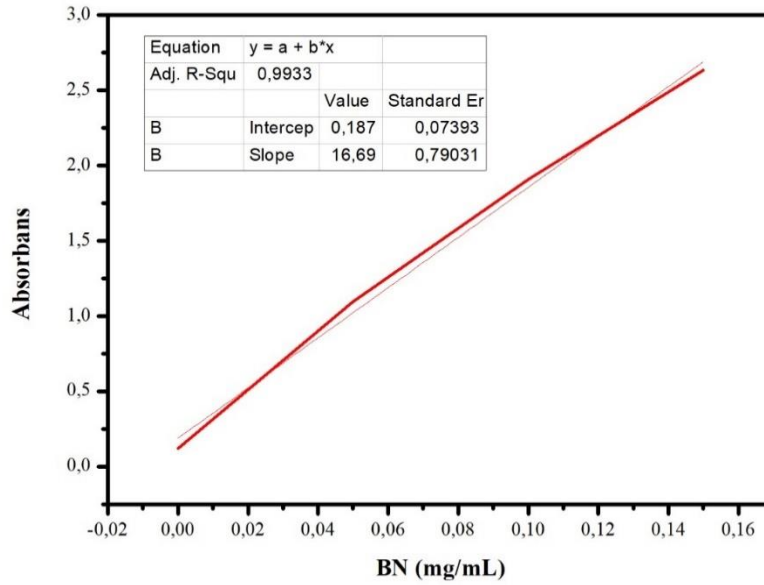
Şekil 4.11. 50 kez daldırılarak kaplanan BNNSs ince filminin AFM görüntüsü

50 kez daldırılarak kaplama sonucunda oluşan ince filmlerde nanotabakalar daha belirgin şekilde ortaya çıkmıştır. 5 kez daldırılarak kaplanan yüzeylerde tutunan nanotabakalar daha koyu renktedir ve kalınlıkları daha fazladır (400-800 nm). 20 kez daldırılarak elde edilen ince filmde ise nanotabakalar daha fazla bölgede görülmeye

başlamıştır ve kalınlıkları ise 5 kez kaplamaya göre daha azdır (40-120 nm). 50 kez daldırılarak hazırlanan BNNSs ince filmlerinde ise nanotabakaların daha homojen olarak tutunduğu ve kalınlıklarının ise 0-20 nm arasında değiştiği gözlenmiştir.

4.1.1.4. BNNSs'lerin verim analiz sonuçları

Bor nitür nanotabakaların konsantrasyon değerlerini hesaplamak amacıyla UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi kullanılmıştır. 0, 0,05, 0,1 ve 0,15 mg/mL konsantrasyonlarında izopropil alkol kullanılarak bor nitür çözeltileri hazırlanmıştır ve 400 nm dalga boyunda absorban değerleri not edilmiştir. Konsantrasyon değerlerine karşılık gelen absorban değerleri grafiğe dökülerek kalibrasyon eğrisi (Grafik 4.1.) oluşturulmuştur. 2, 4 ve 6 saat sonikasyon süreleri sonrasında elde edilen bor nitür nanotabakalarının miktarı kalibrasyon eğrisi denklemi ($y=16,69x+0,187$) kullanılarak bulunmuştur. Tablo 4.1'de farklı sonikasyon sürelerinde elde edilen nanotabakalara ait absorban değerleri ve konsantrasyon miktarları verilmiştir.



Grafik 4.1. Bor nitür-IPA çözeltisi kalibrasyon eğrisi

Değerler incelendiğinde sonikasyon süresi arttıkça bor nitür nanotabaka veriminin kısmen de olsa arttığı bulunmuştur.

Tablo 4.1. Farklı sonikasyon sürelerinde sentezlenmiş bor nitrürlere ait absorbands ve konsantrasyon değerleri

Numune kodu	Sonikasyon Süresi (saat)	Absorbans	Konsantrasyon (mg/mL)	% Verim
2IU2S6	2	1,9427	0,1052	5,26
2IU4S6	4	2,1013	0,1147	5,73
2IU6S6	6	2,4501	0,1356	6,78

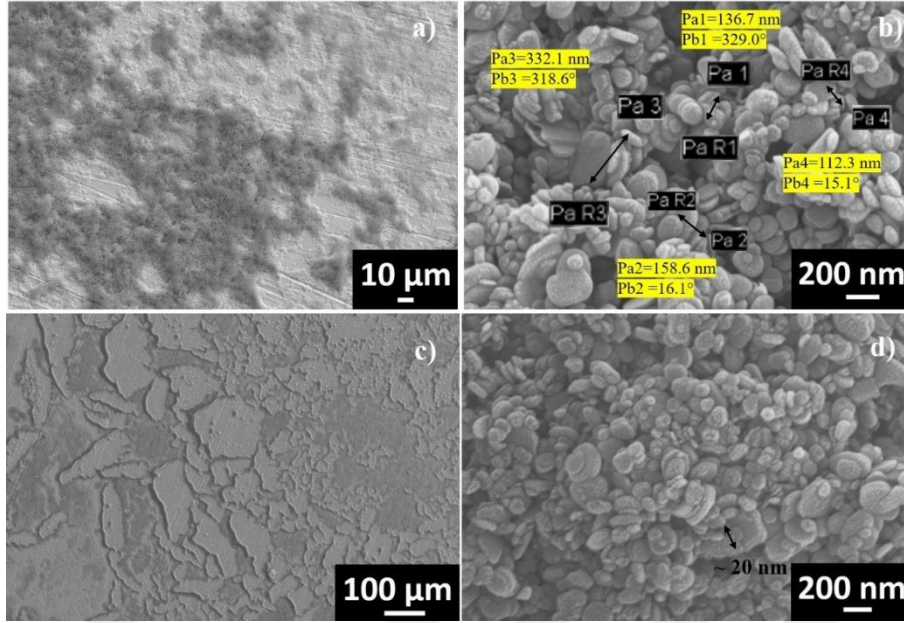
En yüksek verim %6,78 olarak 6 saat sonikasyon süresi ve 6000 rpm santrifüj hızı sonucunda elde edilmiştir.

4.1.2. Yüzey İyileştirme Deneyleri

Yüzey iyileştirme deneyleri kapsamında cam yüzeyleri piranha ve silan çözeltileri ile modifiye edilmiştir. Cam yüzeyleri piranha çözeltisinde farklı sürelerde tutulup ve farklı silan konsantrasyonlarındaki çözeltilere daldırılıp yüzey aşındırılmasından sonra SEM ve FT-IR analizleri ile yüzey karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

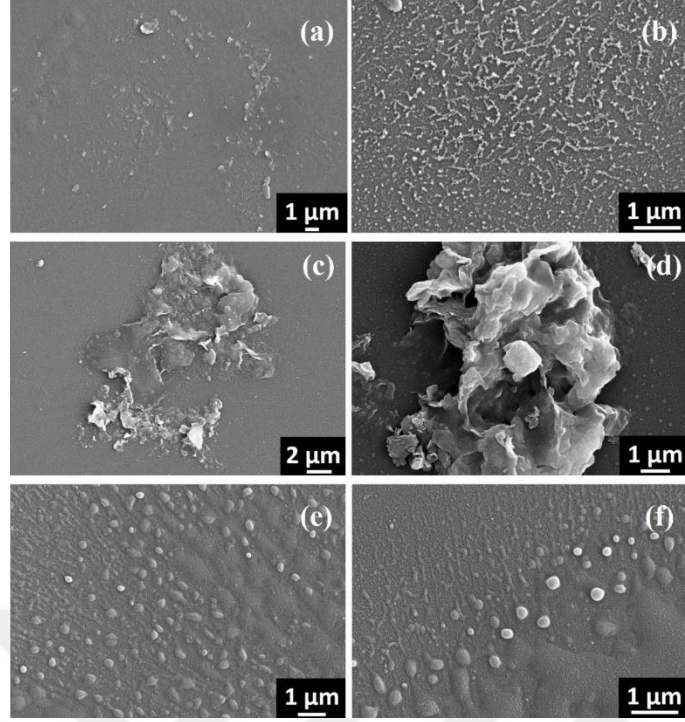
4.1.2.1. İnce filmlerin SEM analiz sonuçları

Şekil 4.12 izopropil alkol ve su karışımının bir çözelti olarak kullanıldığı, 3200 ve 4000 rpm'de elde edilen bor nitrür nanotabakaların SEM görüntülerini içermektedir. SEM analizinden önce yüzey platin ile kaplanmıştır. Şekil 4.12-b incelendiğinde nanotabakaların bazal boyutlarının 100-300 nm arasında değiştiği görülmüştür. Eksfoliasyon işleminde nano boyutlu bulk h-BN tozu kullanıldığından, elde edilen nanotabakalar oldukça kalındır (yaklaşık 20 nm). 4000 rpm'deki SEM görüntülerinde (Şekil 4.12-d), daha ince nanotabakalar oluşmuştur.



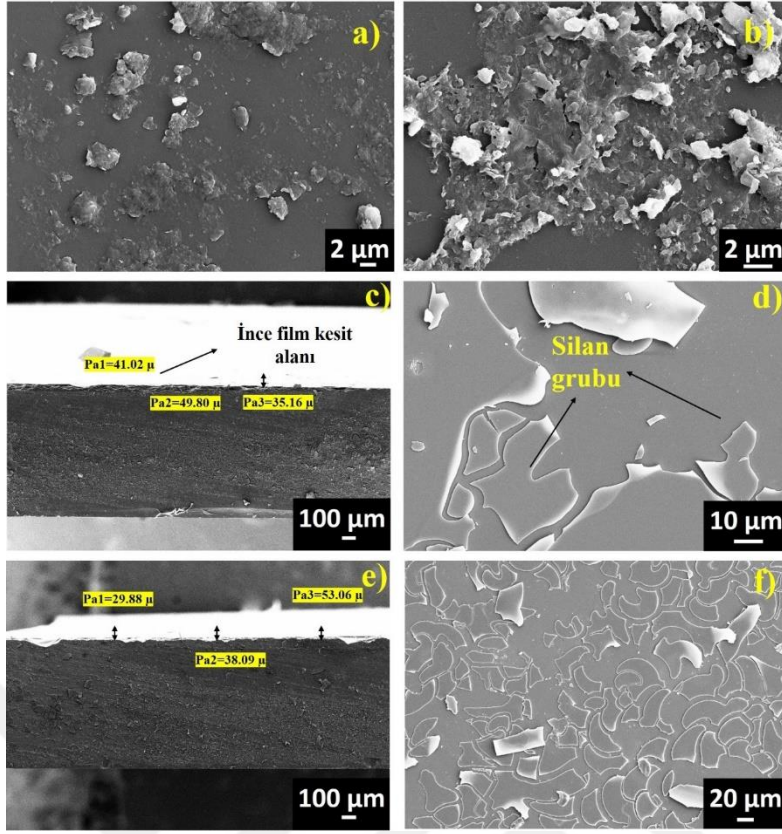
Şekil 4.12. Farklı santrifüj hızlarında ve büyütme oranlarında bor nitrür nanotabakaların SEM görüntüleri a) 3200 rpm, 1.00X b) 3200 rpm, 100.00X c) 4000 rpm, 250X d) 4000 rpm, 80.00X

Piranha çözeltisi içerisinde farklı bekleme sürelerine sahip kaplanmış yüzeylerin SEM görüntüleri, Şekil 4.13'te verilmiştir. Şekil 4.13- a, b, cam yüzeylerin piranha çözeltisinde 10 dakika boyunca bekletilmesiyle elde edilen kaplamaların farklı büyütme oranlarındaki görüntülerini göstermektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde, yüzeye yapışmanın fazla olmadığı, ancak bazı durumlarda asit aşınmasının, kaplamanın yüzey ile temasını arttırdığı görülmektedir. Piranha çözeltisinin yüzeye temasını arttırmak ve kaplanmış çözeltinin cam yüzeye yapışmasını kolaylaştırmak için piranha çözeltisinde bekleme süresi 20 dakikaya yükseltilmiştir. Şekil 4.13-c, d, cam yüzeylerin piranha çözeltisinde 20 dakika bekletilmesiyle elde edilen kaplamaların görüntülerini içermektedir. BNP10 numunesine kıyasla homojen olmamakla birlikte cam yüzeye daha yoğun bir bölümün tutulduğu gözlenmiştir. Şekil 4.13-e, f, 30 dakika boyunca bir piranha çözeltisinde bekletilerek elde edilen cam yüzeylerin görüntüsünü içermektedir. Görüntüler 10 ve 20 dakika aşındırma sonrasındaki yüzeylere kıyasla daha homojen bir yayılım göstermektedir. Şekil 4.14 silan ve piranha çözeltisi ile modifiye edilmiş cam yüzeylerinin SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 4.14-a'da, cam yüzeylerinin piranha çözeltisinde 30 dakika bekletilmesi ve daha sonra %10'luk bir silan ve bor nitrür nanotabaka çözeltisine daldırılmasıyla elde edilen yüzeylerin görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.13. Farklı piranha bekleme sürelerinde kaplanmış yüzeylerin SEM görüntüleri a, b) BNP10, c, d) BNP20, e, f) BNP30

Şekil 4.14-a ve b incelendiğinde cam yüzey ve malzeme arasındaki yapışmanın, silan ile kaplanmamışa kıyasla (Şekil 4.13) %10'luk bir silan geliştirmesinden sonra arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.14-c ve d, cam yüzeylerinin piranha çözeltisinde 30 dakika bekletilmesi ve ardından %20'lik silan çözeltisi karışımına daldırılmasıyla elde edilen kaplamaların görüntülerini içermektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde silan miktarı arttıkça ince film oluşumu tamamlanmaya başlamıştır. BNP30S20 numunesinin kesit görüntüleri ve kalınlığı da SEM görüntülerinde verilmiştir. Elde edilen filmin kalınlığı $42.774 \mu\text{'dir}$. Şekil 4.14-e'de, cam yüzeylerin piranha çözeltisine 30 dakika batırılması ve daha sonra %30'luk silan çözeltisi karışımına daldırılmasıyla elde edilen kaplamaların görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde yüzeye yapışması amaçlanan kaplama malzemesi bor nitrür nanotabakaları silan grubu üzerinde birikmiştir. Cam yüzeyinde kaplanmış silan grubunun kısmen parçalandığı da görülmektedir. İnce film kaplamanın ortalama kalınlığı $37,25 \mu\text{'dir}$.



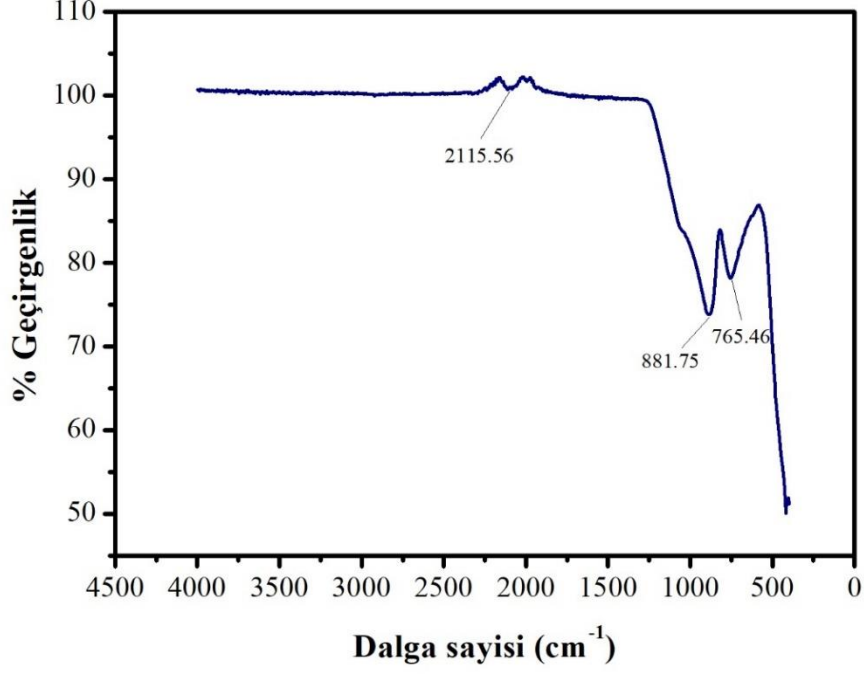
Şekil 4.14. Piranha çözeltisinde 30 dakika bekletilip farklı silan oranları kullanılarak kaplanmış yüzeylerin SEM görüntüleri a, b) %10, b, c) %20, d, e) %30

Görüntülere göre, çift katmanlı bir kaplamanın olduğu görülmüştür. Bor nitür parçacıkları silan üzerinde kaplanmıştır. Cam yüzey üzerinde bor nitürü tek bir katman olarak bırakabilmek için altta kalan silan tabakasının yakılarak cam yüzey üzerinden uzaklaştırılması gerekmektedir. Yakma işlemi sonucunda karbon vb. yapıların oluşması muhtemel olduğu için silan ile iyileştirme işlemine devam edilmemiştir. Cam yüzeyi ile bor nitürün tutunmasını arttırmak amacıyla alternatif olarak polyvinil butiral (PVB) kullanılmıştır. Bor nitür nanotabakaları cam yüzey üzerine kaplanmadan önce PVB ile kaplanmıştır ve bor nitürün tutunması kolaylaştırılmıştır.

4.1.2.2. İnce filmlerin FT-IR analiz sonuçları

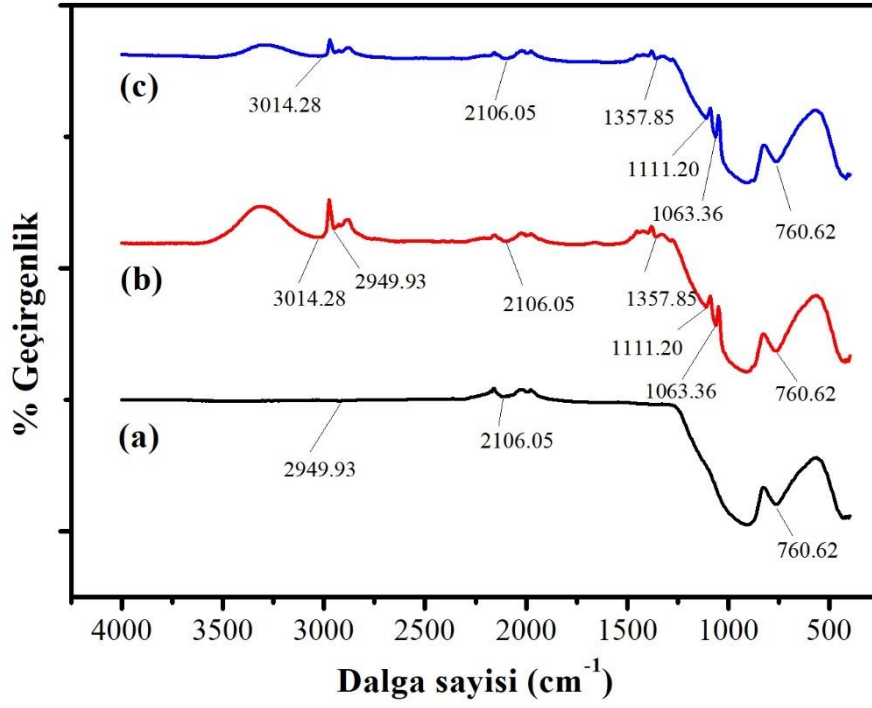
FT-IR analizleri, 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında yapılmıştır. Grafik 4.2 kaplanmamış cam lamın IR spektrumunu göstermektedir. Grafik 4.3 ve 4.4 piranha ve silan modifikasyonları sonucunda elde edilen ince filmlerin IR spektrumunu göstermektedir. Grafik 4.3 cam yüzeylerin piranha çözeltisinde farklı zamanlarda bekletilmesiyle elde edilen ince filmlerin IR spektrumunu göstermektedir. 2949,93 cm^{-1} dalga boyundaki stres, asimetric C-H gerilmesi ile ilgilidir. Bu stresin bütün çözeltilerde kullanılan metanol yapısındaki CH_3

grubuna ait olduğu düşünülmektedir. 2106,05 cm^{-1} etrafındaki gerilme ise (Grafik 4.3 ve 4.4) NCO gruplarını göstermektedir (Muanpho vd., 2006: 1).

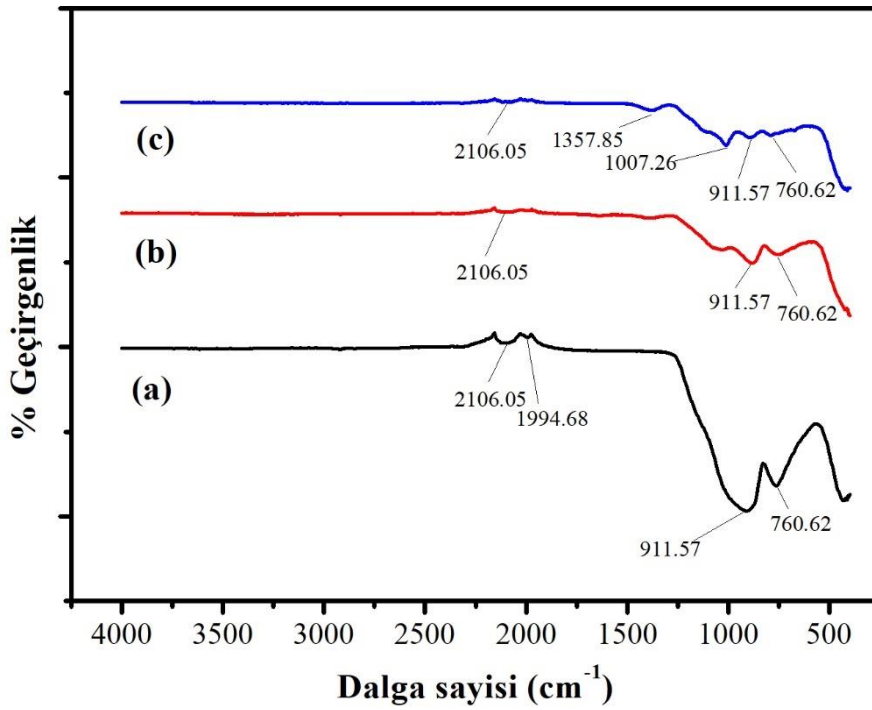


Grafik 4.2. Kaplanmamış cam numunesine ait IR spektrumu

1357,85 cm^{-1} dalga boyu etrafındaki gerilme, metanol veya etanol içindeki CH_2 ve CH_3 gruplarını temsil etmektedir. Piranha çözeltisinde 20 dakika ve 30 dakika tutulan yüzeylerde kaplamalarda benzer gerilmeler görülürken, 10 dakika boyunca çözeltide tutulan kaplamada $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ gerilimi gözlenmemiştir. 1111,20 cm^{-1} ve 1063,36 cm^{-1} 'deki gerilmeler C-O asimetrik gerilmesine aittir (Rubio vd., 2013: 211). Tüm numunelerde 760,62 cm^{-1} 'deki stres (Grafik 4.2, 4.3, 4.4), cam yapıda mevcut silikonun oksijene bağlı Si-O veya O-Si-O bağıını ifade etmektedir (Rubio vd., 2013: 211). %30 silan ile hazırlanan çözelti ile kaplanmış filmlerin spektrumunda (Grafik 4.4), 1357,85 cm^{-1} 'deki stresin TEOS'un yapısında bulunan CH_3 gruplarına ait olduğu düşünülmüştür. %30'luk örnekte oluşan 1007,26 cm^{-1} 'deki gerilme C-O bağlanmasını göstermektedir. Tüm örneklerde (a), (b) ve (c)'deki 911,57 cm^{-1} 'deki stres köprülü olmayan kırık Si-O bağlarını ifade etmektedir.



Grafik 4.3. Yüzey iyileştirme sonucu elde edilen ince filmlerin IR spektrumu a) BNP10 b) BNP20 c) BNP30



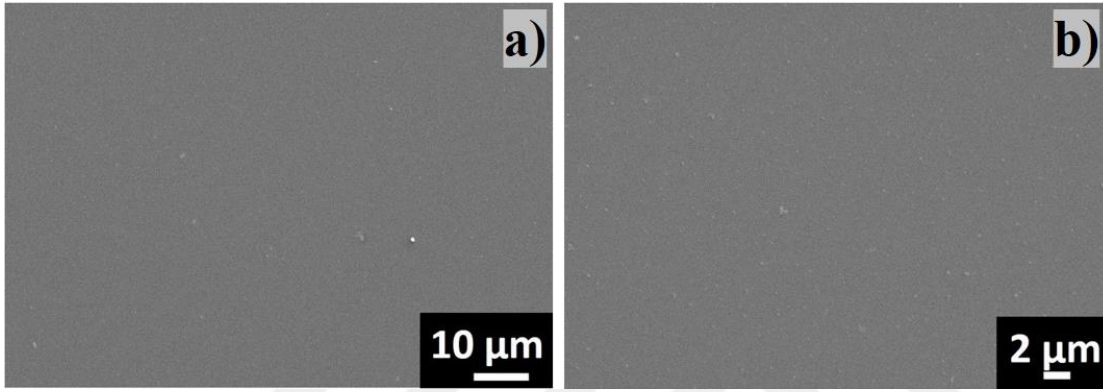
Grafik 4.4. Yüzey iyileştirme sonucu elde edilen ince filmlerin IR spektrumu a) BNP30S10 b) BNP30S20 ve c) BNP30S30

4.1.3. İnce Film Oluşumu

Bor nitrür nanotabakalar lam üzerinde daldırarak kaplama yöntemiyle oluşturulmuştur. Farklı koşullarda elde edilen ince filmlerin fiziksel, optik ve mekanik özellikleri belirlenmiştir. Farklı sürelerde gerçekleştirilen UV bozunması sonrasında da ince filmlerin özellikleri belirlenerek UV bozunma öncesi durum ile karşılaştırması yapılmıştır.

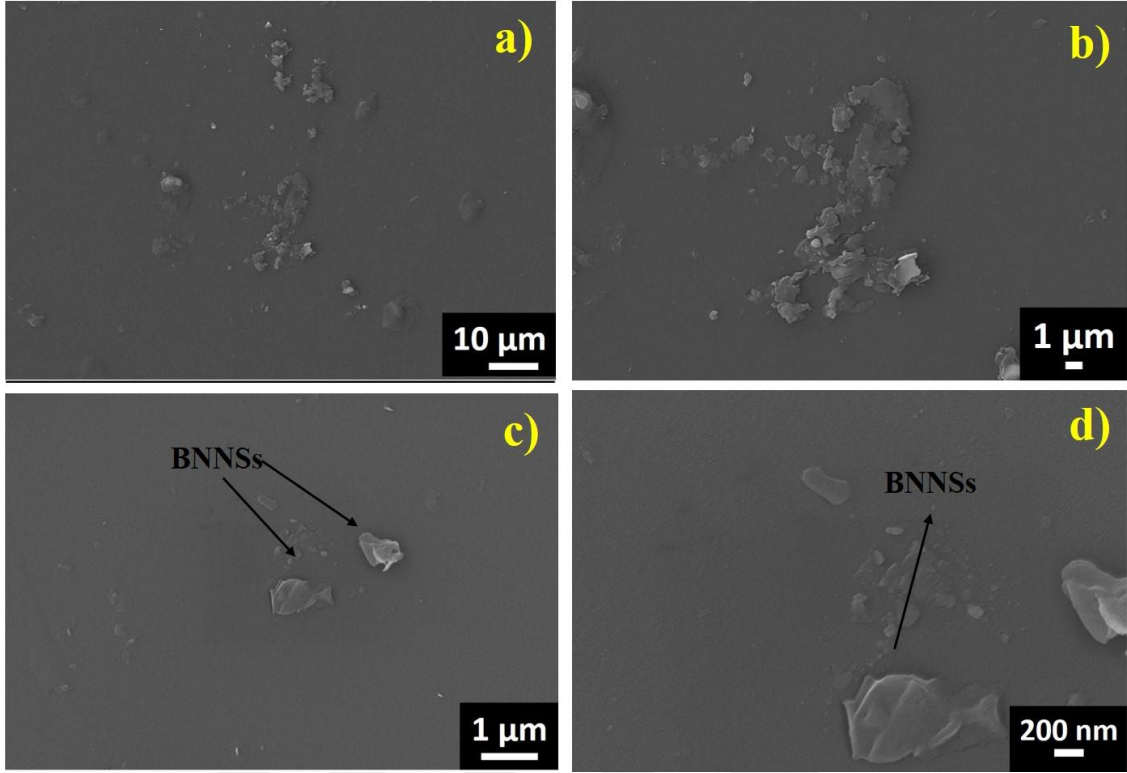
4.1.3.1. İnce filmlerin SEM analiz sonuçları

Kaplama yapılmayan cam numunelerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.15'te verilmiştir.



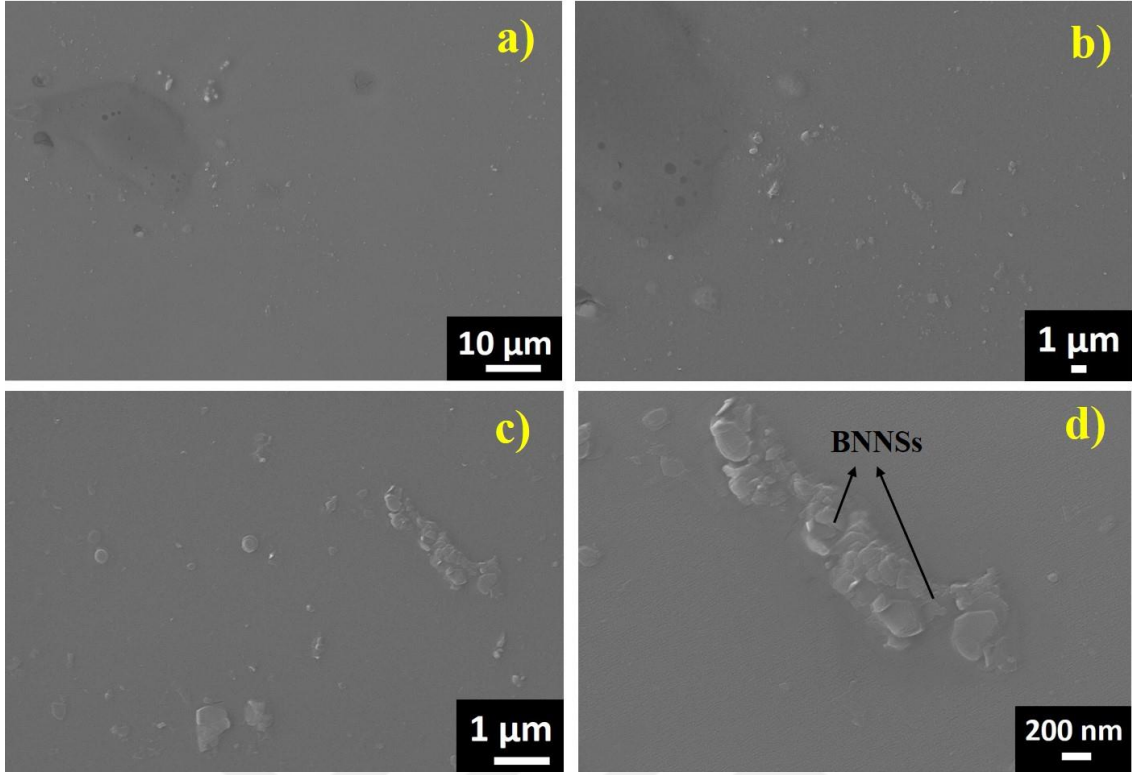
Şekil 4.15. Kaplama yapılmayan cama ait farklı büyütmelelerde SEM görüntüleri a)2.00X, b)5.00X

Öncesinde temizlenmiş fakat kaplanmamış cam yüzeylerin SEM görüntüsü 2 farklı büyütmede alınmıştır. Yüzey incelendiğinde pürüzsüz ve temizdir. 5 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. 5 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri a)2.00X, b)5.00X, c)20.00X, d)50.00X

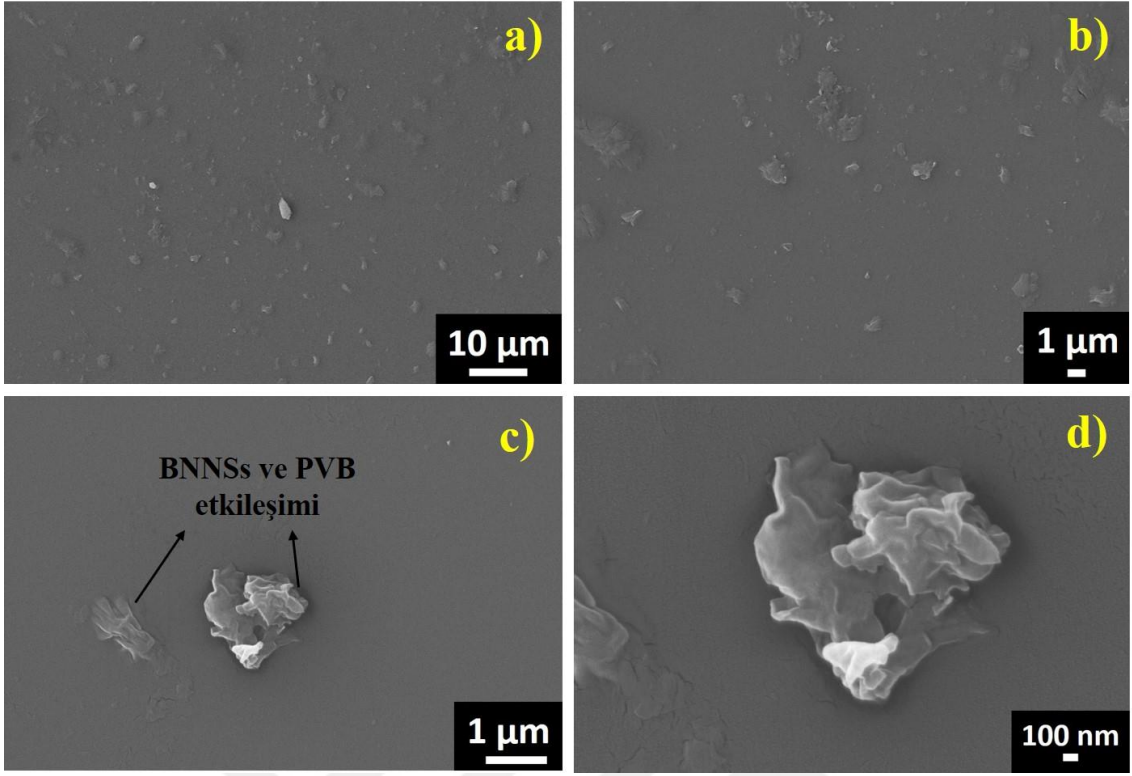
Görüntüler incelendiğinde 5 kez daldırarak kaplamada yüzeye tutunan BNNSs'nin çok fazla olmadığı görülmüştür. PVB ile etkileşim daldırma sayısı az olduğu için net bir şekilde gözlenememiştir. Farklı büyütmelelerde yüzeyde biriken BNNSs yapıları gözlenmiştir. 10 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.17'de verilmiştir. 5 kez daldırarak kaplanmış cam numunesi ile karşılaştırıldığında yüzeydeki tutunmanın daha fazla olduğunu söylemek mümkündür.



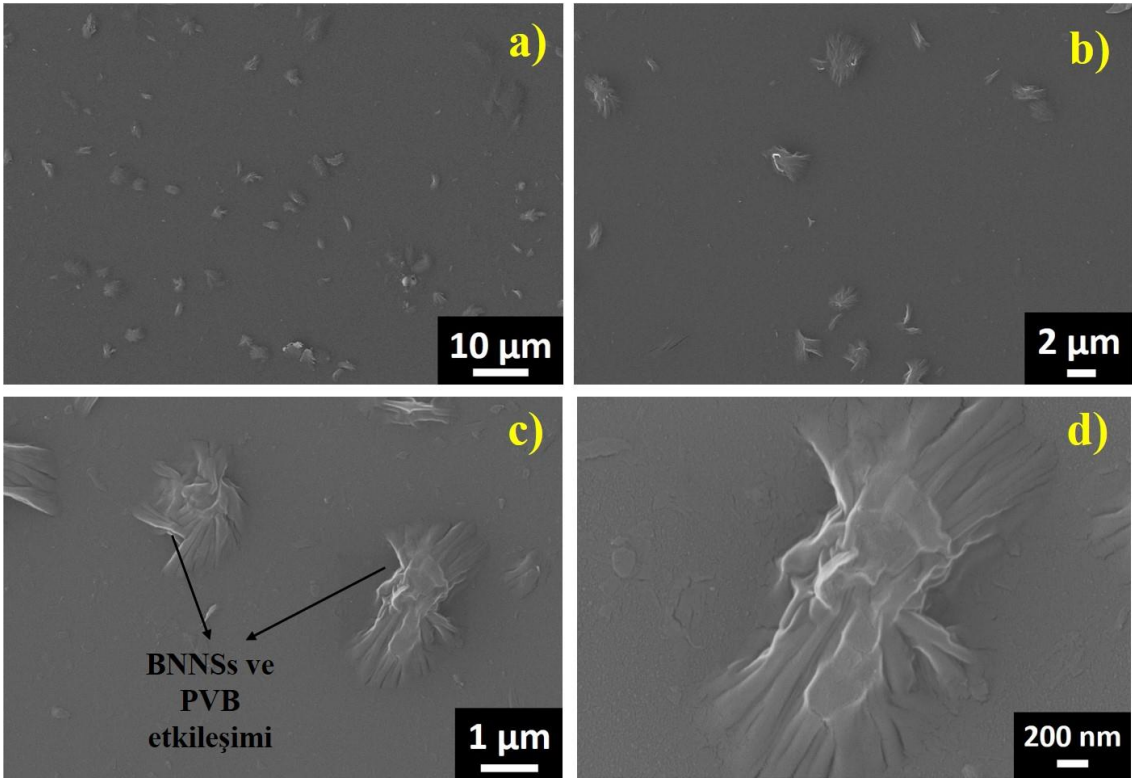
Şekil 4.17. 10 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri a)2.00X, b)5.00X, c)20.00X, d)50.00X

20 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.18’de verilmiştir. 20 kez daldırılarak elde edilmiş ince filmlerin görüntüleri incelendiğinde 5 ve 10 kez daldırmadan farklı olarak BNNs ve PVB etkileşiminin başladığı görülmüştür. Daldırma sayısı arttığı için PVB ve BNNs daha kompakt olarak birbirlerine kenetlenmişlerdir. Daldırma sayısı arttıkça homojenlik ve yoğunlaşma artmıştır. Bu durum her bir daldırma sayısında 2.00X ve 5.00X büyütmeler karşılaştırıldığında daha rahat gözlenmektedir. 30 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri ise Şekil 4.19’da verilmiştir.

30 kez daldırmada PVB ve BNNs etkileşimi çok daha net bir şekilde gözlenmektedir.

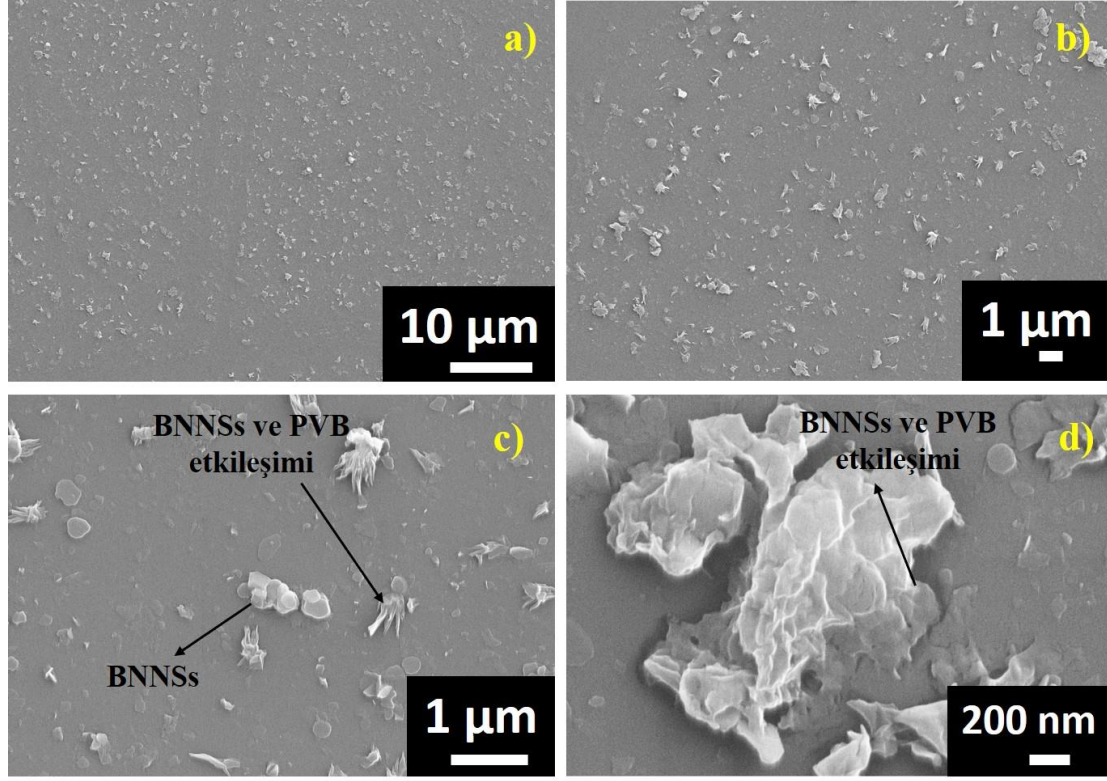


Şekil 4.18. 20 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri a)2.00X, b)5.00X, c)20.00X, d)50.00X



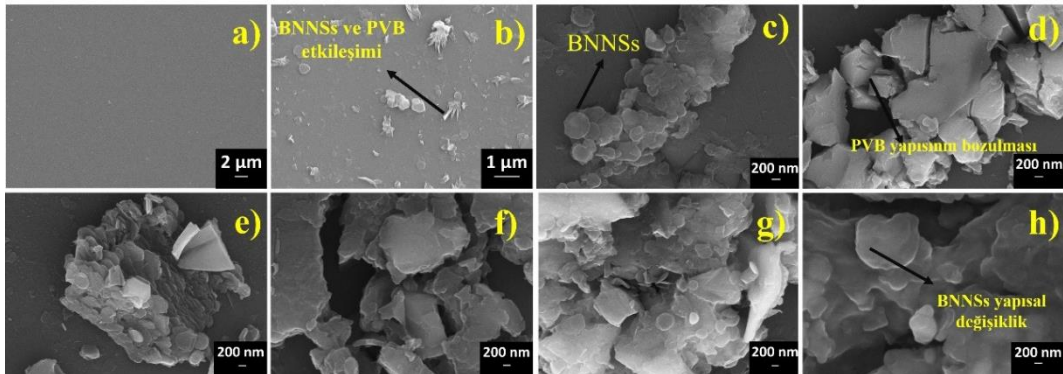
Şekil 4.19. 30 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri a)2.00X, b)5.00X, c)20.00X, d)50.00X

50 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.20’de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, bor nitrür nanotabaka yapısı, UV bozunmasından önceki kaplamalarda PVB ile etkileşime girmiştir (Şekil 4.20-c). 50 kez daldırarak kaplama sonucunda nanotabakaların cam yüzeyine büyük oranda tutunduğu görülmektedir.



Şekil 4.20. 50 kez daldırılarak oluşturulmuş BNNSs ince filminin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri a)2.00X, b)5.00X, c)20.00X, d)50.00X

50 kez daldırılarak elde edilmiş BNNSs ince filmlerinin farklı sürelerde UV bozunmasından sonraki SEM görüntüleri Şekil 4.21’de verilmiştir.



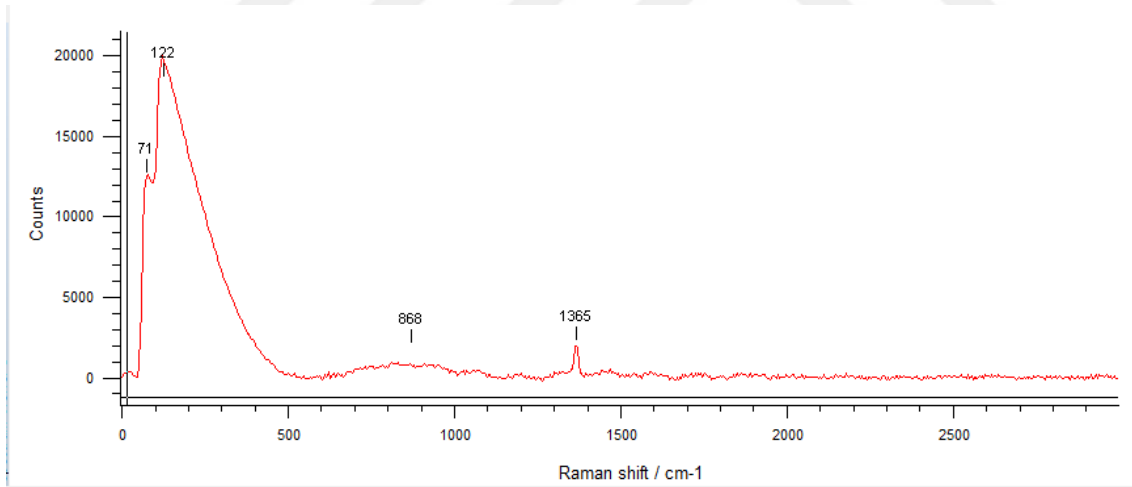
Şekil 4.21. BNNSs ince filmlerinin SEM görüntüleri a) kaplanmamış cam b) UV ışınımından önce c) 15 saat, d) 25 saat, e) 50 saat, f) 75 saat, g) 120 saat, h) 170 saat

Şekil 4.21-b incelendiğinde UV bozunmasından önce BNNSs ile PVB etkileşim halindedir. UV bozunma süresi arttığında, PVB neredeyse yapıdan uzaklaştırılmıştır. Diğer UV bozunma sürelerinin SEM görüntüleri incelendiğinde PVB'nin kristal yapısının bozulduğu ve bunun, bor nitrür nanotabaka yapısında değişikliklere yol açtığı gözlenmiştir (Şekil 4.21-c, d, e, f, g, h).

4.1.3.2. İnce filmlerin Raman analizi sonuçları

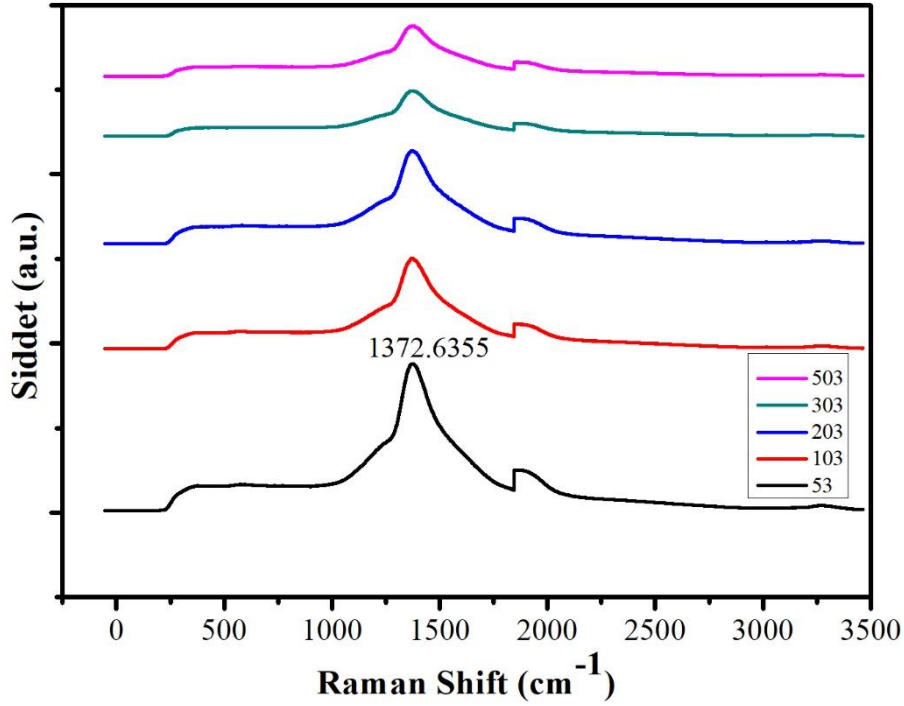
Farklı daldırma sayılarında kaplanan BNNSs ince filmlerinde karakteristik bor nitrür nanotabaka titreşim bandının görülmesi ve filmin yüzeye kaplandığının belirlenmesi amacıyla Raman analizi gerçekleştirilmiştir. Raman analizi ince film yapısında bulunan inorganik maddelerin bağları hakkında fikir sahibi olmak için 532 nm lazer dalga boyu kullanılarak yapılmıştır. FT-IR spektrumunda görülen B-N bağlarının bir analizle daha doğrulanması amacıyla uygulanmıştır. İnce filmlere uygulanan analiz, hammadde olarak kullanılan bulk formdaki bor nitrür tozuna da uygulanmıştır.

Grafik 4.5 bulk formdaki bor nitrür tozuna ait Raman spektrumunu içermektedir.



Grafik 4.5. Bor nitrür tozunun Raman spektrumu

Bor nitrür tozunun raman spektrumu incelendiğinde 1365 cm^{-1} 'de h-BN, grafendeki G zirvesine benzer olan E_{2g} fonon modundan dolayı karakteristik bir Raman zirvesi sergilemektedir. Bulk formdaki bor nitrür tozu ile BNNSs'lerin raman spektrumu karşılaştırıldığında E_{2g} titreşim moduna ait gerilme nanotabakalarda 1372 cm^{-1} 'e kaymıştır (Grafik 4.6).

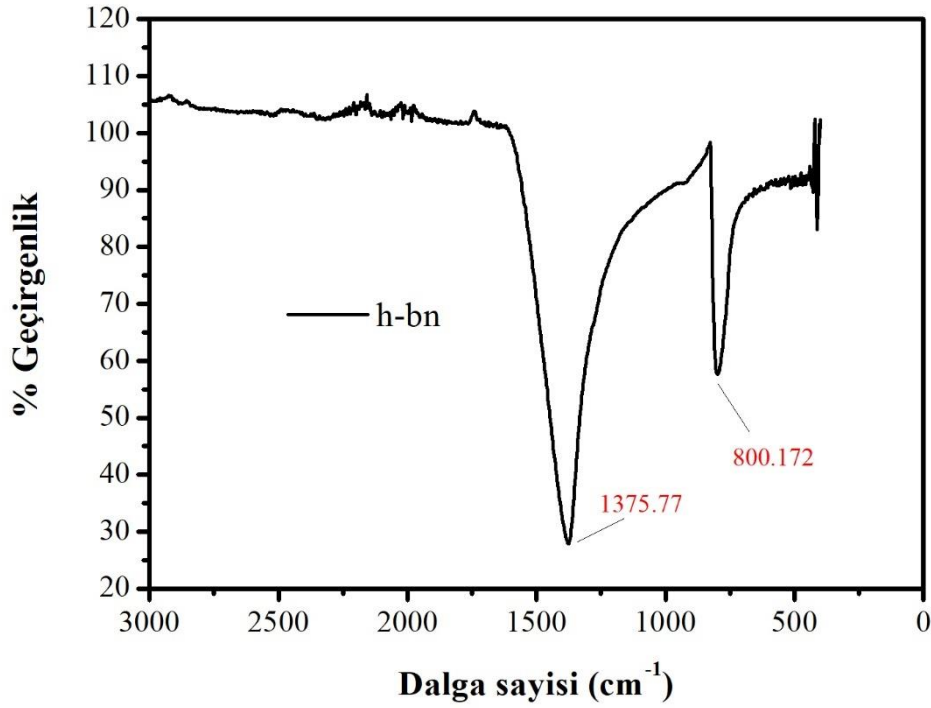


Grafik 4.6. Farklı daldırma sayılarında hazırlanan BNNSs ince filmlerine ait Raman spektrumları

Grafik 4.6 farklı daldırma sayılarında elde edilen BNNSs ince filmlerinin raman spektrumunu göstermektedir. Spektrum incelendiğinde yüksek enerji rejiminde, $1372,63 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda görülen kuvvetli pik BNNSs'in E2g titreşim moduna ait karakteristik piki ifade etmektedir (Liu vd., 2016: 1602456; Li vd., 2014: 1457). Bu karakteristik pik aynı zamanda cam yüzeyinden gelen pikle de çakışmaktadır. Bu sebeple spektrumlarda görülen üst üste iki farklı pik vardır.

4.1.3.3. İnce filmlerin FT-IR analiz sonuçları

Cam üzerinde elde edilen ince filmlerde bor nitrür yapısının oluşup oluşmadığının belirlenmesi için FT-IR analizi yapılmıştır. Kullanılan hammadde h-BN'nin de FT-IR analizi gerçekleştirilerek BNNSs yapısı oluşturulup oluşturulmadığı test edilmiştir. Grafik 4.7 h-BN'e ait IR spektrumunu içermektedir.

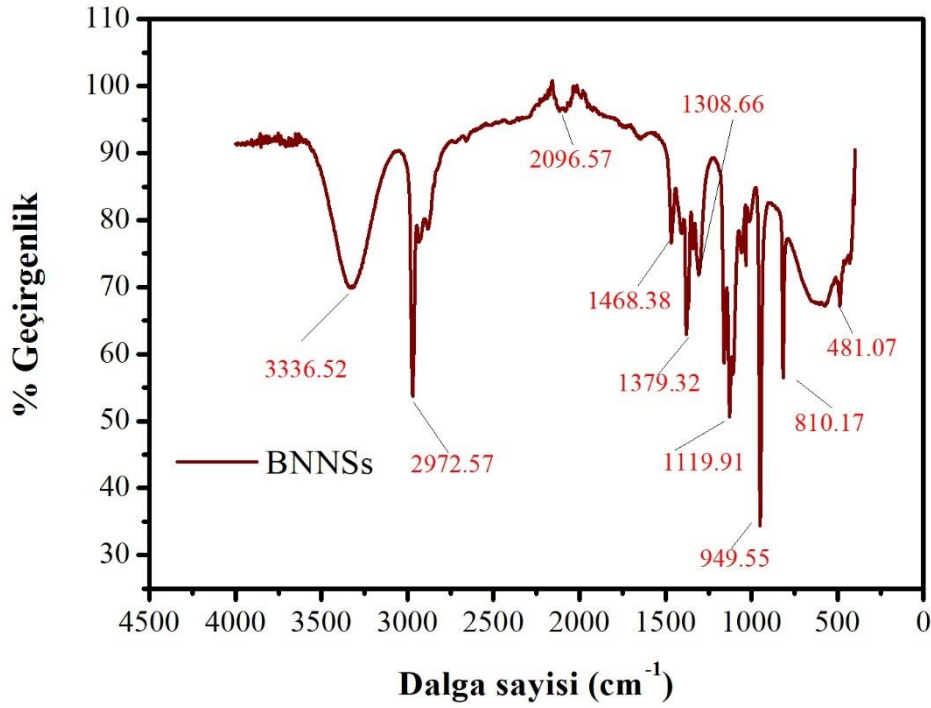


Grafik 4.7. h-BN'e ait IR spektrumu

Grafik 4.7 incelendiğinde h-BN'nin karakteristik gerilmeleri spektrumda görünmektedir. $1375,77 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda görülen asimetrik gerilme sp^2 modundaki B-N gerilmesine ait iken, $800,172 \text{ cm}^{-1}$ 'de meydana gelen gerilme ise düzlem dışı eğilme titreşimi sonucu B-N-B atomlarının oluşturduğu gerilmeye aittir (Wang vd., 2011: 11371).

Grafik 4.8 ise sıvı eksfoliasyon yöntemi ile üretilmiş BNNSs daldırma çözeltisine ait IR spektrumunu göstermektedir.

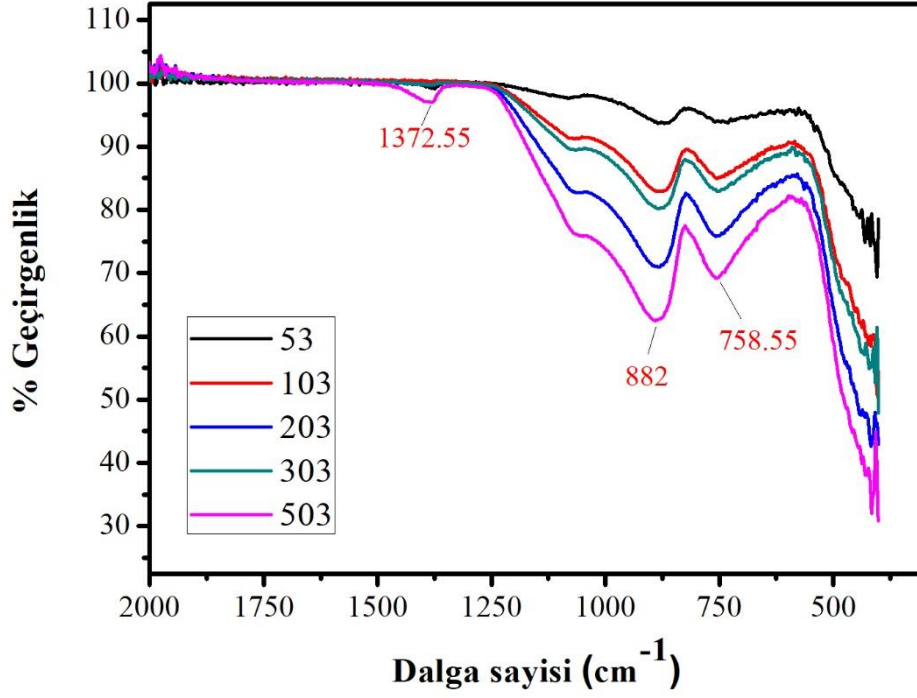
Spektrum incelendiğinde $1379,32 \text{ cm}^{-1}$ 'deki gerilme Grafik 4.7'de de belirtildiği üzere karakteristik hekzagonal bor nitrür yapısındaki B-N gerilmesine aittir. Grafik 4.8'de h-BN'nin yapısındaki gerilmelerden farklı olarak BNNSs daldırma çözeltisinde kullanılan IPA çözücüsüne ait bazı gerilmeler ortaya çıkmıştır. Alkollerin kızılötesi tepe noktaları, hidrojen bükülmesinden dolayı genişlemektedir ve bu nedenle tespit edilmesi kolaydır. Grafik 4.8'de geniş bant O-H gerilmesi $3336,52 \text{ cm}^{-1}$ 'de, etiketli düzlem içi dirsek olarak $1308,66 \text{ cm}^{-1}$ 'da görülmüştür. C-O gerilmesi genellikle 1300 cm^{-1} ve 1000 cm^{-1} arasındaki en büyük tepedir. Bu kuralı takip ederek, $1119,91 \text{ cm}^{-1}$ 'deki tepe noktası izopropil alkolün C-O gerilmesi olarak değerlendirilebilir (Smith, 2017: 21).



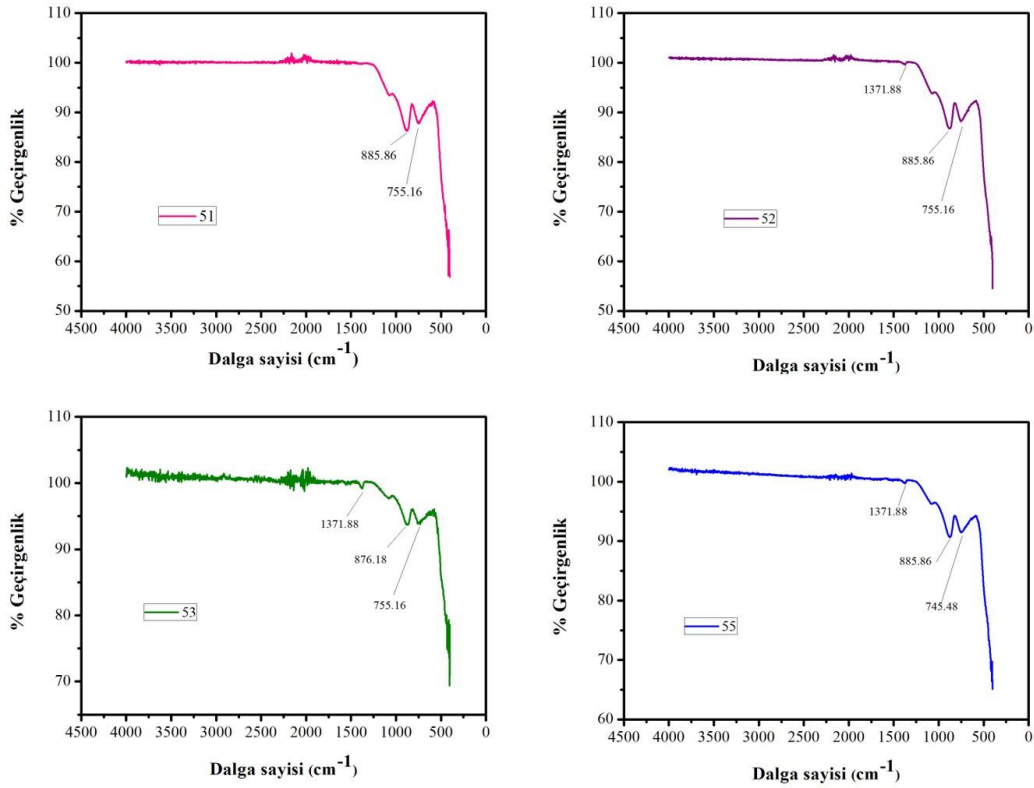
Grafik 4.8. Hazırlanan BNNSs daldırma çözeltisi IR spektrumu

Bu gerilmenin dalga boyu bakımından 1075 cm^{-1} ile 1000 cm^{-1} arasındaki birincil alkoller için belirtilen aralıktan daha yüksek olduğu görülmektedir. Sekonder alkoller için genellikle C-O gerilmesi 1150 cm^{-1} ile 1075 cm^{-1} arasındadır. Bu nedenle, 1075 cm^{-1} 'in altındaki bir C-O gerilmesi birincil alkole ait iken 1075 cm^{-1} 'in üzerindeki gerilme ise ikincil alkol grubuna aittir. İzopropil alkolün C-O simetrik gerilmesi ise 817 cm^{-1} 'dedir fakat bor nitrürün karakteristik B-N-B bağlanması ile çakıştığı için bu gerilme $810,17 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. $1379,32 \text{ cm}^{-1}$ 'de meydana gelen gerilme izopropil alkolün dallanma noktasından dolayı "bölünmüş" bir şemsiye modunu temsil etmektedir. $949,55 \text{ cm}^{-1}$ 'deki gerilme ise C-C titreşiminden kaynaklanmaktadır (Smith, 2017: 22).

Grafik 4.9'da farklı daldırma sayılarında elde edilen ince filmlere ait IR spektrumları verilmektedir. Bu spektrumlar ince filmler UV bozunmasına maruz bırakılmadan önce alınmıştır. Grafik 4.10 ise farklı daldırma hızında yapılan BNNSs kaplamalara ait IR spektrumlarını göstermektedir.



Grafik 4.9. Farklı daldırma sayılarında elde edilen BNNSs ince filmlerin IR spektrumu

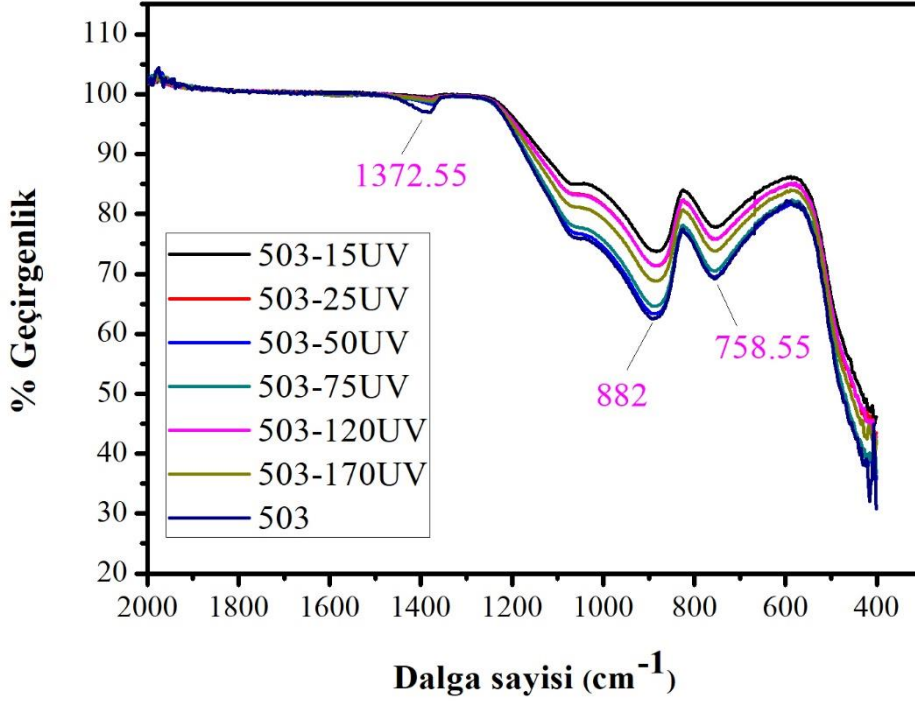


Grafik 4.10. Farklı daldırma hızlarında elde edilen BNNSs ince filmlerin IR spektrumu

Farklı daldırma sayılarında yapılan kaplama sonucunda elde edilen ince filmlerde $1372,55 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda meydana gelen gerilmenin bor nitrürün yapısındaki B-N-B bağlanma modu ve B-N gerilmesine ait olduğu değerlendirilmiştir (Wang vd., 2011: 11371; Hou vd., 2014: 44282; Yu vd., 2016: 7330). Bor nitrürün diğer karakteristik gerilmesi ise 817 cm^{-1} dalga boyundadır fakat 882 cm^{-1} dalga boyundaki gerilmenin camın yapısından gelen Si-O kovalent bağlarındaki gerilme ile çakışma gösterebileceği için spektrumda görünmediği düşünülmüştür. Yine $758,55 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki gerilme de camın yapısında bulunan O-Si-O bağlarındaki gerilmeye aittir. Farklı daldırma hızlarında yapılan kaplamalara ait spektrumlar incelendiğinde sırasıyla 2, 3 ve 5 mm/s daldırma hızıyla yapılan kaplamalarda $1371,88 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda bor nitrüre ait B-N-B bağlanması ve B-N gerilmesi meydana gelmiştir (Wang vd., 2011: 11371). Diğer gerilmeler ise farklı daldırma sayılarında elde edilen filmdekilere benzer şekilde camın yapısında bulunan silisyum oksite ait O-Si-O bağlarındaki gerilmeye aittir (Rubio vd., 2013: 199).

Grafik 4.11 ise 50 kez daldırılarak kaplanan BNNSs ince filmlerin farklı sürelerde UV bozunmasından sonra elde edilen BNNSs ince filmlerin IR spektrumlarını göstermektedir. UV bozunmasından sonra bu analiz 50 kez daldırılarak kaplanan ince filmlere uygulanmıştır.

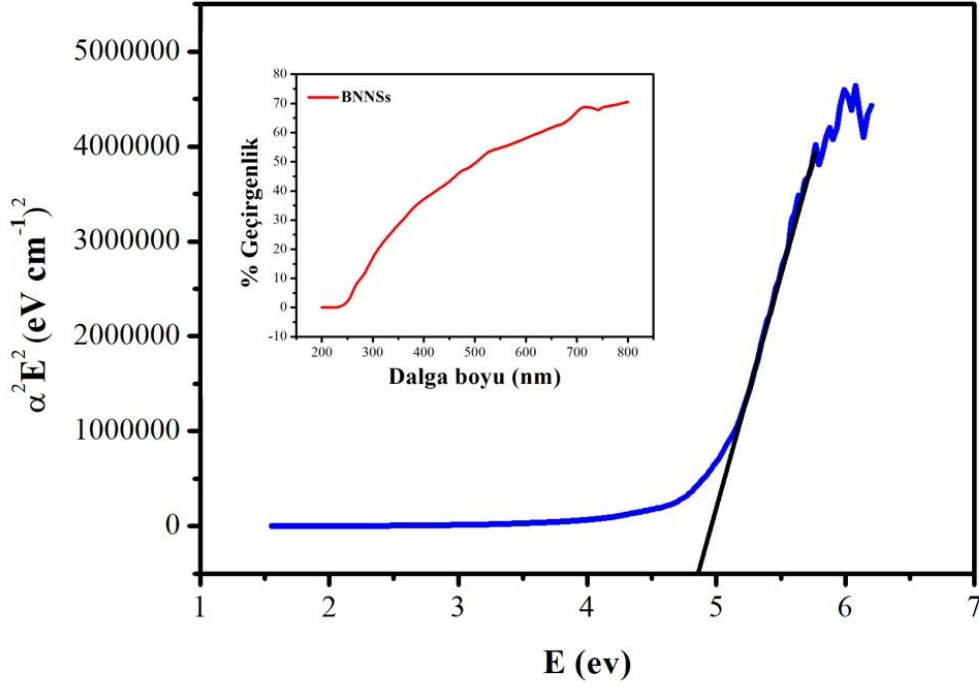
50 kez daldırılarak yapılan kaplama sonucunda elde edilen ince filmlerde $1372,55 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda meydana gelen gerilmenin bor nitrürün yapısındaki B-N-B bağlanma modu ve B-N gerilmesine ait olduğu değerlendirilmiştir (Wang vd., 2011: 11371; Hou vd., 2014: 44282; Yu vd., 2016: 7330). Bor nitrürün diğer karakteristik gerilmesi ise 817 cm^{-1} dalga boyundadır fakat 882 cm^{-1} dalga boyundaki camın yapısından gelen Si-O kovalent bağlarındaki gerilme ile çakışma gösterebileceği için spektrumda görünmediği düşünülmüştür. Yine $758,55 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki gerilme de camın yapısında bulunan O-Si-O bağlarındaki gerilmeye aittir.



Grafik 4.11. 50 kez daldırılarak kaplanan BNNSs ince filmlerin farklı sürelerde UV bozunmasından sonra IR spektrumları

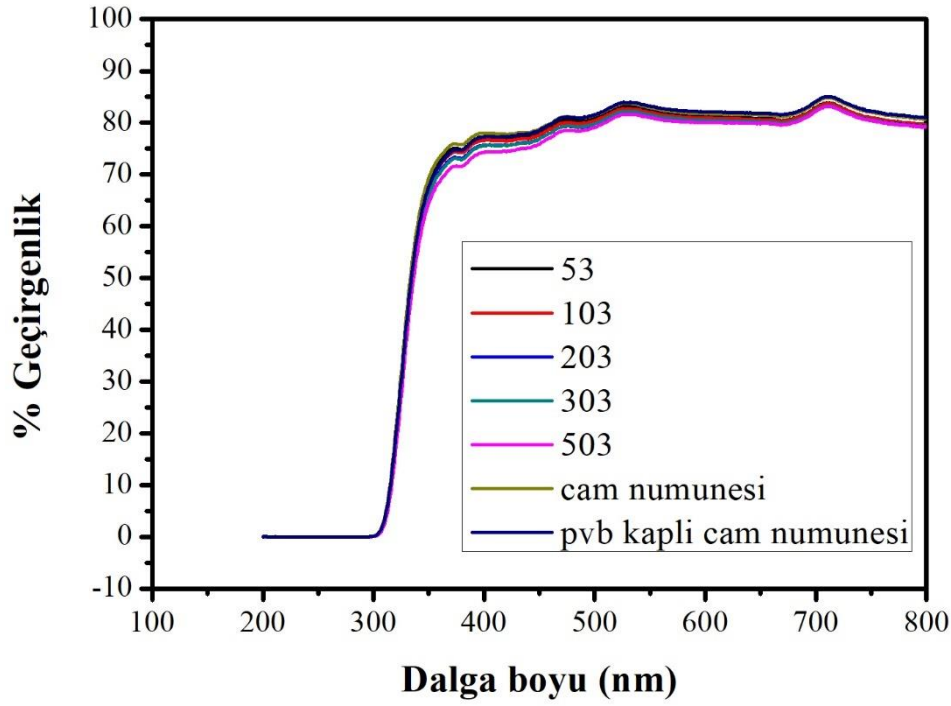
4.1.3.4. İnce filmlerin optik geçirgenlik sonuçları

İzopropil alkol kullanılarak 2 mg/mL konsantrasyon ile dağıtılan BNNS'lerin optik geçirgenlik spektrumu, Grafik 4.12'de gösterilmektedir; burada BNNS'ler, UV bölgesini 200 nm ile 250 nm arasında tamamen absorbe ederken, UV ışığı kısmen 250-400 nm'de absorbe edilmektedir. BNNS'lerin UVC bölgesini daha verimli bir şekilde emmesi, büyük bant aralığı değerinin bir sonucudur. BNNS'lerin bant aralığı değerini belirlemek için, Tauc eğri grafiği (α : emilim katsayısı E: eV'deki foton enerjisi) oluşturulmuştur. Eğrinin lineer kısmının x eksenine ekstrapolasyonu, 4.8 eV'lik bir bant aralığı değerini vermiştir.



Grafik 4.12. Tauc eğrisi ve BNNs daldırma süspansiyonunun optik geçirgenliği

UV öncesi ve sonrasında her bir daldırma sayısı için optik geçirgenlik sonuçları karşılaştırılmıştır. UV korumasının hangi kaplama şartlarında daha iyi olduğunu ve gıda analizlerinin hangi şartlarda kaplanmış numune ile yapılacağını belirlemek adına bu analiz oldukça önemlidir. İnce film kaplamaların geçirgenlik analizleri, 100-800 cm^{-1} dalga boyu aralığında bir UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Grafik 4.13, farklı daldırma sayılarında ince filmlerin geçirgenliğinin yanı sıra, UV bozunmasından önce PVB kaplı cam yüzeyin ve kaplanmamış cam yüzeyin geçirgenlik sonuçlarını içermektedir. Geçirgenlik sonuçları incelendiğinde, daldırma sayısı arttıkça geçirgenliğin azaldığını açıkça söylemek mümkündür.



Grafık 4.13. Farklı daldırma sayılarında kaplanan BNNSs ince filmlerinin UV öncesi optik geçirgenlik sonuçları

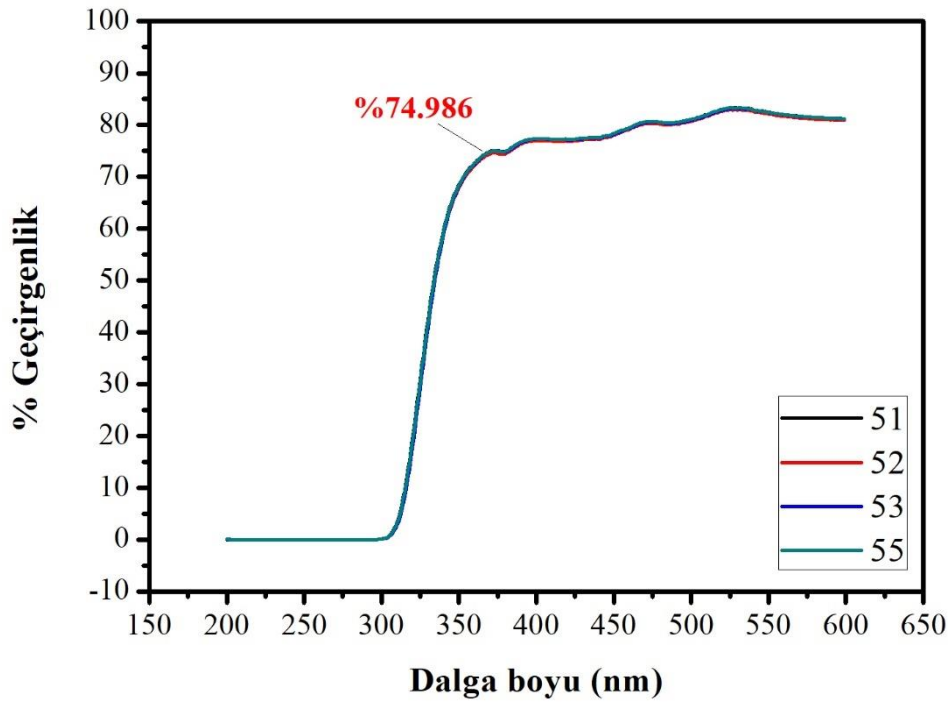
UV öncesi farklı daldırma sayılarına ait BNNSs kaplamaların optik geçirgenlik sonuçları aradaki farkın daha net ortaya koyulabilmesi amacıyla tablo halinde Tablo 4.2’de sunulmuştur.

Tablo 4.2. UV öncesi farklı daldırma sayılarına ait BNNSs kaplamaların optik geçirgenlik sonuçları

Numune kodu	% Geçirgenlik (380 nm)	Kaplanmamış cama göre % azalma
Cam numunesi	76,113	-
PVB ile kaplı cam numunesi	75,662	0,592
53	74,977	1,492
103	73,642	3,246
203	73,361	3,615
303	73,009	4,078
503	71,322	6,294

Grafik 4.13 ve Tablo 4.2 incelendiğinde, kaplanmamış cama göre aynı dalga boyundaki (380 nm) geçirgenliğin, 50 katın kaplanmasıyla yaklaşık %6,294 oranında azaldığı gözlenmiştir. 20 ve 30 kez kaplamada benzer geçirgenlik sonuçları elde edilmiş, geçirgenlik, kaplanmamış cama göre sırasıyla %3,615 ve %4,078 azalmıştır. 10 kez daldırılarak yapılan kaplamaların geçirgenliği, kaplanmamış yüzeye kıyasla yaklaşık %3,246 oranında azalırken 5 kez daldırarak kaplamada bu yüzde oldukça düşüktür (%0,592).

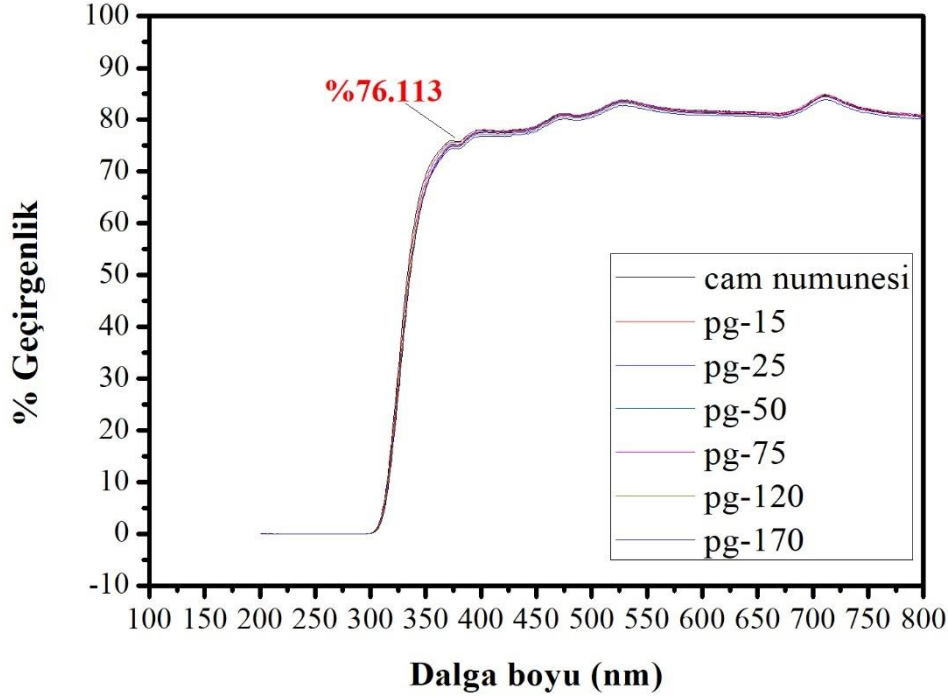
Grafik 4.14 ise farklı daldırma hızlarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin optik geçirgenlik sonuçlarını göstermektedir. Optik geçirgenlik sonuçları incelendiğinde daldırma hızı geçirgenlik sonuçları üzerinde büyük bir farklılık yaratmamıştır. Tüm hızlar için 380 nm'deki geçirgenlik %74,986 civarındadır. Farklı hızlarda kaplama 5 kez daldırılarak yapıldığından önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Bu sonuçlar optik mikroskop ve FT-IR analizleri ile de uyumludur.



Grafik 4.14. Farklı daldırma hızlarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin optik geçirgenlik sonuçları

Kaplamanın UV bozunması altındaki etkisinin ortaya konulması amacıyla kaplama yapılmayan cam numunesi de aynı sürelerde UV bozunmasına bırakılmıştır. Grafik 4.15 kaplama yapılmamış cam numunelerinin sırasıyla 15,25,50,120 ve 170 saat UV radyasyonu sonrasındaki optik geçirgenliklerini göstermektedir. Optik geçirgenlik sonuçları

değerlendirildiğinde farklı sürelerde camların geçirgenliklerinde belirgin bir değişime rastlanmamıştır. 380 nm dalga boyu esas alındığında % geçirgenlik 76,113 seviyesindedir.



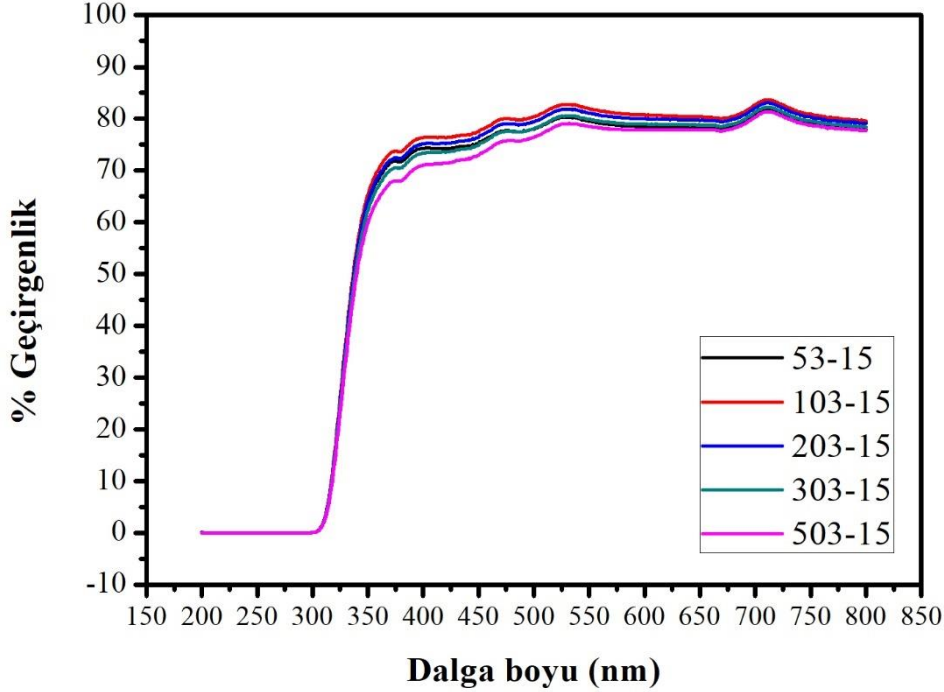
Grafik 4.15. Kaplanmamış cam numunelerinin farklı sürelerde UV bozunmasından sonraki optik geçirgenlik sonuçları

Tablo 4.3. 15 saat UV bozunması sonrasında farklı daldırma sayılarındaki ince filmlerin % geçirgenlikleri

Numune kodu	% Geçirgenlik (380 nm)	Kaplanmamış cama göre % azalma
Cam numunesi	76,113	-
53-15	72,108	5,261
103-15	73,361	3,615
203-15	72,428	4,841
303-15	70,575	7,276
503-15	69,361	8,871

Grafik 4.16 farklı daldırma sayılarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin 15 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenlik sonuçlarını içermektedir. Tablo 4.3'te ise 15 saat

UV bozunması sonrasında her bir daldırma sayısındaki ince filmlerin % geçirgenlikleri ve kaplanmamış cama göre geçirgenlikte % azalma değerleri verilmiştir.



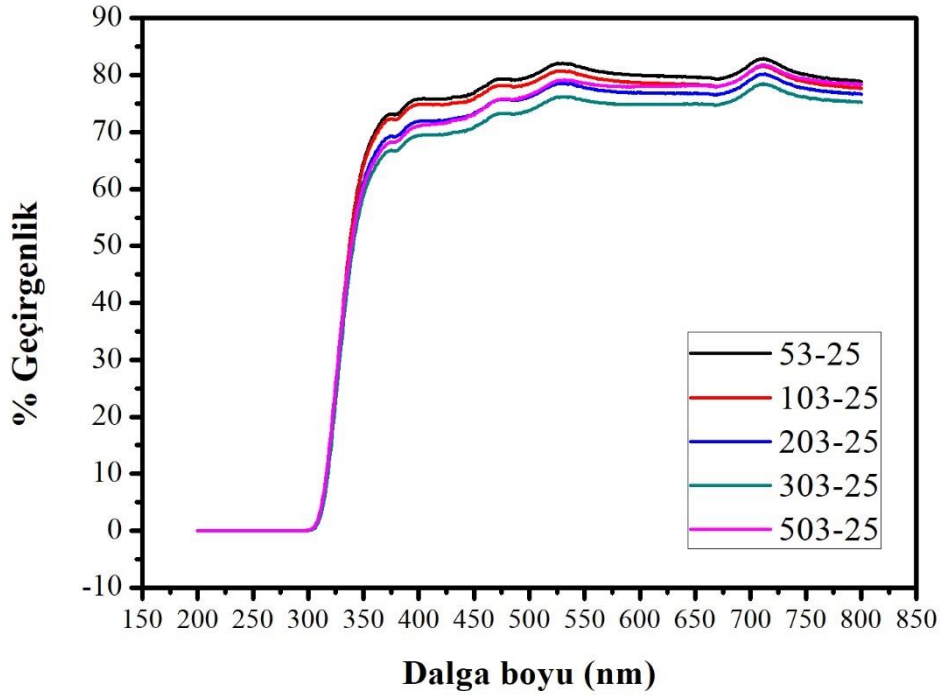
Grafik 4.16. Farklı daldırma sayılarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin 15 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenlik sonuçları

Tablo 4.3 ve Grafik 4.16 incelendiğinde kaplanmamış cama göre % geçirgenlik düşüşü daldırma sayısı arttıkça artmıştır. En büyük azalma %8,871 olarak 50 kez daldırılarak hazırlanmış ince filmlerde görülmektedir. UV süresi bir günden az olduğu için genel olarak büyük bir değişme meydana gelmemiştir.

Grafik 4.17 ise farklı daldırma sayılarında elde edilmiş ince filmlerin 25 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenliklerini içermektedir. Tablo 4.4'te ise 25 saat UV bozunması sonrasında her bir daldırma sayısındaki ince filmlerin % geçirgenlikleri verilmiştir. Grafik 4.17 ve Tablo 4.4 birlikte değerlendirildiğinde UV bozunma süresi arttıkça kaplanmamış cama göre geçirgenliklerde de % azalma oranı artmıştır. Kaplama sayısı ve UV bozunma süresi arttıkça bu oran artmaya devam etmiştir.

Tablo 4.4. 25 saat UV bozunması sonrasında farklı daldırma sayılarındaki ince filmlerin % geçirgenlikleri

Numune kodu	% Geçirgenlik (380 nm)	Kaplanmamış cama göre % azalma
Cam numunesi	76,113	-
53-25	73,322	3,666
103-25	72,683	4,506
203-25	69,361	8,871
303-25	66,677	12,397
503-25	68,466	10,046

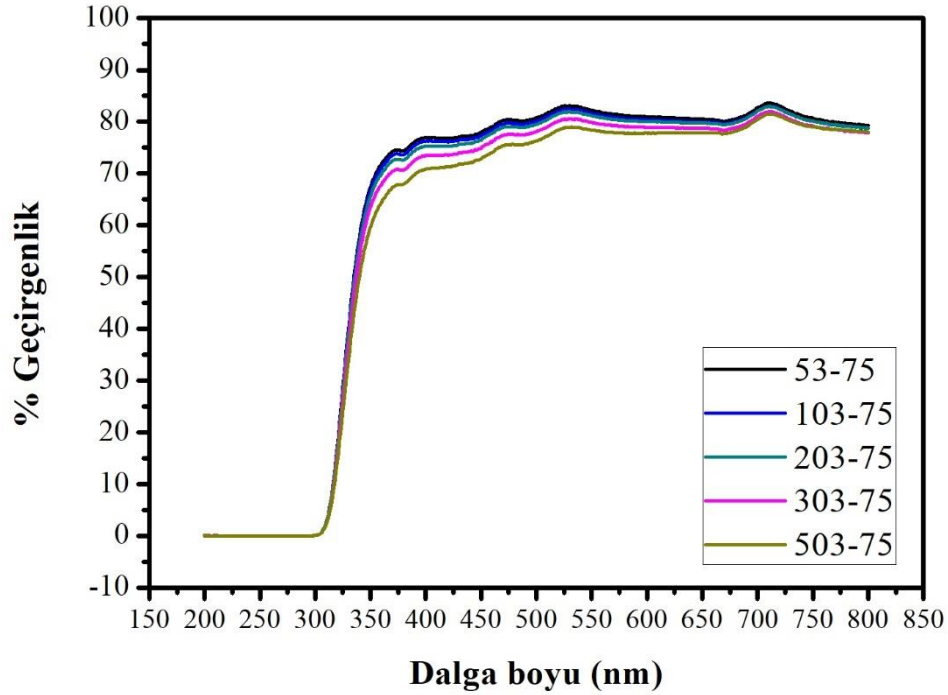


Grafik 4.17. Farklı daldırma sayılarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin 25 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenlik sonuçları

Grafik 4.18 farklı daldırma sayılarında elde edilmiş ince filmlerin 75 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenliklerini içermektedir. Tablo 4.5'te ise 75 saat UV bozunması sonrasında her bir daldırma sayısındaki ince filmlerin % geçirgenlikleri ve kaplanmamış cama göre % azalma miktarları verilmiştir. Tablo 4.4'teki sonuçlar Tablo 4.5 ile karşılaştırıldığında 50 kez kaplama sonucundaki % azalma değerleri hemen hemen aynıdır.

Tablo 4.5. 75 saat UV bozunması sonrasında farklı daldırma sayılarındaki ince filmlerin % geçirgenlikleri

Numune kodu	% Geçirgenlik (380 nm)	Kaplanmamış cama göre % azalma
Cam numunesi	76,113	-
53-75	74,696	1,861
103-75	73,322	3,666
203-75	73,003	4,086
303-75	70,255	7,696
503-75	67,891	10,802



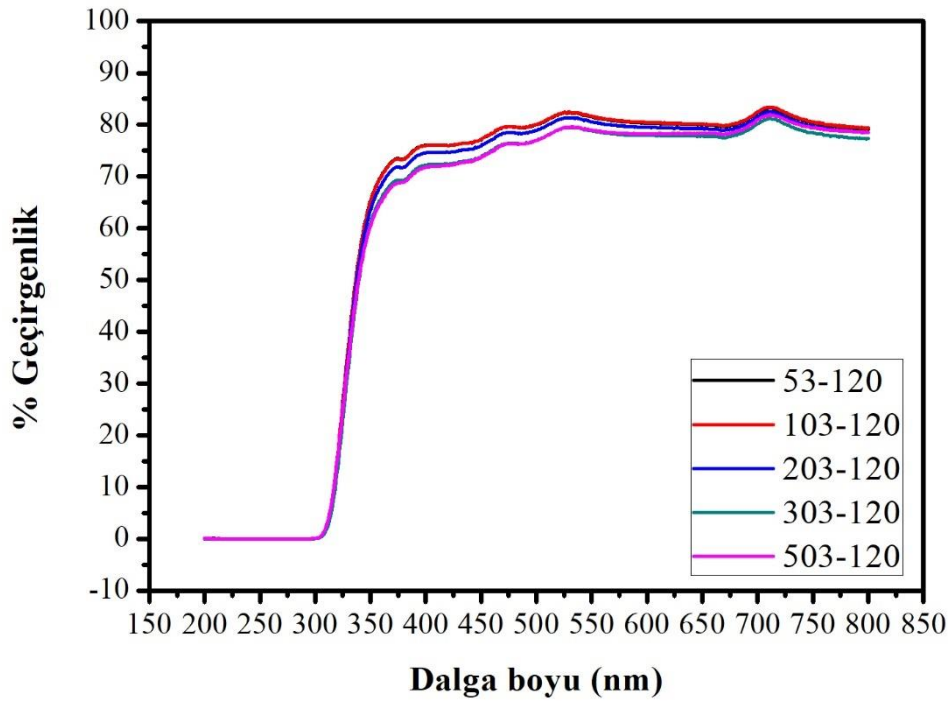
Grafik 4.18. Farklı daldırma sayılarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin 75 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenlik sonuçları

Grafik 4.19 farklı daldırma sayılarında elde edilmiş ince filmlerin 120 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenliklerini içermektedir. Tablo 4.6'da ise 120 saat UV bozunması sonrasında her bir daldırma sayısındaki ince filmlerin % geçirgenlikleri

verilmiştir. Tablo 4.6 ve Grafik 4.19 incelendiğinde 25 ve 75 saat UV bozunması ile hemen hemen aynı sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 4.6. 120 saat UV bozunması sonrasında farklı daldırma sayılarındaki ince filmlerin % geçirgenlikleri

Numune kodu	% Geçirgenlik (380 nm)	Kaplanmamış cama göre % azalma
Cam numunesi	76,113	-
53-120	73,003	4,086
103-120	73,361	3,615
203-120	71,789	5,681
303-120	69,105	9,207
503-120	68,466	10,046



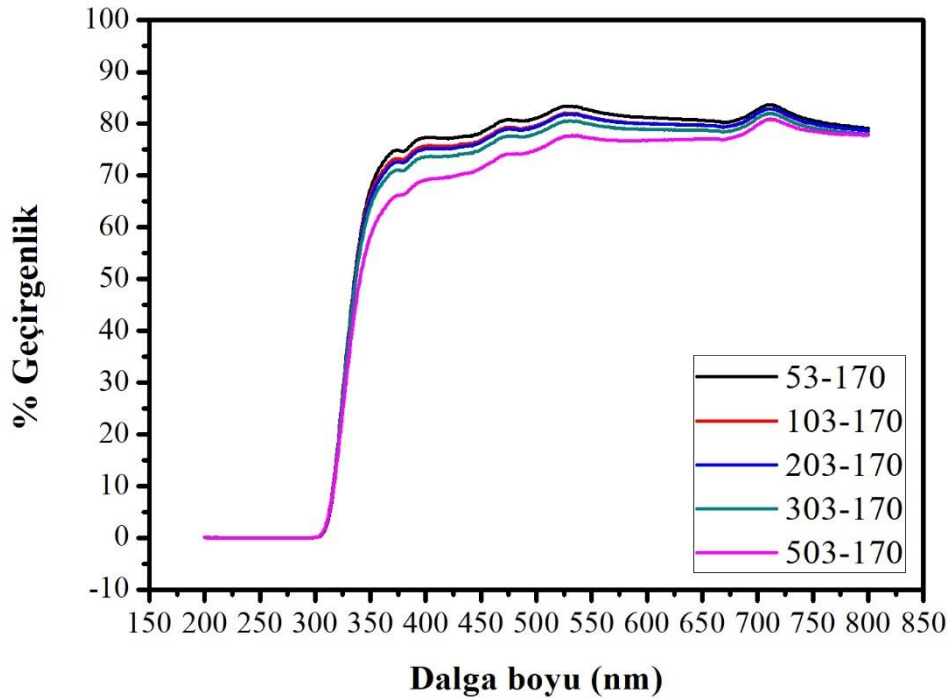
Grafik 4.19. Farklı daldırma sayılarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin 120 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenlik sonuçları

Grafik 4.20 farklı daldırma sayılarında elde edilmiş ince filmlerin 170 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenliklerini içermektedir. Tablo 4.7'de ise 170 saat UV bozunması sonrasında her bir daldırma sayısındaki ince filmlerin % geçirgenlikleri verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde geçirgenlikteki en yüksek düşüş 170 saat sonrasında 50

kez daldırılarak kaplanan ince filmde görülmüştür. Kaplanmamış cam numunesi ile karşılaştırıldığında optik geçirgenlikte %13,236 oranında bir azalma söz konusudur. Bu durum BNNSs kaplamanın uzun süreli UV bozunmasında koruyucu etki göstereceğini ortaya koymaktadır.

Tablo 4.7. 170 saat UV bozunması sonrasında farklı daldırma sayılarındaki ince filmlerin % geçirgenlikleri

Numune kodu	% Geçirgenlik (380 nm)	Kaplanmamış cama göre % azalma
Cam numunesi	76,113	-
53-170	74,345	2,322
103-170	73,003	4,086
203-170	72,108	5,261
303-170	71,214	6,436
503-170	66,038	13,236



Grafik 4.20. Farklı daldırma sayılarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin 170 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenlik sonuçları

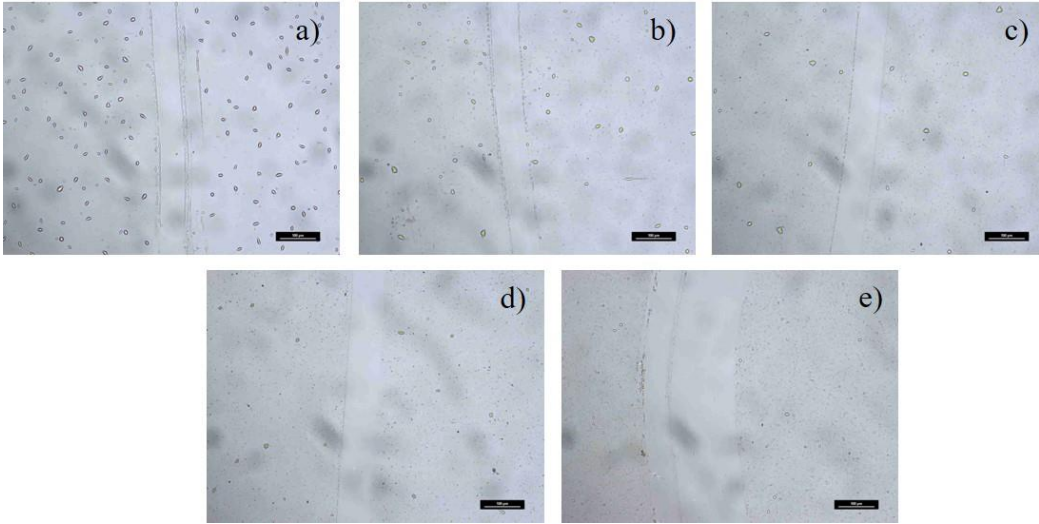
Model Summary						
S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)			
1.01415	70.87%	61.16%	0.03%			
Coefficients						
Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF	
Constant	8.897	0.777	11.45	0.001		
UV bozunma süresi (saat)	0.02103	0.00779	2.70	0.074	1.00	
Regression Equation						
% azalma = 8.897 + 0.02103 UV bozunma süresi (saat)						

Şekil 4.22. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez daldırılarak oluşturulan filmin geçirgenliğindeki % azalmanın belirlenebilmesi için oluşturulan model eşitliği

Şekil 4.22 Minitab programı kullanılarak elde edilmiş farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez daldırılarak oluşturulan filmlerin geçirgenlikteki % azalma oranını tanımlayan model eşitliğini içermektedir. Şekil incelendiğinde P değerinin 0,05'ten küçük olduğu ve bu sebeple de oluşturulan modelin geçerli olduğu söylenebilir. Oluşturulan eşitlik %70,87 oranında R² değeri ile oluşturulmuştur. %30'luk kalan kısmın modeli etkileyen diğer faktörlere bağlı olduğu düşünülmektedir. Model eşitliği kullanılarak herhangi bir UV bozunma süresi için geçirgenliğin hangi oranda azalacağı tahmin edilebilir.

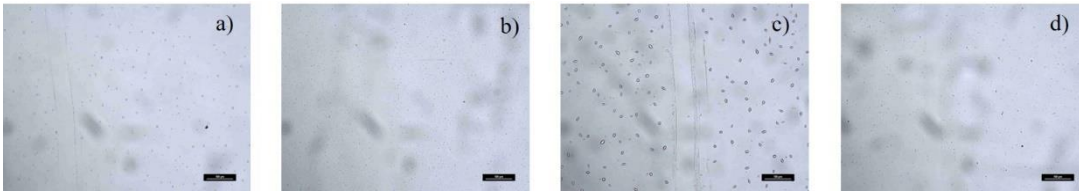
4.1.3.5. İnce filmlerin optik mikroskop görüntüleri

Film oluşumunun değerlendirilmesi için daldırarak kaplama ünitesi ile farklı daldırma sayılarında ve hızlarında kaplanan ince filmlerin optik mikroskop görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.23'teki görüntü dizisi farklı daldırma sayılarında elde edilen ince filmlerin optik mikrograflarıdır. Tüm mikrograflar, homojen olup, cam ile yüzeye kaplanan bor nitrür arasında iyi bir temas olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.23. Farklı daldırma sayılarında elde edilen ince filmlere ait optik mikroskop görüntüleri a)53, b)103, c)203, d)303, e)503

Tüm cam yüzeyleri çıplak cisim bölgesi ile bor nitrür kaplaması arasındaki farkı göstermek için bir cımbızla çizilmiştir. Farklı katman sayılarına sahip numuneler, her numunenin ön ve arka tarafındaki bor nitrür tarafından ışığın absorpsiyonu nedeniyle “gözle” ayırt edilebilmektedirler (Wang vd., 2016: 1204). Kaplama sayısı arttıkça filmlerin olduğu kısım kaplama kalınlığından dolayı daha koyu bir renge sahip olmuştur. Şekil 4.24’te ise farklı daldırma hızlarındaki 5 kez daldırma sayısına ait filmlerin mikrografları verilmiştir.



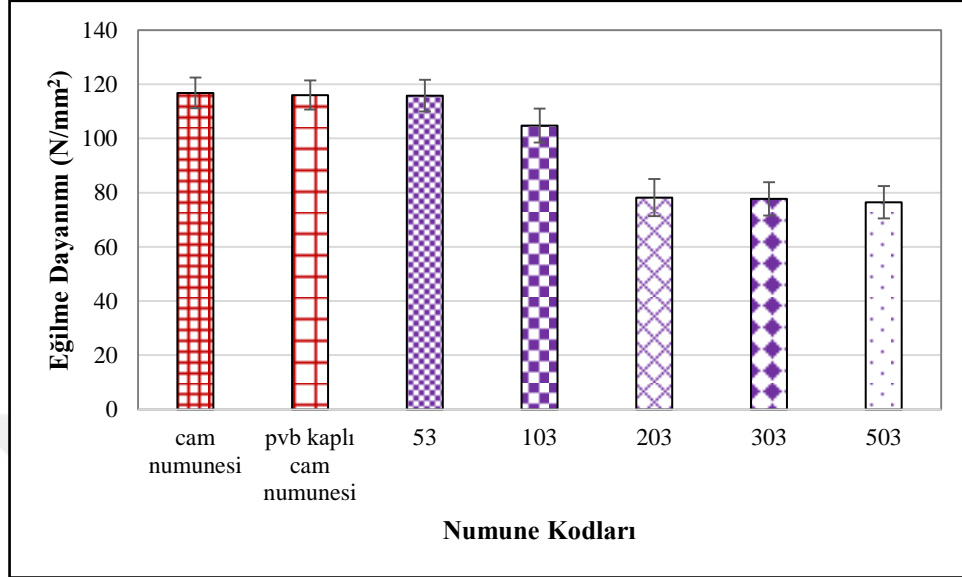
Şekil 4.24. Farklı daldırma hızlarında 5 kez daldırma sayısında elde edilen ince filmlere ait optik mikroskop görüntüleri a) 51, b)52, c)53, d)55

En düşük daldırma sayısı ile kaplanan filmlerde tutunma az olduğundan film görüntüleri diğer kaplamalara kıyasla daha açık renktedir. Şekil 4.24 incelendiğinde daldırma hızının ince film görüntülerinde önemli ölçüde farklılık yaratmadığı gözlenmiştir.

4.1.3.6. İnce filmlerin mekanik analiz sonuçları

Kaplama yapılan camların kaplama yapılmayan camlara göre mekanik özelliklerindeki değişimi belirlemek ve daldırma sayısı ile daldırma hızının camın eğilme dayanımı ve elastik modülü üzerindeki etkilerini gözlemlemek amacıyla 3-nokta eğme testi yapılmıştır. 3-nokta

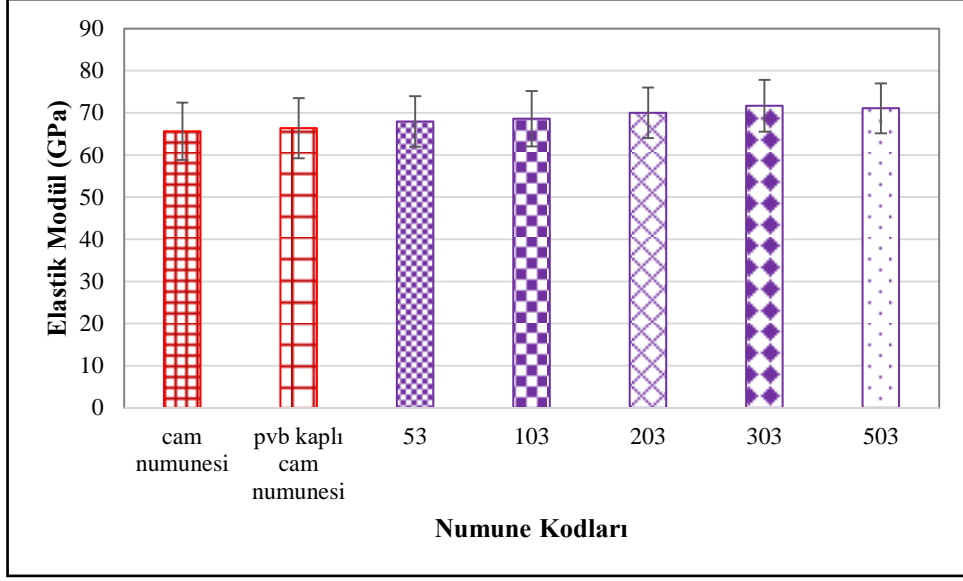
eğme testi 2 mm/dk yükleme hızında 40 mm çeneler arası uzaklık koşulları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Grafik 4.21’de farklı daldırma sayılarında elde edilen ince filmler ile kaplanmış cam numunelerine ait eğilme dayanımı sonuçları verilmiştir.



Grafik 4.21. Farklı daldırma sayılarında elde edilen ince filmler ile kaplanmış cam numunelerin eğilme dayanımı sonuçları

Kaplama yapılmayan camın ve sadece pvb kaplanarak elde edilen camın eğilme dayanımları benzer olup yaklaşık 116 N/mm^2 'dir. 5 kez daldırılarak kaplanmış ince filmlerle camın eğilme dayanımında önemli bir değişim olmaz iken daldırma sayısı arttırıldığında camın eğilme dayanımının düştüğü gözlenmiştir. Özellikle 10 kez daldırma sonucunda elde edilen camın eğilme dayanımı yaklaşık 105 N/mm^2 iken 20 kez daldırma sonucunda bu değer %25,71 oranında azalmıştır. En belirgin düşüş bu aralıkta gözlenmiştir. 30 ve 50 kez daldırarak kaplama ile elde edilen camların eğilme dayanımları ise 20 kez daldırmaya göre fazla değişmemiştir. Kaplanmamış cama göre kıyaslama yapıldığında ise eğilme dayanımı sonuçlarında 10 kez daldırma sonucunda %9,56; 20 kez daldırma sonucunda %25,71; 30 ve 50 kez daldırma sonucunda ise %32,75 oranında azalma meydana gelmiştir. 5 kez daldırarak kaplama ise camın eğilme dayanımında bir değişiklik meydana getirmemiştir.

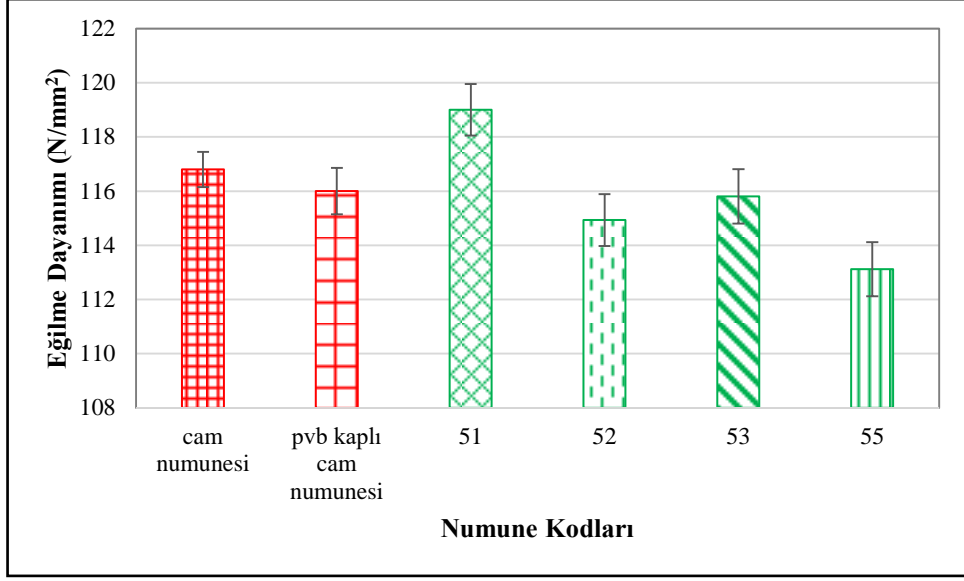
Grafik 4.22 farklı daldırma sayılarında elde edilen ince filmler ile kaplanmış cam numunelerin elastik modül sonuçlarını göstermektedir.



Grafik 4.22. Farklı daldırma sayılarında elde edilen ince filmler ile kaplanmış cam numunelerin elastik modül sonuçları

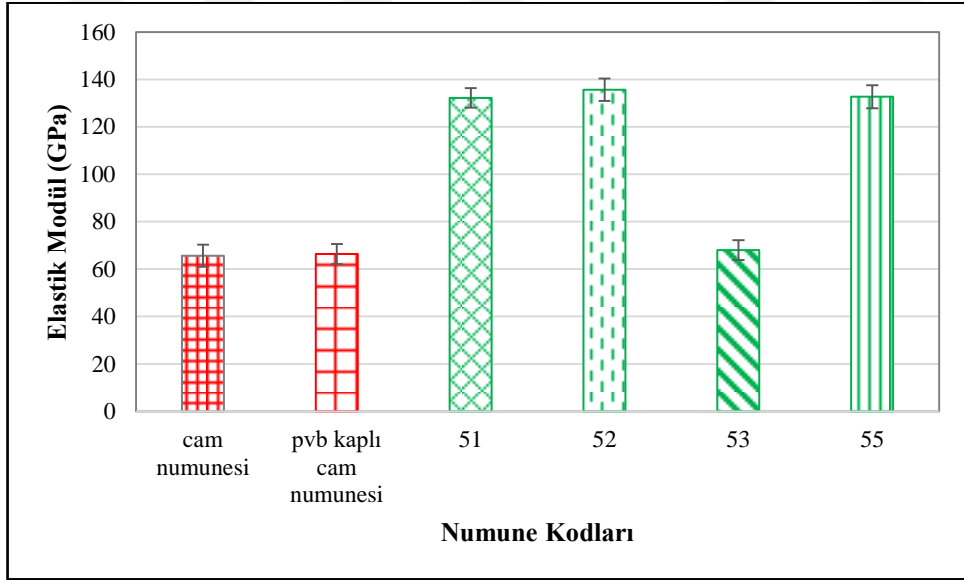
Elastik modül değerleri eğilme dayanımı ile ters orantılı olarak değişme göstermiştir. Daldırma sayısı arttıkça elastik modül değerleri genel olarak artış göstermiştir. Kaplanmamış cama göre kıyaslama yapıldığında elastik modül sonuçlarında 5 ve 10 kez daldırma sonucunda yaklaşık %4 artma meydana gelirken, 20 kez daldırma sonucunda %7,14; 30 kez daldırma sonucunda %8,45 ve 50 kez daldırma sonucunda ise %7,74 oranında artış meydana gelmiştir.

5 kez daldırarak farklı daldırma hızlarında yapılan kaplamalar ile elde edilmiş cam numunelerin eğilme dayanımı sonuçları Grafik 4.23'te gösterilmiştir. Grafik 4.23'te sırasıyla 2, 3 ve 5 mm/s hızında yapılan kaplamaların eğilme dayanımı sonuçları kaplamasız cam numunesi ile karşılaştırıldığında büyük bir değişim gözlenmemiştir. En düşük hızda yapılan kaplamanın eğilme dayanımı yaklaşık 119 N/mm² olarak tespit edilmiştir. Kaplamasız cam numunesi ile karşılaştırıldığında %1,68 oranında bir artış gözlenmiştir. 2 mm/s daldırma hızıyla yapılan kaplamanın eğilme dayanımı kaplamasız kontrol numunesine göre %0,86 oranında azalmıştır. En yüksek daldırma hızıyla (5 mm/s) yapılan kaplamadaki düşüş ise %3,41 oranındadır.



Grafik 4.23. 5 kez daldırarak farklı daldırma hızlarında yapılan kaplamalar ile elde edilmiş cam numunelerin eğilme dayanımı sonuçları

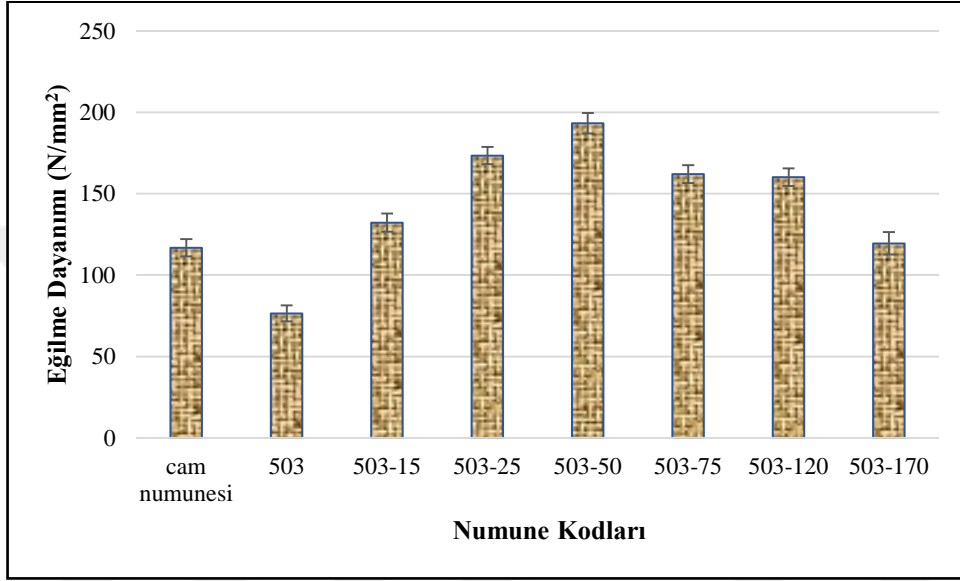
Grafik 4.24, 5 kez daldırarak farklı daldırma hızlarında yapılan kaplamalar ile elde edilmiş cam numunelerin elastik modül sonuçlarını göstermektedir. Farklı daldırma hızlarında yapılan kaplamalara ait ince filmlerin elastik modül sonuçları kaplamasız cam numunesinin elastik modülüne göre artış göstermiştir.



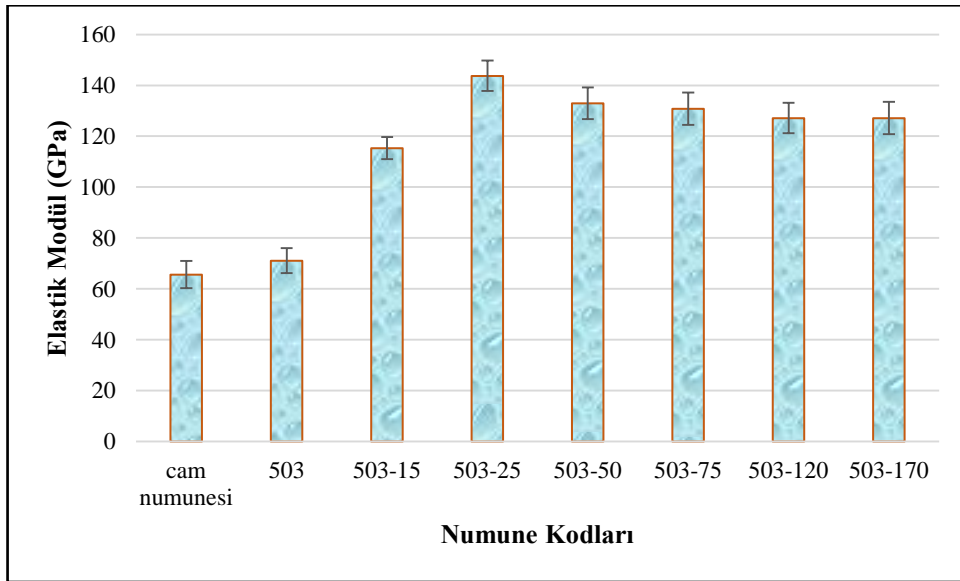
Grafik 4.24. 5 kez daldırarak farklı daldırma hızlarında yapılan kaplamalar ile elde edilmiş cam numunelerin elastik modül sonuçları

Daldırma sayısında da görüldüğü gibi eğilme dayanımı ile elastik modül sonuçları ters orantılı olarak değişmiştir. Grafik 4.25, farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez daldırılan BNNSs kaplı camın eğilme dayanımını göstermektedir. Test sonucundan, kaplanmamış camın

eğilme dayanımının yaklaşık $116,8 \text{ N/mm}^2$ olduğu görülmektedir. Farklı UV bozunma sürelerinden sonra şekilden görülebileceği gibi, cam örneklerinin mekanik özellikleri geliştirilmiştir. 50 saatlik UV ışması sonrasında eğilme dayanımı düşmeye başlamıştır. 170 saatlik UV radyasyonundan sonra, camın eğilme dayanımı, cam numunesi ile hemen hemen aynı ($119,45 \text{ N/mm}^2$) değere ulaşmıştır. Değerler incelendiğinde, UV ışınlama süresi 7 günden fazla olduğunda eğilme dayanımının azalmaya devam edeceği düşünülmektedir.



Grafik 4.25. 50 kez daldırılarak oluşturulmuş BNNSs ile kaplı camın farklı UV bozunma sürelerinde eğilme dayanımı sonuçları



Grafik 4.26. 50 kez daldırılarak oluşturulmuş BNNSs ile kaplı camın farklı UV bozunma sürelerinde elastik modül sonuçları

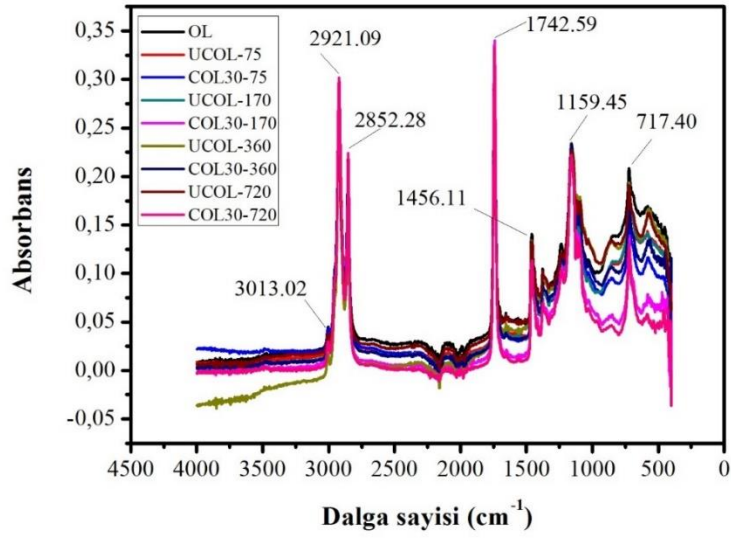
Grafik 4.26, farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez daldırılan BNNSs kaplı camların elastik modül değerlerini içermektedir. UV bozunma süresinin artmasıyla camların elastik modül değerleri artmıştır. 15 saatlik UV bozunmasından sonra, camların elastik modülü, UV öncesiyle karşılaştırıldığında %38,36 artmıştır. Diğer UV sürelerinde ise bu oran sırasıyla %50,54, %46,54, %45,66, %44,08 ve %44,09 olmuştur. Eğilme dayanımı sonuçlarına paralel olarak, camın elastik modülü 25 saatlik UV radyasyonundan sonra azalmıştır.

4.1.4. UV Bozunma Testleri

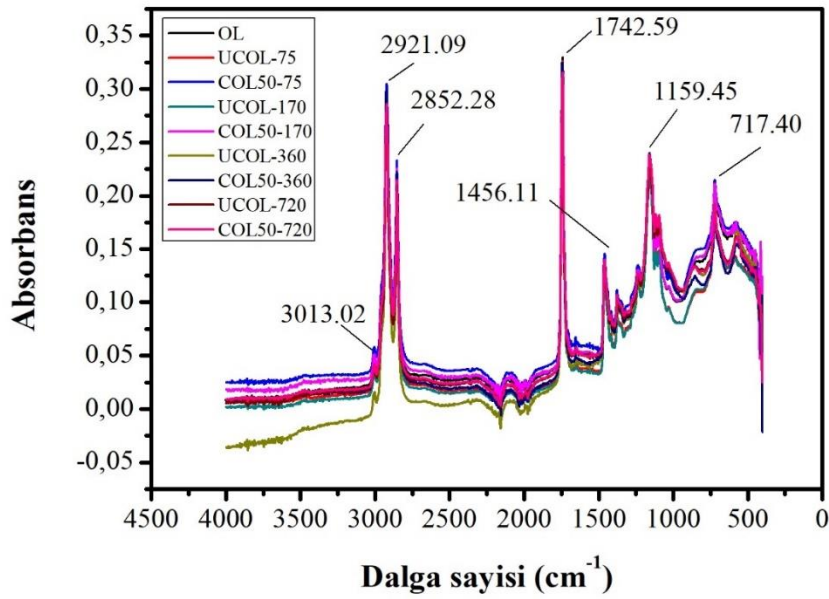
Zeytinyağı depolaması için en uygun ambalaj malzemesi olan şeffaf cam ambalajların içerisine konulmuş zeytinyağı numunesinin güneş ışığından etkilenmesini en aza indirmek amacıyla yapılan çalışmada BNNSs ile kaplanmış ve kaplanmamış cam deney tüpleri içerisindeki sızma ve riviera zeytinyağı örnekleri 75,170,360 ve 720 saat UV ışınına maruz bırakılarak toplam fenol içeriği ve antioksidan giderim aktivitelerinin değişimi belirlenmiştir. UV ışınması sonrasında zeytinyağı yapısında meydana gelen değişikliklerin belirlenmesi için FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. UV bozunmasından sonra zeytinyağı numunelerinin renk ölçümü, K232 ve K270 değerleri ölçülerek özgül absorpsiyon değerleri ve serbest yağ asit miktarları belirlenmiştir.

4.1.4.1. Zeytinyağı örneklerinin FT-IR analizi sonuçları

UV bozunma öncesinde ve sonrasında sızma ve riviera zeytinyağı örneklerinin FT-IR spektrumundaki değişiklikler, oksidasyon durumunun göstergeleri olan en önemli dalgalanmalardan (cm^{-1}) bazıları karşılaştırmalı verilerek çalışmanın bu bölümünde tanımlanmıştır. FT-IR spektrumları öncelikle her bir UV bozunma süresinde kaplanmış ve kaplanmamış numuneler için tek bir grafikte verilmiştir. Sonrasında oksidasyona sebep olan absorpsiyon bant aralıklarının daha net gözlenmesi adına her bir numune için 30 ve 50 kez kaplama sayılarında, farklı UV bozunma sürelerinde, farklı dalga boylarında karşılaştırılmıştır. Grafik 4.27 farklı UV bozunma sürelerinde 30 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisine konulmuş sızma zeytinyağlarının IR spektrumunu göstermektedir.



Grafik 4.27. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 kez BNNSSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisine konulmuş sızma zeytinyağlarının IR spektrumu



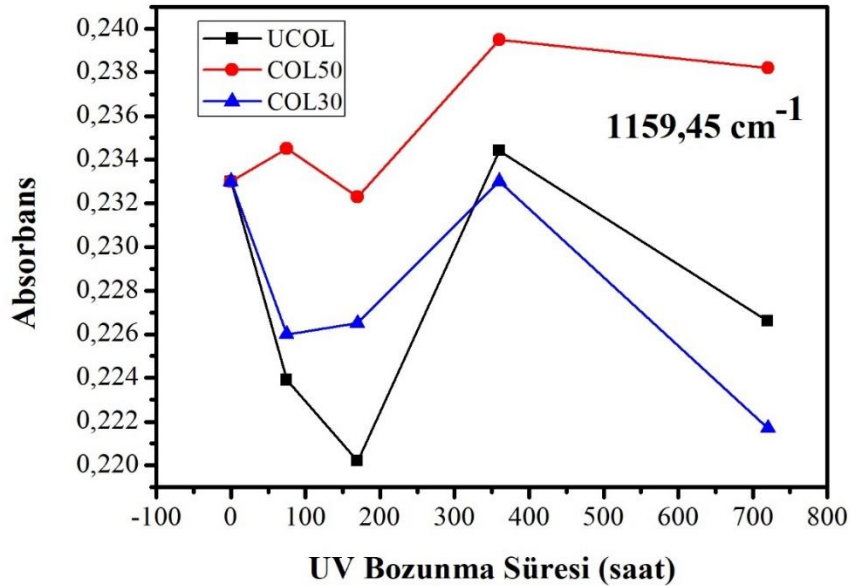
Grafik 4.28. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisine konulmuş sızma zeytinyağlarının IR spektrumu

Zeytinyağının titreşimsel aktivitesinin tam bir karakterizasyonu yaygın olarak literatürde bildirilmiştir ve bantların analizi ayrıntılı bir şekilde yapılmıştır (Bicanic vd., 2001: 547; Guillén ve Cabo, 2002: 503). Grafik 4.27 ve 4.28'deki spektrumlar incelendiğinde iki temel spektral bölge vardır. Bunlardan ilki 700 ile 1500 cm^{-1} 'de konjuge bağlarda titreşim aktivitesi ve alifatik bileşiklerin eğilme titreşimlerinin gözlendiği bir bölge iken (Lerma-García vd., 2010: 78; Mossoba vd., 2007: 87) diğeri ise 2800-3800 cm^{-1} 'de yağ asidi gerilme

titreşimlerinin ve hidroperoksitlerin aktivitesinin gözleendiği bir bölgedir (Sinelli vd., 2007: 128; Vlachos vd., 2006: 459). 1742,59 cm^{-1} 'deki şiddetli emme bandı C = O ester karbonilini temsil eden titreşim emme bandının varlığını göstermektedir. Doymuş aldehit fonksiyonel gruplarının veya diğer ikincil oksidasyon ürünlerinin üretiminin göstergesidir. 3013,02 cm^{-1} 'deki zayıf absorpsiyon bandı yağın doymamışlığını ifade ederken, 1159,45 cm^{-1} 'deki emme bandı C-O esterleşme gerilmesinin titreşimini göstermektedir. 717,40 cm^{-1} 'de görülen absorpsiyon bandı ise 3 CH_2 (CH_2) Roking gerilmesi olarak bilinmektedir (Laachari vd., 2015: 14). 1456,11 cm^{-1} 'de görülen absorpsiyon bandı CH_2 gruplarının titreşimine aittir. 2852,28 cm^{-1} 'de görülen şiddetli bant ise CH_2 veya CH_3 gruplarının titreşimiyle ortaya çıkan emme bandıdır. 2921,09 cm^{-1} 'deki şiddetli gerilme ise alifatik simetrik CH_2 gruplarının titreşimiyle ortaya çıkan absorpsiyon bandıdır.

IR spektrumunda oksidasyona sebep olacak temel bant aralıkları seçilerek bu bant aralıklarında kaplanmış ve kaplanmamış numune arasındaki farklar ortaya konulmuştur.

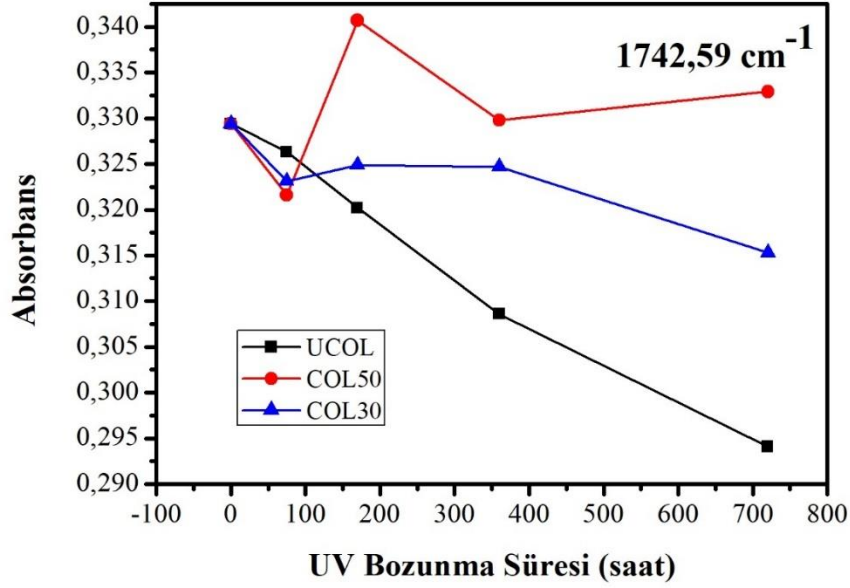
Grafik 4.29 farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki sızma zeytinyağlarının 1159,45 cm^{-1} dalga boyundaki absorpsiyon değerlerini içermektedir.



Grafik 4.29. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki sızma zeytinyağlarının 1159,45 cm^{-1} dalga boyundaki absorpsiyon değerleri

1159,45 cm^{-1} dalga boyundaki gerilme zeytinyağlarında oksidasyona bağlı değişim gösterebilecek temel gerilmelerden biridir. Kaplama yapılmış ve kaplama yapılmamış camlar içerisindeki numuneler incelendiğinde 170 saat UV bozunmasından sonra hem kaplanmamış

hem de kaplanmış numunelerde absorbands değerlerinde artış ortaya çıkmıştır. 360 saatten sonraki duruma bakıldığında kaplama yapılmamış cam içerisindeki numunenin absorbands değerleri ilk duruma göre düşüş gösterirken 50 kez daldırılarak kaplanmış cam içerisindeki numunede bu bant aralığında düşüş gözlenmemiştir. 30 kez daldırılarak kaplanmış cam içerisindeki numunede kaplanmamış cam ile hemen hemen aynı absorbands değerlerini göstermiştir.

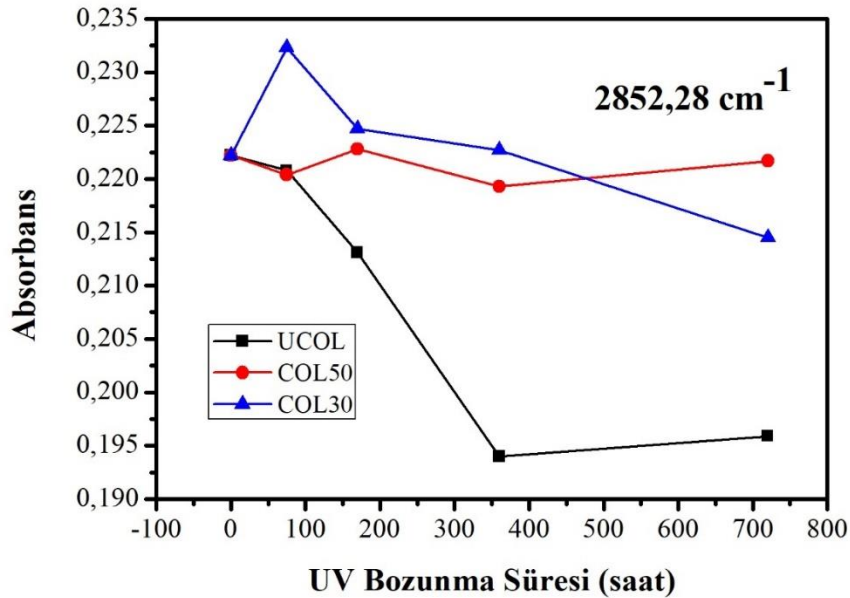


Grafik 4.30. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki sızma zeytinyağlarının $1742,59 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki absorbands değerleri

Grafik 4.30 ise diğer önemli oksidasyon gerilmesi olan $1742,59 \text{ cm}^{-1}$ 'deki absorbands değerlerinin karşılaştırmasını içermektedir. Bu bant doymuş aldehit fonksiyonel gruplarının veya diğer ikincil oksidasyon ürünlerinin üretiminin göstergesidir. Diğer absorpsiyon bantlarına göre daha şiddetlidir ve UV bozunması sonrasında değişikliklerin en net gözlenebildiği gerilme bandıdır. Grafik 4.30'da 30 ve 50 kez kaplanmış ve kaplanmamış cam içerisindeki zeytinyağlarının bu dalga boyundaki absorbands değerleri incelendiğinde 75 saat UV bozunması sonrasında kaplanmış cam içerisindeki numunelerin absorbands değerleri kaplanmamışa kıyasla çok az daha düşüktür. Fakat 170 saat UV bozunmasından sonra kaplanmamış cam içerisindeki numunenin absorbands değerleri keskin bir şekilde düşüş gösterirken 30 ve 50 kez kaplanmış cam içerisindeki numunenin absorbands değerleri 360 saatten sonra çok az bir düşüş göstermiştir. Bozunmaya uğramamış zeytinyağının absorbands değeri ile karşılaştırıldığında 720 saat UV bozunma süresindeki düşüş hem 30 kez kaplanmış

numunede hem de kaplanmamış numunede en fazladır. Bozunmaya uğramamış zeytinyağı numunesinin bu dalga boyundaki absorban değerleri 0,329'dur. UCOL numunesinin absorban değeri bozunmamış zeytinyağı numunesi göre 720 saat sonunda %10,63 oranında azalarak 0,294'e düşmüştür. COL30 numunesi ise bozunmamış zeytinyağı numunesinin absorban değerine göre %4,28 oranında bir azalma göstermiştir ve 0,315'e düşmüştür. COL50 numunesi ise bozunmamış zeytinyağı numunesinin absorban değerine göre biraz artış göstermiştir ve sonrasında neredeyse başlangıç durumuna ulaşmıştır. UCOL numunesinde oksidasyona uğrama COL30 ve COL50 numunesine göre daha fazladır ve bu da yapılan BNNSs kaplamanın etkili olduğunu göstermektedir.

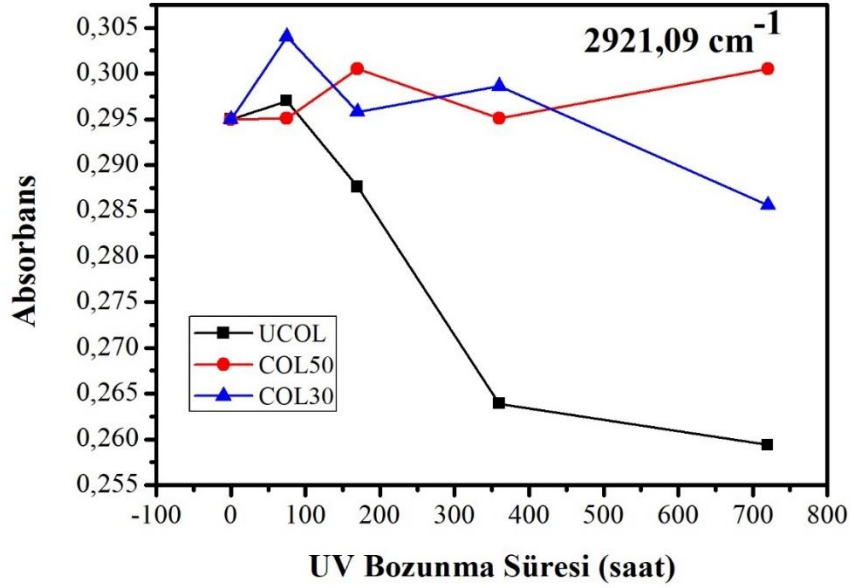
Yağ asidi gerilme titreşimlerinin ve hidroperoksitlerin aktivitesinin gözlemlendiği bir bölge olan $2800-2900 \text{ cm}^{-1}$ aralığında da önemli oksidasyon bantları görülmektedir.



Grafik 4.31. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki sızma zeytinyağlarının $2852,28 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki absorban değerleri

Grafik 4.31, $2852,28 \text{ cm}^{-1}$ 'de kaplanmış ve kaplanmamış camların içerisindeki zeytinyağlarının absorban değerlerini göstermektedir. Numuneler karşılaştırıldığında kaplama yapılmamış cam içerisindeki numunenin absorban değeri 360 saat sonuna kadar azalma göstermiştir. 360 saatten sonra ise değer sabitlenmiştir. COL30 numunesine bakıldığında 75 saate kadar absorban değeri artış gösterirken 170 saatten sonra foto-oksidasyon başlamıştır ve absorban değerinde azalma görülmüştür. Bozunmaya uğramamış yağ numunesi ile karşılaştırma yapıldığında UCOL numunesinin absorban değeri 720 saat

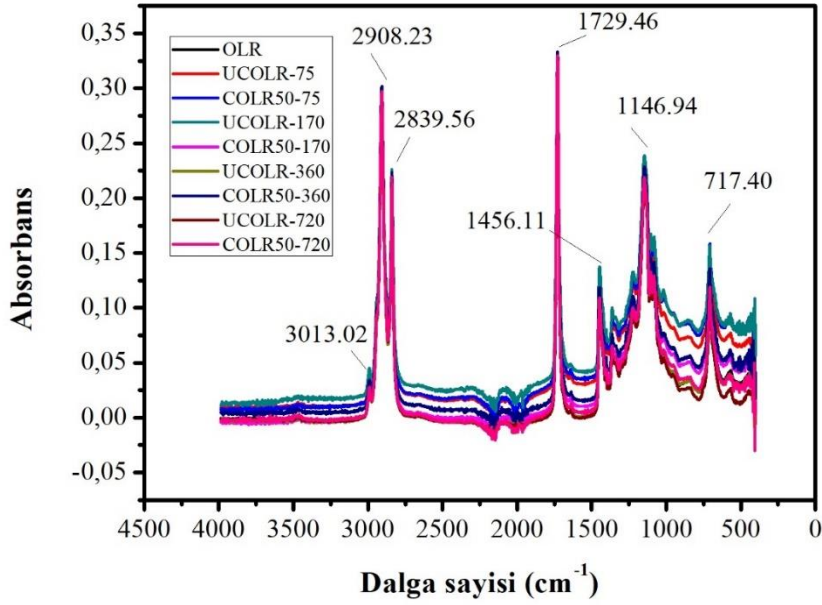
UV bozunması sonrasında 0,222'den 0,195'e düşerek %12,16 azalma göstermiştir. COL30 numunesi ise 720 saat sonunda 0,214 değerine düşerek %3,60 oranında bir azalma göstermiştir. COL50 numunesi ise başlangıç değerine göre önce az bir artış göstermiştir ve sonrasında sabitlenmiştir. Bu dalga boyundaki absorban değerleri de BNNSs ile kaplanmış cam içerisindeki numunenin foto-oksidasyondan daha az etkilendiğini ortaya koymuştur.



Grafik 4.32. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki sızma zeytinyağlarının 2921,09 cm⁻¹ dalga boyundaki absorban değerleri

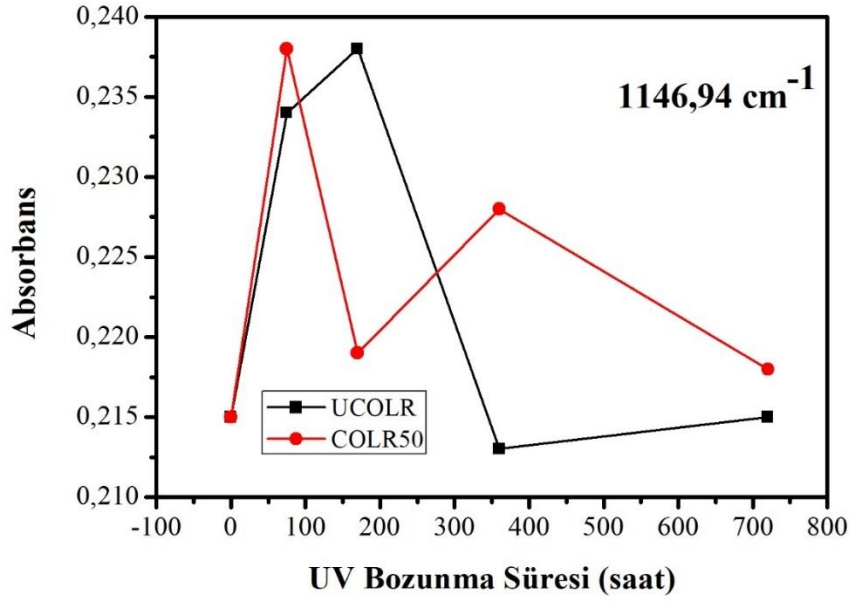
Grafik 4.32, 2852,28 cm⁻¹ gibi önemli bir oksidasyon gerilmesine benzer olarak 2921,09 cm⁻¹'deki absorban değerlerini göstermektedir. Numuneler incelendiğinde UCOL numunesinin absorban değerleri 75 saat UV bozunmasından sonra önemli bir şekilde düşüşe geçmiştir. 360 saat UV bozunmasından sonra düşüş oranı sabitlenmeye başlamıştır. COL30 ve COL50 numuneleri ise 170-360 saat UV bozunma süresinde oksidasyondan önemli ölçüde etkilenmemiştir, 360 saatten sonra ise COL30 numunesinin absorban değerinde az bir düşüş meydana gelmiştir. Bozunmaya uğramamış yağ numunesi ile karşılaştırma yapıldığında UCOL numunesinde absorban değeri 720 saat sonunda 0,295'ten 0,259'a düşerek %12,20 oranında azalmıştır. COL30 numunesinin 720 saat sonundaki absorban değeri ise 0,285'e düşerek %3,38 oranında azalmıştır. COL50 numunesi ise diğer absorpsiyon bantlarında olduğu gibi başlangıç değerine yakın bir değerde sabitlenmeye doğru bir trend göstermiştir.

Grafik 4.33 ise farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisine konulmuş riviera zeytinyağlarının IR spektrumunu göstermektedir.



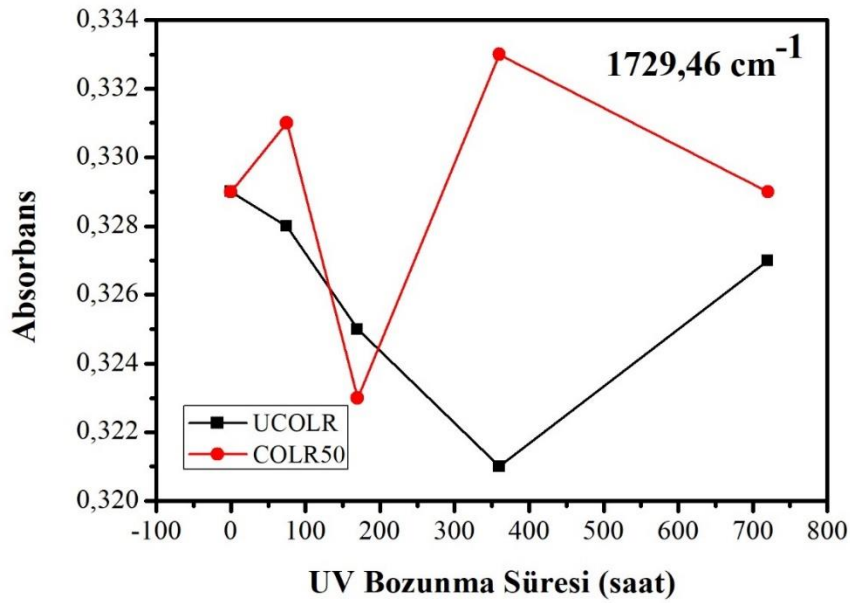
Grafik 4.33. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisine konulmuş riviera zeytinyağlarının IR spektrumu

Grafik 4.33 incelendiğinde sızma zeytinyağının IR spektrumu ile oldukça benzerdir. Bazı temel oksidasyon gerilmelerinde kaymalar meydana gelmiştir. Sızma zeytinyağında $2921,09 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen gerilme riviera zeytinyağında $2908,23 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. $2852,28 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen gerilme ise riviera zeytinyağı için $2839,56 \text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. $1742,59 \text{ cm}^{-1}$ 'deki gerilme ise $1729,46$ 'da gözlenmiştir. $1159,45 \text{ cm}^{-1}$ 'deki gerilme ise riviera zeytinyağında $1146,94 \text{ cm}^{-1}$ 'dedir. Bu gerilmeler belirli dalga boyu aralıklarını kapsadığı için dalga boyunun kayması ait oldukları fonksiyonel grupları etkilememiştir. Sızma zeytinyağı ile aynı fonksiyonel gruplara sahip olduğu söylenebilir (Rohman vd., 2014: 207). Grafik 4.34,4.35,4.36 ve 4.37 ise temel oksidasyon gerilmelerindeki absorpsiyon değerlerinin karşılaştırmasını içermektedir. Grafik 4.34'te $1146,94 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda kaplamalı ve kaplamasız cam içerisindeki riviera örneklerinin absorpsiyon değerleri verilmiştir. İlk 75 saatlik UV bozunmasına kadar her iki durumda da absorpsiyon değerlerinde artış görünürken 75 saat UV bozunmasından sonra COLR50 numunesinin absorpsiyon değerleri düşmeye başlamıştır. UCOLR numunesindeki düşüş 170 saat UV bozunmasından sonra başlamıştır.



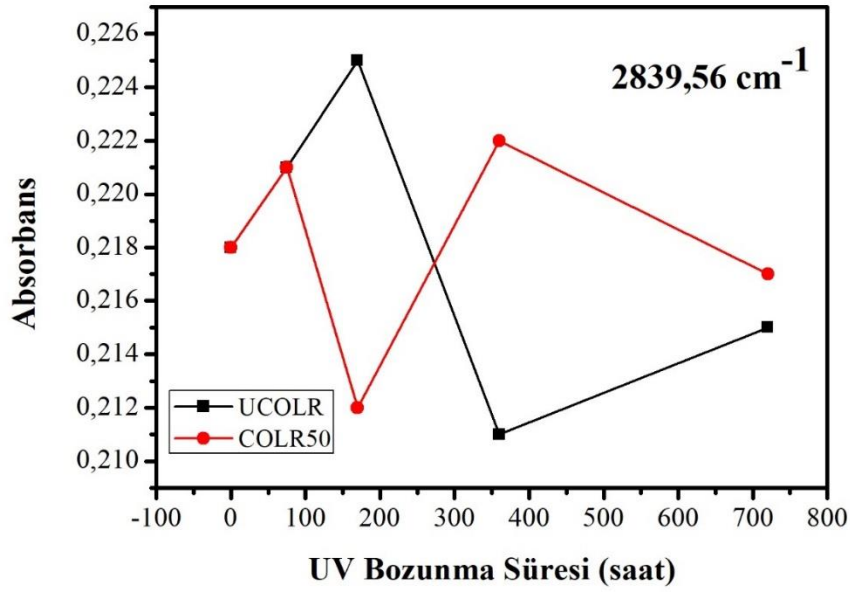
Grafik 4.34. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki riviera zeytinyağlarının $1146,94 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki absorbans değerleri

360 saatlik UV bozunmasına kadar oksidasyon reaksiyonları devam ettiği için absorpsiyon değerleri artma ve azalma trendi göstermiştir. 360 saat UV bozunmasından sonra COLR50 numunesinin absorbans değeri daha yüksek iken 720 saat bozunmadan sonra bu değerler UCOLR numunesi ile hemen hemen eşitlenmiştir.



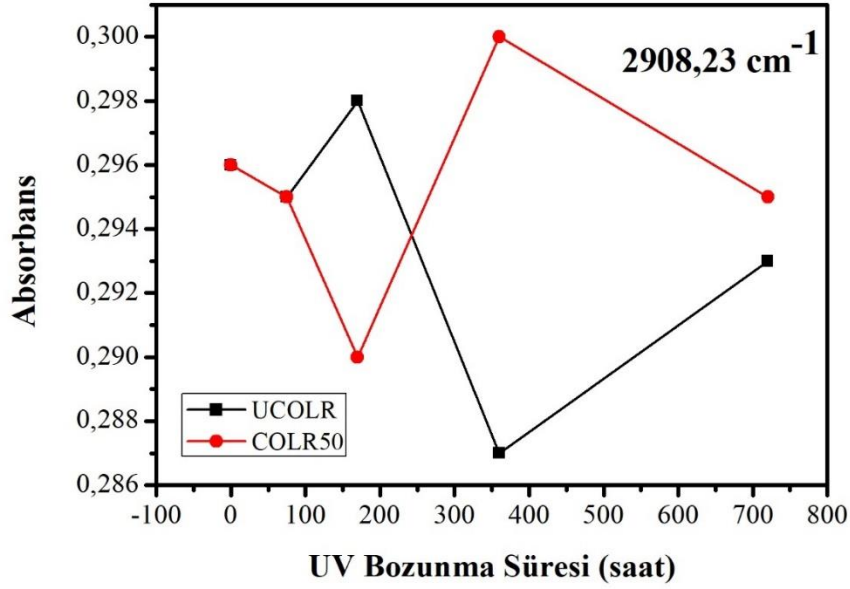
Grafik 4.35. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki riviera zeytinyağlarının $1729,46 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki absorbans değerleri

Grafik 4.35'teki bant doymuş aldehit fonksiyonel gruplarının veya diğer ikincil oksidasyon ürünlerinin üretimini göstermektedir. Grafik 4.35'de 50 kez kaplanmış ve kaplanmamış cam içerisindeki zeytinyağlarının bu dalga boyundaki absorban değerleri incelendiğinde 360 saatlik bozunmaya kadar UCOLR numunesinin absorban değerleri azalma gösterirken COLR50 numunesinin absorban değerleri 170 saatten sonra artışa geçmiştir. UCOLR numunesi bu artış trendine 360 saatten sonra ulaşabilmiştir. Oksidasyon reaksiyonlarında oksidasyon ürünlerinin oluşum hızlarının farklı olması sebebiyle UCOLR numunesinin absorban değerleri 720 saate kadar artış gösterse de, COLR50 numunesinin trendi incelendiğinde 720 saat UV bozunmasından sonra UCOLR numunesinin absorban değerlerinin düşeceği görülmektedir. 720 saat UV bozunma sonucunda kaplanmış cam içerisindeki zeytinyağının bu dalga boyundaki absorban değeri kaplanmamış cam içerisindeki zeytinyağına göre daha yüksektir.



Grafik 4.36. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki riviera zeytinyağlarının 2839,56 cm⁻¹ dalga boyundaki absorban değerleri

Yağ asidi gerilme titreşimlerinin ve hidroperoksitlerin aktivitesinin gözlemlendiği bir bölge olan 2800-2900 cm⁻¹ aralığında da önemli oksidasyon bantları görülmektedir. 2839,56 cm⁻¹ dalga boyundaki absorban değerlerinin trendi 1729,46 cm⁻¹'deki ile benzerdir (Grafik 4.36). İlk 75 saatte absorban değerleri artarken COLR50 numunesi için 75 saat ve UCOLR numunesi için 170 saat sonra bu değerler azalmaya başlamıştır. Gerçekleşen oksidasyon reaksiyonları absorban değerlerinde zamanla artmaya ve azalmaya neden olmuştur.

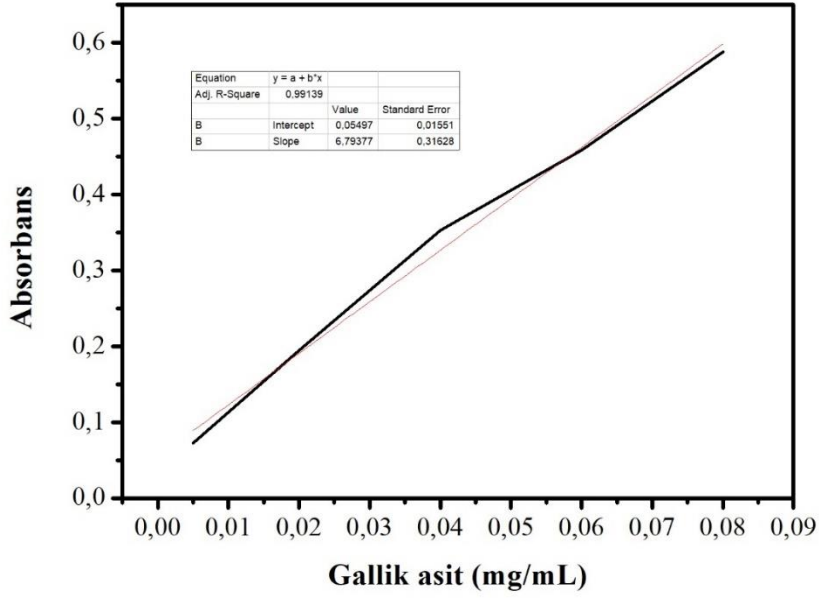


Grafik 4.37. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki riviera zeytinyağlarının 2908,23 cm⁻¹ dalga boyundaki absorbans değerleri

Grafik 4.37 ise 2908,23 cm⁻¹'deki absorbans değerlerini içermektedir. Bu bant aralığı da diğer bantlara benzer şekilde gerçekleşen oksidasyon reaksiyonlarıyla birlikte absorbans değerleri belirli sürelerde artarken belirli sürelerde azalma göstermiştir.

4.1.4.2. Zeytinyağı örneklerinin toplam fenol miktarı

Zeytinyağı fenolik ekstraktlarının toplam fenol içeriği gallik asit olarak mg GAE/kg yağ cinsinden 765 nm'de Folin-Ciocalteu spektrofotometrik yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Eşitlik 3.3 kullanılarak toplam fenol miktarının hesaplanabilmesi için oluşturulmuş kalibrasyon eğrisi Grafik 4.38'de verilmiştir. Kalibrasyon eğrisi 0,005-0,08 mg/mL gallik asit konsantrasyon aralığında oluşturulmuştur. UV bozunmasından önce ve sonra zeytinyağı fenolik ekstraktlarının absorbans değeri 765 nm'de kaydedilerek kalibrasyon eğrisinden karşılık gelen gallik asit (mg/mL) miktarı belirlenmiştir. Bu miktar belirlendikten sonra eşitlik 3.3 kullanılarak bozunmadan önce ve sonraki toplam fenol miktarları hesaplanmıştır. BNNSs kaplamanın cam şişeler üzerindeki UV koruma özelliğinin belirlenebilmesi amacıyla UV bozunmasından sonra kaplama yapılmamış cam numunesi içerisindeki zeytinyağı fenolik ekstraktının da toplam fenol içeriği belirlenmiştir.

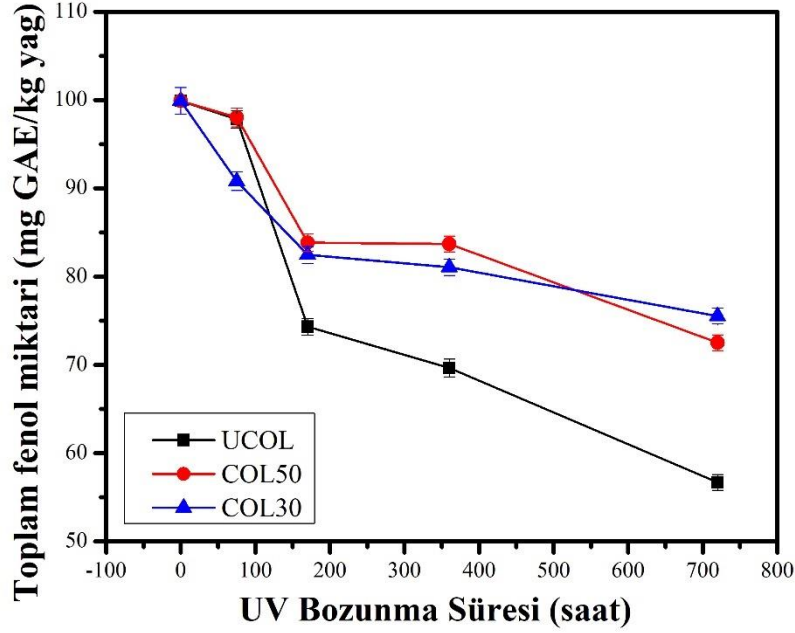


Grafik 4.38. Gallik asit kalibrasyon eğrisi

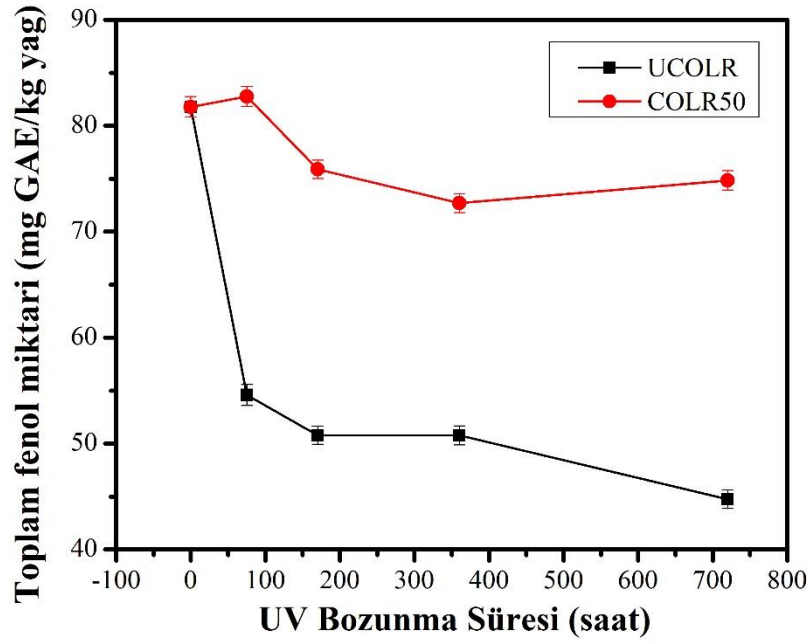
Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez daldırılarak kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağı örneklerinin toplam fenol içerikleri Grafik 4.39'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Grafik 4.39 incelendiğinde UV bozunmasından önce doğal sızma zeytinyağı numunesinin toplam fenol içeriği Folin–Ciocalteu spektrofotometrik yöntemle 99,886 mg GAE/kg yağ olarak hesaplanmıştır. Toplam fenol içerikleri ilk 75 saat UV bozunma süresinde keskin bir azalma gösterirken 75 saatten sonra her üç numunede de azalma devam etmiştir. UCOL ve COL50 numunesi karşılaştırıldığında UCOL numunesinin toplam fenol içeriği 75 saatten sonra sürekli bir azalma gösterirken COL50 numunesindeki azalma oranı daha düşüktür. Bozunmaya uğramamış yağın fenol miktarı ile karşılaştırma yapılırsa 720 saat UV bozunması sonrasında UCOL numunesinin fenol miktarı 99,886 mg GAE/kg yağ'dan 56,68 mg GAE/kg yağ'a düşerek %43,251 oranında azalmıştır. COL50 numunesinin fenol miktarı ise 720 saat sonunda 72,60 mg GAE/kg yağ'a düşerek %24,398 oranında azalma göstermiştir. 30 kez kaplama ile 50 kez kaplama sonuçları karşılaştırıldığında yaklaşık 550 saat UV bozunmasına kadar 50 kez kaplanmış cam içerisindeki numunenin fenol içeriği daha yüksekken 720 saat sonunda 30 kez kaplama yapılmış cam içerisindeki numunenin toplam fenol içeriği daha yüksek çıkmıştır. 720 saat sonunda COL50 ve COL30 numuneleri arasındaki fark çok olmamakla birlikte her iki kaplamanın da kaplama yapılmamış cama göre daha iyi koruduğu ve toplam fenol içeriklerini başlangıçtaki değerine daha yakın tuttuğu söylenebilir. Sonuçlar kaplama yapılmış cam şişe içerisindeki numunenin kaplama

yapılmamış şişe içerisindeki numuneye göre fenol miktarının yaklaşık 2 kat daha korunduğunu göstermektedir. Buradaki UV ışımalarının güneş ışığına nazaran daha şiddetli olduğu düşünülürse 1 ay güneş ışığı görmüş bir sızma zeytinyağı numunesinde fenol içerikleri önemli oranda düşmeye başlamaktadır. COL50 ve COL30 numuneleri, UCOL numunesinin 720 saat sonundaki fenol miktarına daha uzun UV sürelerinde ulaşacaktır. Bu durum zeytinyağının raf ömrüne önemli bir katkı sunmaktadır.



Grafik 4.39. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının karşılaştırmalı toplam fenol içerikleri



Grafik 4.40. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının karşılaştırmalı toplam fenol içerikleri

Grafik 4.40 farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının karşılaştırmalı toplam fenol içeriklerini göstermektedir. Şekil incelendiğinde 75 saatlik bir UV bozunmasından sonra kaplanmamış cam içerisindeki zeytinyağının fenol içeriği önemli miktarda düşüş göstermiştir. BNNSs ile kaplanmış cam içerisindeki riviera zeytinyağının fenol içeriği ise UV bozunma süresiyle birlikte önemli ölçüde değişmemiştir. UCOLR numunesinin 720 saat UV bozunmasından sonra fenol içeriği başlangıçtaki durumuna göre %45,28 oranında azalırken, COLR50 numunesi için bu azalma oranı %8,49'dur. Bu değerler 720 saatlik bir UV bozunmasından sonra BNNSs kaplamanın riviera zeytinyağlarının fenol içeriklerini korumada oldukça etkili olduğunu göstermektedir.

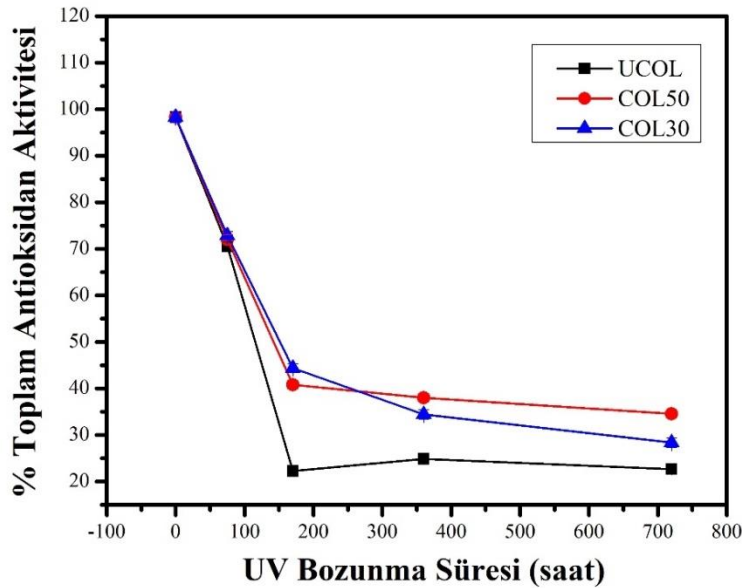
4.1.4.3. Zeytinyağı örneklerinin antioksidan giderim aktiviteleri

Zeytinyağı ekstraktlarının antioksidan giderim yüzdeleri eşitlik 3.4 kullanılarak hesaplanmıştır.

Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının karşılaştırmalı toplam antioksidan aktivitesi Grafik 4.41'de verilmiştir. UV bozunmasından önce zeytinyağının DPPH giderim aktivitesi %98,256 iken 75 saatlik bir UV radyasyonundan sonra bu değer BNNSs kaplanmış

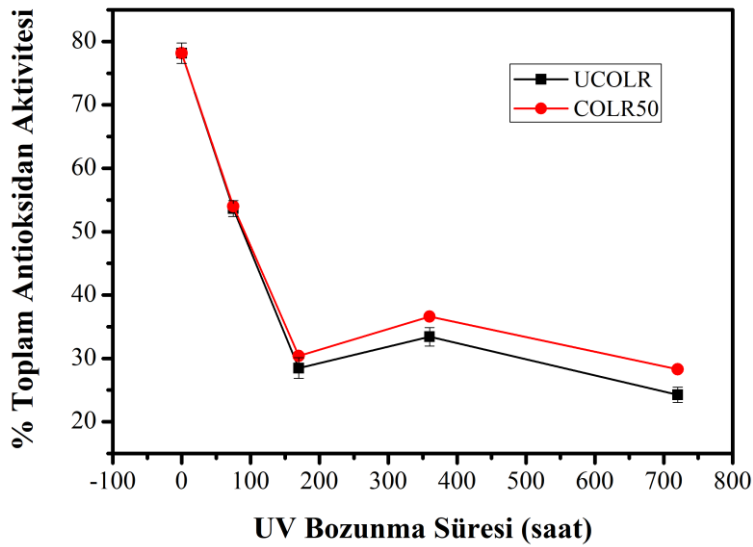
ve kaplanmamış cam şişe örnekleri içerisindeki toplam fenol içeriğinin de azalmasıyla birlikte düşüş göstermiştir ve sırasıyla UCOL, COL30 ve COL50 kodlu örnekler için %70,501, %72,886 ve %72,015 olarak hesaplanmıştır. 170 saatlik UV radyasyonundan sonra toplam fenol içeriğinde de olduğu gibi bu değerler azalmaya devam etmiştir. 170 saat UV bozunma sonrasında COL50 ve COL30'un sahip olduğu antioksidan aktivite değeri daha yüksektir. 50 kez BNNSs ile kaplanmış cam içerisindeki zeytinyağının giderim aktivitesi %40,836'a düşerken 30 kez BNNSs ile kaplanmış cam içerisindeki zeytinyağının giderim aktivitesi %44,366 ve kaplanmamış cam içerisindeki zeytinyağının aktivitesi ise %22,264'e düşmüştür. 360 saat sonunda %TAA değerleri 30 ve 50 kez kaplama için neredeyse eşitlenmiştir. Bozunmaya uğramamış yağın antioksidan aktivitesi ile karşılaştırma yapılırsa 720 saat UV bozunması sonrasında UCOL numunesinin antioksidan aktivitesi %98,256'dan %22,487'e düşerek %77,113 oranında azalma göstermiştir. COL50 numunesi ise %34,527'e düşerek bozunmamış yağ numunesine göre %64,86 oranında azalma göstermiştir. COL30 numunesi ise %28,369 değerine düşerek %71,127 oranında azalma göstermiştir. Bu durumda 720 saat boyunca UV ışınına maruz kalan yağ numunesi artık sızma olarak nitelendirilmemektedir.

Bu sonuçlar toplam fenol içerikleri ile birbirini desteklemektedir. Toplam fenol içerikleriyle paralel olarak antioksidan aktivite değerleri UCOL numunesinde COL50 ve COL30 numunelerine göre daha hızlı bir şekilde düşmüştür.



Grafik 4.41. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının karşılaştırmalı toplam antioksidan aktivitesi

Grafik 4.42 ise farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez daldırılarak kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağı örneklerinin toplam antioksidan aktivite değerlerini göstermektedir. Şekil incelendiğinde antioksidan değerlerindeki en fazla kayıp ilk 75 saatlik UV bozunmasından sonra gerçekleşmiştir. 75 saatten sonra antioksidan aktivitesinde her iki numunede de azalma görülürken 170 saat UV bozunmasından sonra bu değer neredeyse sabitlenmiştir ve her iki numune için de değişmemiştir. Her iki numunede de antioksidan içeriği UV bozunma öncesi durumuna göre %30,9 oranında azalma göstermiştir. 720 saat UV bozunma sonucunda bu azalma değeri COLR50 numunesi için %63,79 iken, UCOLR numunesi için %68,96 oranındadır. Riviera zeytinyağlarında da fenol içerikleriyle bağlantılı olarak kaplanmış cam içerisindeki zeytinyağı numunesinin antioksidan içeriği kaplanmamış cam içerisindekine göre 720 saat sonrasında daha yüksek bulunmuştur. Sızma zeytinyağlarında olduğu gibi riviera örneklerinde de antioksidan aktivitelerindeki kaplama etkisi fenol içeriklerine göre daha azdır. Fakat hem sızma hem de riviera örneklerinde BNNSs kaplama toplam fenol ve antioksidan içeriklerinin uzun süreli UV bozunması altında korunmasında etkili olmuştur.

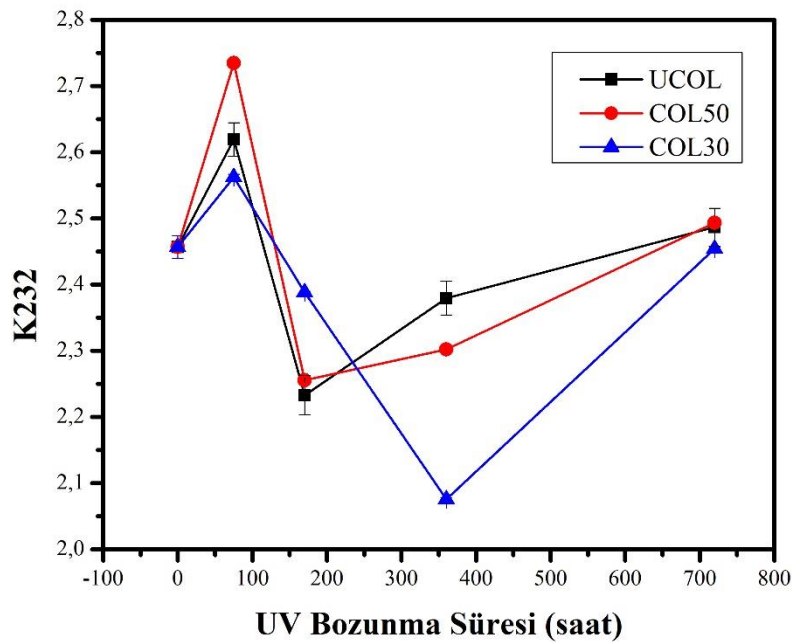


Grafik 4.42. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının karşılaştırmalı toplam antioksidan aktivitesi

4.1.4.4. Zeytinyağı örneklerinin özgül absorbans (K232 ve K270) değerleri

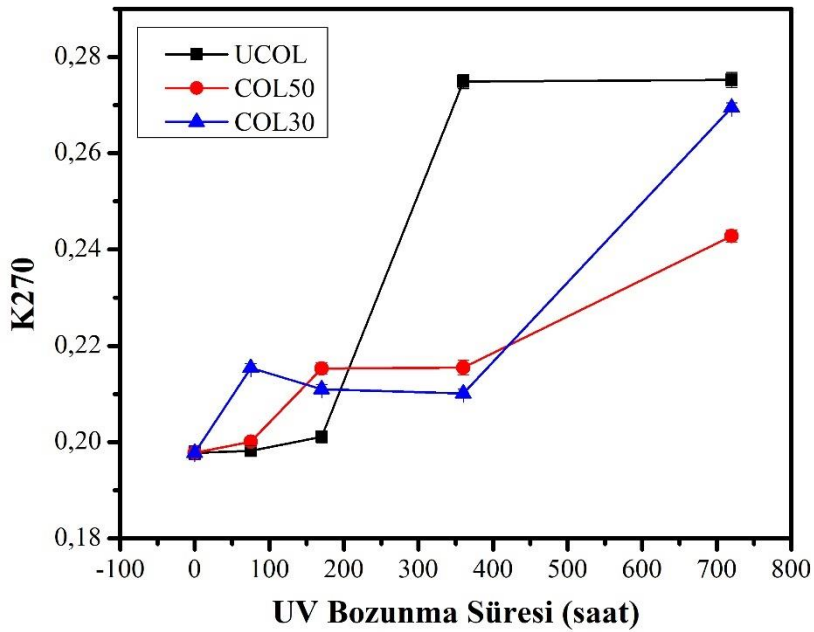
Grafik 4.43 farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının karşılaştırmalı K232 değerlerini göstermektedir. Şekil incelendiğinde IR spektrumlarındaki absorbans değerlerinde farklı UV bozunma sürelerinde meydana gelen trend ile uyumlu bir trend ortaya çıkmıştır. UV bozunmasının ilk 75 saatinde K232 değerleri artış gösterirken 170 saatten sonra hem 30 kez kaplanmış hem de kaplanmamış cam içerisindeki numunelerin K232 değerleri düşüş trendine geçmiştir ve 360 saat UV bozunmasından sonra neredeyse sabitlenmiştir. K232 değeri hem COL50 hem de UCOL numunesi için ilk 75 saatlik UV bozunmasında artış göstermişlerdir. Bu soğurma değerleri 170 saat sonunda azalmıştır, 170 saatten sonra her iki numune için değerler artmaya başlamıştır. 720 saat UV bozunması sonrasında ise başlangıç değerlerine ulaşmıştır. COL30 numunesi için 360 saatten sonra K232 değerlerindeki artış oldukça keskinken COL50 numunesinde bu artış daha azdır. Her iki kaplamalı numune UCOL ile karşılaştırıldığında ise aynı UV bozunma sürelerinde K232 değerlerinin bu numuneye göre daha düşük olduğu açıkça görülmektedir. Bu durumda UCOL numunesinde birincil oksidasyon ürününe dönüşme oranı COL30 ve COL50 numunelerine göre daha yüksektir.

Bu durum yapılan kaplamanın oksidasyon bileşiklerinin oluşum süresini geciktirmede etkili olduğunu göstermektedir.



Grafik 4.43. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının karşılaştırmalı K232 değerleri

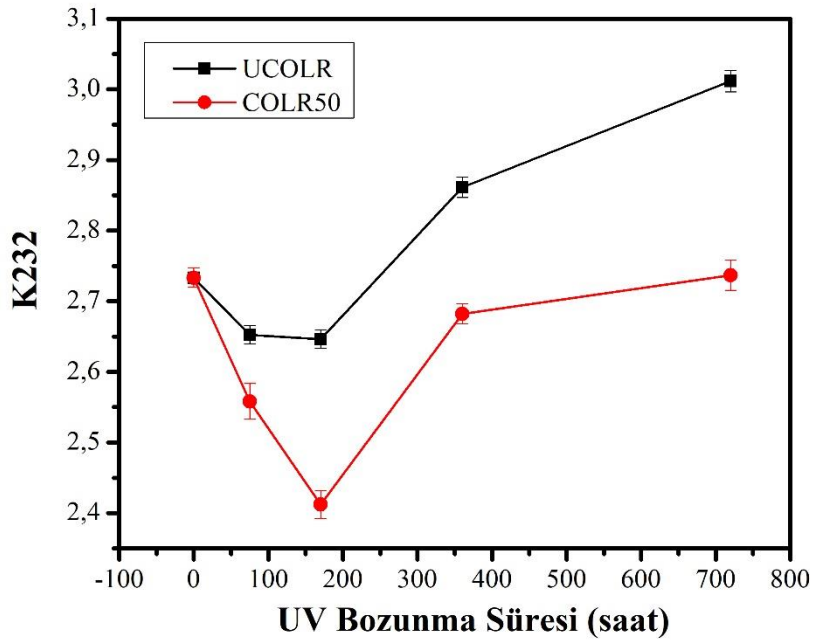
Grafik 4.44 farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının karşılaştırmalı K270 değerlerini göstermektedir. Şekil incelendiğinde tüm numuneler için K270 değerleri artarken, UCOL numunesi 170-360 saat arasında keskin bir artış göstermiştir ve sonrasında sabit hale gelmiştir. Değerler incelendiğinde ilk 170 saatlik UV bozunma sürecinde K270 değerlerinde önemli bir artış olmazken, 360 saatlik UV bozunmasından sonra özellikle kaplama yapılmamış cam içerisindeki numunenin K270 değeri bozunmamış yağ numunesinin K270 değerine göre %38,97 oranında bir artış göstermiştir. 720 saat UV bozunmasından sonra kaplama yapılmış cam içerisindeki yağın da K270 değerinde sırasıyla 30 ve 50 kez kaplama için %36,24 ve %22,75 oranında bir artış gözlenmiştir. COL30 numunesi UCOL'un 360 saatte ulaştığı K270 değerine 720 saat sonunda ulaşmıştır. 30 ve 50 kez kaplanmış cam tüpteki zeytinyağı numuneleri 400 saat sonra K270 değeri (0.22) sınırını aşarken, kaplanmamış camdaki zeytinyağı örneklerinin 215 saat sonra bu sınırı aştığı belirlenmiştir. Bu, kaplamanın oksidasyon süresini geciktirmede ve sızma zeytinyağının raf ömrünü ve kalitesini korumada etkili olduğunu göstermektedir.



Grafik 4.44. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının karşılaştırmalı K270 değerleri

Grafik 4.45 farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez daldırılarak kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağı örneklerinin K232 değerlerini

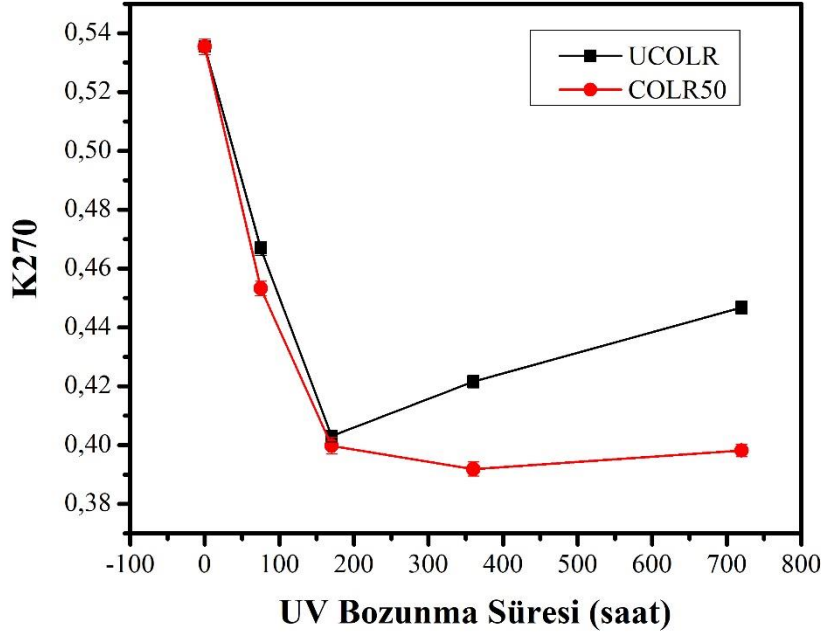
göstermektedir. Her iki numunede de 170 saatten sonra K232 değerleri önemli oranda artış göstermiştir. COLR50 numunesinin K232 değeri 360 saatten sonra sabitlenme eğilimi gösterirken UCOLR numunesinin K232 değeri artmaya devam etmiştir. 720 saat UV bozunmasından sonra UCOLR numunesinin K232 değeri başlangıç durumuna göre %10,18 oranında artış gösterirken COLR50 numunesinin K232 özgül absorbans değeri ise %0,13 oranında artış göstermiştir. Kaplamalı numune UCOLR ile karşılaştırıldığında ise aynı UV bozunma sürelerinde K232 değerlerinin bu numuneye göre daha düşük olduğu açıkça görülmektedir. Bu durumda UCOLR numunesinde ikincil oksidasyon ürününe dönüşme oranı COLR50 numunesine göre daha yüksektir ve oksidasyondan daha çabuk etkilenmiştir.



Grafik 4.45 Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez daldırılarak kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının karşılaştırmalı K232 değerleri

Grafik 4.46 ise farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez daldırılarak kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağı örneklerinin K270 değerlerini göstermektedir. Grafik incelendiğinde UV bozunmasından önce riviera zeytinyağının K270 değeri 0,5354 iken UV bozunmasından sonra bu değerler her iki numune için de azalma göstermiştir. Grafik incelendiğinde 170 saatten sonra kaplamanın etkisini görmenin mümkün olduğu söylenebilir. 170 saat UV bozunmasından sonra UCOLR numunesinin K270 değerleri yani ikincil oksidasyon ürünlerinin miktarı artış gösterirken, COLR50 numunesinde bu değer

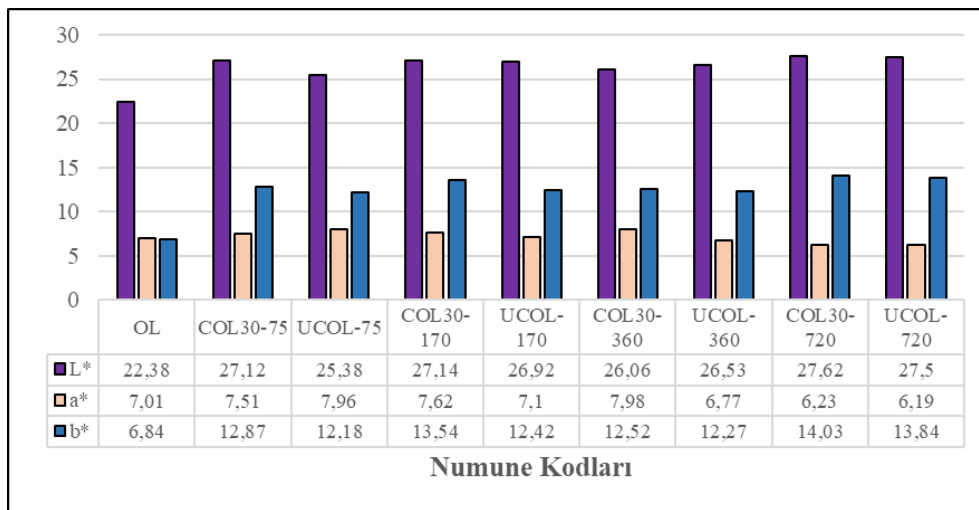
sabit kalıp artış gözlenmemiştir. 720 saat UV bozunmasından sonra UCOLR numunesinin K270 değeri 0,4468 iken COLR50 numunesinde bu değer 0,3982’de kalmıştır.



Grafik 4.46. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının karşılaştırmalı K270 değerleri

4.1.4.5. Zeytinyağı örneklerinin renk analiz sonuçları

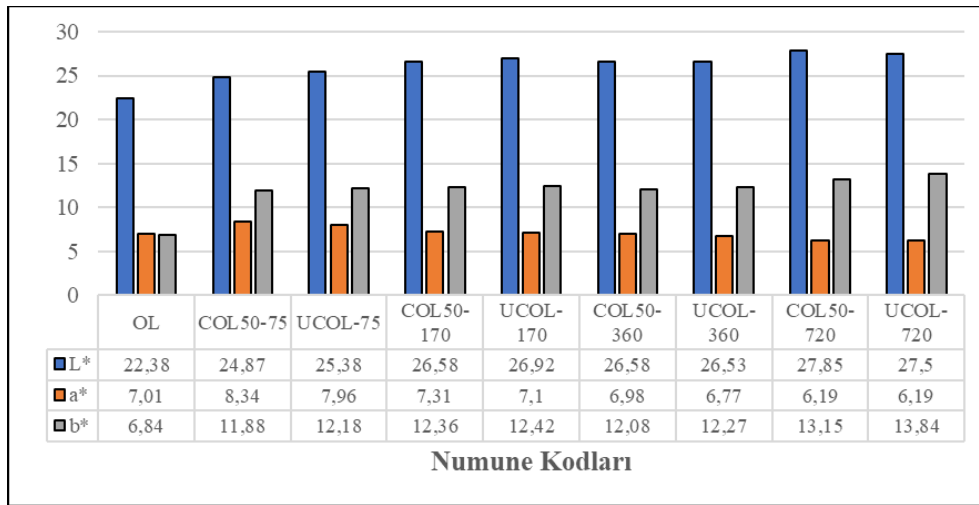
Cihazın siyah ve beyaz renk kalibrasyonu yapıldıktan sonra, cam hücreye 60 mL yağ numunesi konmuştur.



Grafik 4.47. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının L*, a* ve b* değerleri

Yağ rengi, L*, a*, b* için üç değerın ortalaması olarak rapor edilmiştir. L*, a*, b* değerleri sırasıyla yağın parlaklık değeri; kırmızı ve yeşil rengi, sarı ve mavi rengini tanımlamaktadır. Grafik 4.47 farklı UV bozunma sürelerinde 30 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının L*, a* ve b* değerlerini göstermektedir. Grafik incelendiğinde L* değerleri UV bozunma süresi arttıkça artış göstermiştir. En belirgin artış 720 saat sonunda ortaya çıkmıştır. Kaplama yapılmamış ve yapılmış cam içerisindeki numunenin L* değeri bozunmaya uğramamış zeytinyağı numunesine göre yaklaşık %23 oranında artmıştır. a* değerleri ilk günlerde artarken sonrasında azalma göstermiştir fakat değişim çok yüksek olmamıştır. Renk ölçümlerinde en belirgin değişim b* değerlerinde kaydedilmiştir. 720 saat UV sonrasında 30 kez kaplanmış cam içerisindeki zeytinyağının b* değeri bozunmaya uğramamış numuneye göre %51,24 oranında artarken kaplama yapılmamış cam içerisindeki numunenin b* değeri %50,57 oranında artış göstermiştir.

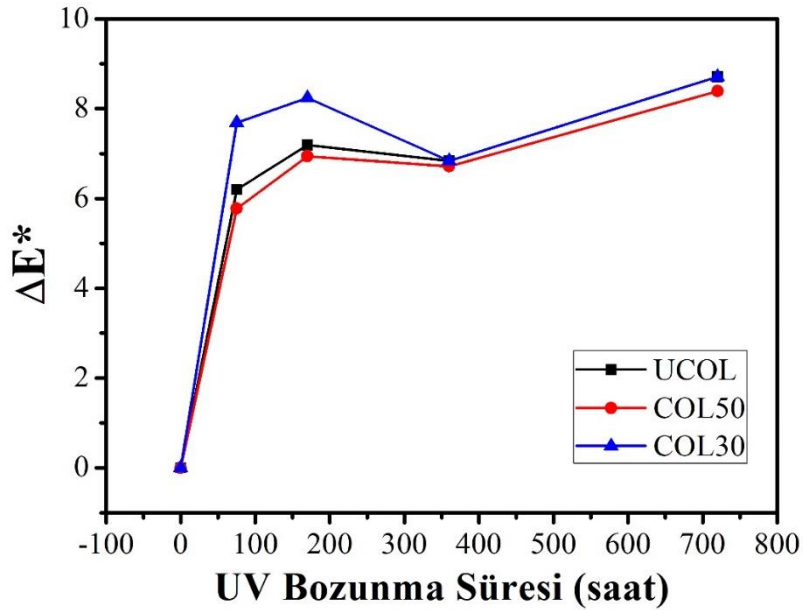
Grafik 4.48 farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının L*, a* ve b* değerlerini göstermektedir. L* değerleri incelendiğinde UV bozunmasından sonra tüm numunelerde L* değerlerinde artış meydana gelmiştir. UV ışınının etkisiyle tüm numunelerin renklerinde açılma söz konusudur. 720 saat UV bozunmasından sonra bozunmamış zeytinyağı numunesine göre kaplanmamış şişe içerisindeki numunenin L* değeri %22,87 oranında artarken, bu artış oranı kaplanmış şişe içerisindeki numunede %24,44 olmuştur. L* değerlerinde keskin bir artış söz konusu değildir. a* değerleri incelendiğinde UV bozunmasının ilk 75 saatinde belirgin bir artış görülürken diğer bozunma günlerinde önemli ölçüde bir değişiklik gözlenmemiştir.



Grafik 4.48. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının L*, a* ve b* değerleri

b* değerleri ise UV bozunma süresi arttıkça artış göstermektedir. Zeytinyağının sarı ve mavi rengi bozunma süresi arttıkça artmıştır. En belirgin artış 720 saat sonrasında meydana gelmiştir. Kaplama yapılmamış şişe içerisindeki numunenin b* değeri UV bozunma öncesi duruma göre %50,57 oranında artarken BNNSs ile kaplanmış şişe içerisindeki numunenin b* değeri ise %47,98 oranında artış göstermiştir. BNNSs kaplamanın UV sonrasında zeytinyağının renk değişimi üzerindeki etkisinin daha net gözlenebilmesi amacıyla L*, a* ve b* değerlerindeki toplam değişimler UV öncesi duruma göre her bir numune için hesaplanmıştır ve ΔE^* olarak kaydedilmiştir.

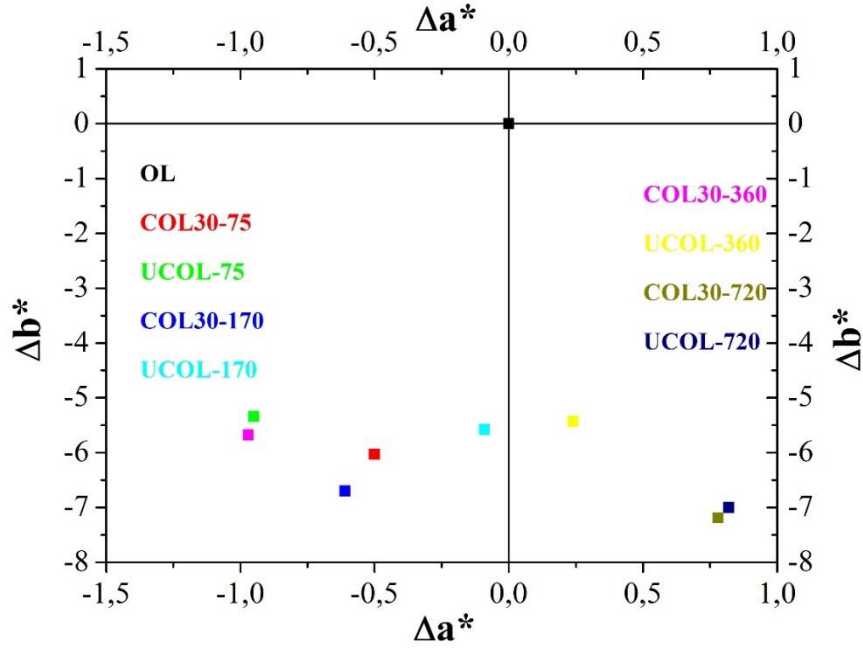
ΔE^* değerleri zeytinyağının rengindeki toplam değişimi göstermektedir. Kaplamalı ve kaplamasız şişeler içerisindeki numunelerin bu değişim değerleri karşılaştırıldığında her bir UV süresi için 50 kez BNNSs kaplanmış şişe içerisindeki sızma zeytinyağı örneklerindeki değişim kaplamasız numuneye göre daha azdır. Bu da UV bozunması sonrasında yapılan kaplamanın zeytinyağının rengini korumada etkili olduğunu göstermektedir.



Grafik 4.49 Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının karşılaştırmalı ΔE^* değerleri

Grafik 4.49’da 30 ve 50 kez BNNSs kaplanmış cam içerisindeki numunelerin renk değişimi karşılaştırıldığında 50 kez kaplanan cam içerisindeki sızma zeytinyağlarının renk değişimi 30 kez BNNSs kaplanmış cam içerisindeki numunelerin renk değişimine göre daha azdır. 50 kez kaplanmış cam içerisinde zeytinyağı rengini UV bozunması sonrasında daha çok korumuştur. Özellikle 0-75 saatlik periyottaki değişimler karşılaştırıldığında UCOL ve COL30 numunelerinin ΔE^* değerlerindeki artış COL50 numunesine göre daha fazladır. 360

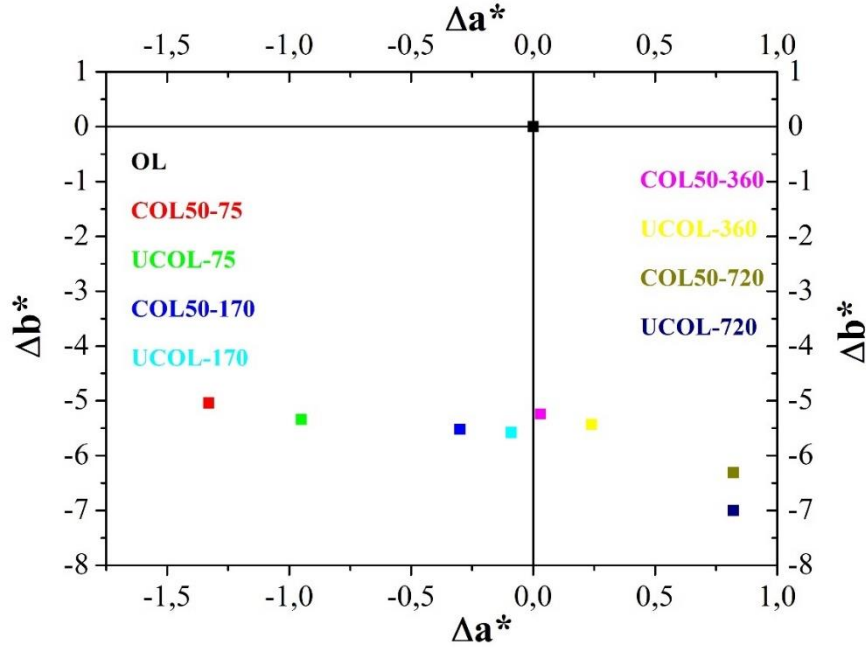
saatten sonra değişim değerleri sabitlenmeye başlamıştır. Grafik 4.50 ise 30 kez kaplanmış şişe içerisindeki sızma zeytinyağlarının Δa^* ve Δb^* değerlerindeki değişimi göstermektedir.



Grafik 4.50. 30 kez kaplanmış şişe içerisindeki sızma zeytinyağlarının Δa^* ve Δb^* değerlerindeki değişim

Grafik 4.50 incelendiğinde 30 kez kaplama yapılan cam şişeler içerisindeki sızma zeytinyağlarının Δa^* değerleri UV bozunma süresi arttıkça kırmızıdan yeşil renge doğru bir değişim söz konusu olmuştur. Kaplama yapılmamış cam içerisindeki sızma zeytinyağlarının Δa^* değerleri incelendiğinde ise yeşilden kırmızı renge doğru değişim söz konusudur. Δb^* değerleri karşılaştırıldığında kaplama yapılan ve yapılmayan cam içerisindeki yağlarda 720 saat UV bozunma sonrasında sarı renkten maviye doğru bir eğilim söz konusudur.

Grafik 4.51 ise 50 kez kaplanmış şişe içerisindeki sızma zeytinyağlarının Δa^* ve Δb^* değerlerindeki değişimi göstermektedir.



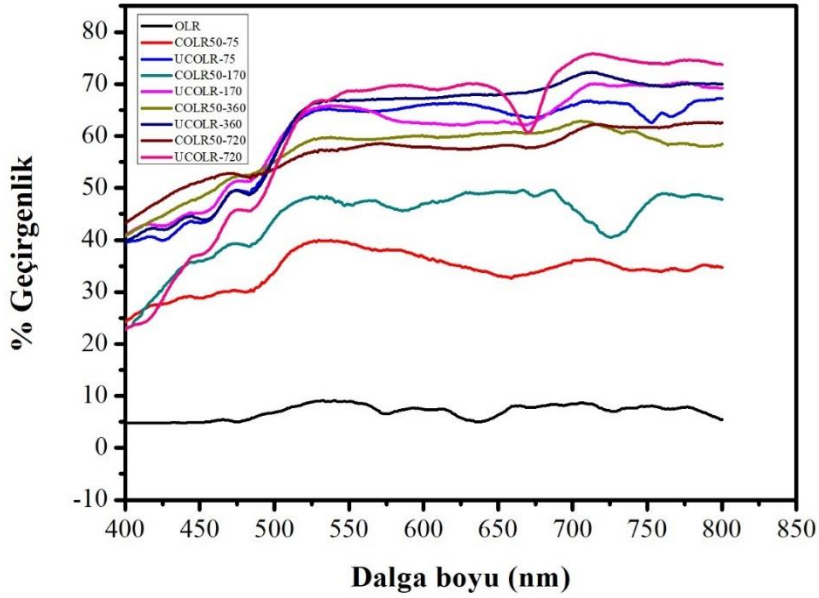
Grafik 4.51. 50 kez kaplanmış şişe içerisindeki sızma zeytinyağlarının Δa^* ve Δb^* değerlerindeki değişim

Grafik 4.51 incelendiğinde 50 kez daldırılarak kaplanan ve kaplanmayan cam şişeler içerisindeki sızma zeytinyağlarının Δa^* değerleri UV bozunma süresi arttıkça pozitif tarafa doğru eğilim göstermiştir. Yeşil renkten kırmızı renge eğilim söz konusudur. Δb^* değerlerine bakıldığında 30 kez kaplamada olduğu gibi zeytinyağı sahip olduğu sarı rengi kaybederek mavi renge doğru eğilim göstermiştir.

Şekil 4.25 ise farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının renk görsellerini içermektedir. Görsel incelendiğinde UV bozunma süresi arttıkça renklerin sarı tonundan şeffaf tona doğru gittiği gözlenmektedir. Bu durum UV görünür bölge spektroskopisi kullanılarak da doğrulanmıştır (Grafik 4.52). Belirli dalga boyu aralığında her bir numunenin % geçirgenlik değerleri grafiğe dökülmüştür. Koyu renkli numunelerde absorbanın yüksek buna karşılık geçirgenliğin ise düşük olması beklenmektedir. Grafik 4.52 incelendiğinde en yüksek geçirgenlik değerleri UCOLR-720 numunesinde görülmüştür. Rengi en açık olan numunede geçirgenlik de beklendiği üzere daha yüksek olmuştur. En düşük geçirgenlik ise UV bozunmasından önceki durumda OLR numunesinde gözlenmiştir.



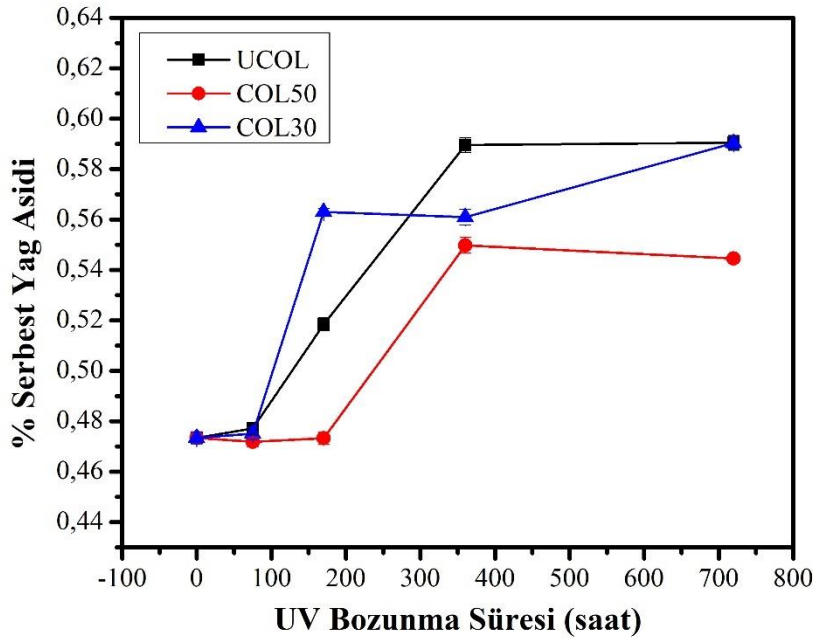
Şekil 4.25. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının renk görselleri



Grafik 4.52. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının optik geçirgenlik sonuçları

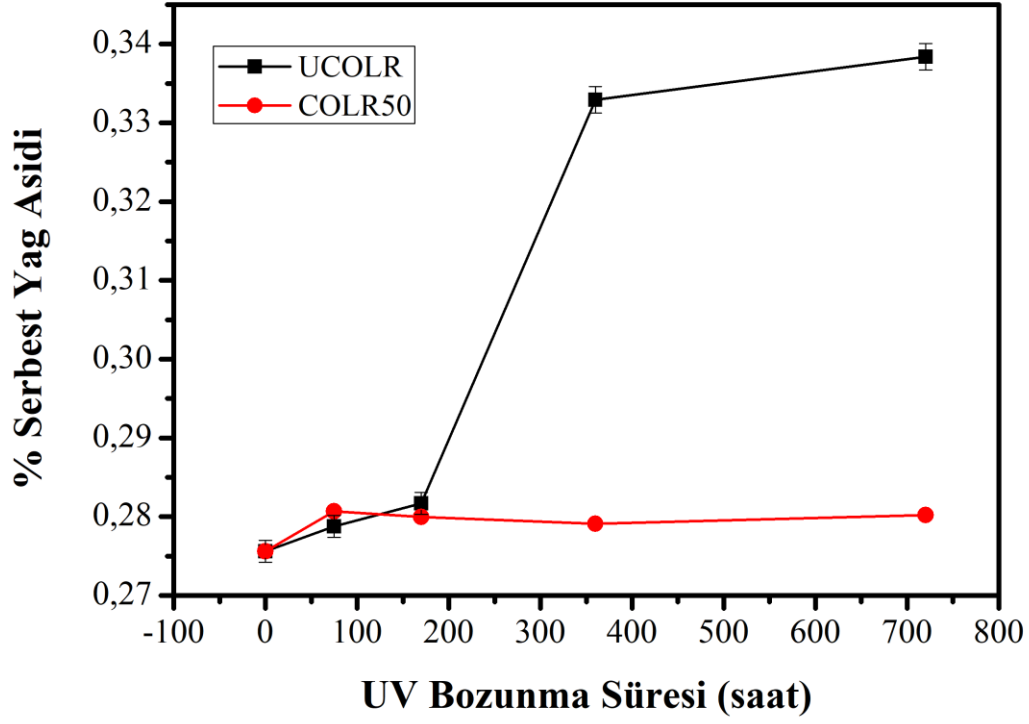
4.1.4.6. Zeytinyağı örneklerinin serbest yağ asit miktarları

Grafik 4.53 farklı UV bozunma sürelerinde BNNs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının serbest yağ asidi değerlerini göstermektedir. Farklı UV bozunma süreleri altında COL30, COL50 ve UCOL'un serbest yağ asitlik değerleri incelendiğinde 0-75 saat içinde tüm numuneler için asitlik değeri değişmeden kalmaktadır. 75 saatin sonrasında, COL50 stabil kalırken UCOL ve COL30'un serbest yağ asitliği hızla artmaktadır. Bununla birlikte, COL50'nin asitliği 170 saat sonrasında artmaya başlamaktadır ve 720 saate kadar COL30 ve UCOL ile karşılaştırıldığında daha düşük kaldığı gözlenmektedir. 720 saatlik UV ışınlamasının sonunda COL30 ve UCOL'un FFA değeri başlangıçtaki duruma göre %24,7 artarken COL50'nin değeri %15 oranında artmıştır. Bu durumda 50 kez kaplamanın 30 kez kaplamaya ve kaplanmamış cama göre sızma zeytinyağının asitlik oranını korumada daha etkili olduğu söylenebilir.



Grafik 4.53. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının serbest yağ asidi değerlerinin karşılaştırılması

Grafik 4.54 ise farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının serbest yağ asidi değerlerini göstermektedir. Riviera zeytinyağlarındaki serbest asitlik değeri sızma zeytinyağlarına göre daha düşüktür (Bıyıklı, 2009: 28). Sızma zeytinyağlarındaki serbest yağ asidi miktarları %0,6 civarlarında iken riviera yağlarda bu değer maksimum %0,33 olmuştur. İlk 170 saat UV bozunmasında UCOLR ve COLR50 numunelerinin % oleik asit miktarları hemen hemen aynıdır ve UV bozunma öncesi duruma göre pek bir artış gözlenmemiştir. 170 saatten sonra COLR50 numunesinin asitlik değerleri sabit kalırken kaplanmamış cam içerisindeki riviera zeytinyağlarının asitlik değeri 360 saate kadar artış göstererek sabitlenmiştir. 720 saat UV sonrasında UCOLR numunesinin serbest yağ asit değeri başlangıç durumuna göre %22,78 oranında artarken COLR50 numunesindeki artış ise %1,67 oranındadır.



Grafik 4.54. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının serbest yağ asidi değerlerinin karşılaştırılması

Tablo 4.8 ise ışınlama sürelerinde sürekli değişkenler için \pm standart hatalar ve aralarındaki karşılaştırmaları göstermektedir.

Tablo 4.8. Işınlama sürelerinde sürekli değişkenler için ± standart hatalar ve aralarındaki karşılaştırmalar

Özellik	0 saat		75 saat		170 saat		360 saat		720 saat		F	P
	Ortalama	Standart Hata	Ortalama	Standart Hata	Ortalama	Standart Hata	Ortalama	Standart Hata	Ortalama	Standart Hata		
Toplam fenol içeriği (mg GAE/kg yağ)	99,89 ^a	0,00	95,55 ^{a,b}	2,37	80,21 ^{b,c}	2,97	78,13 ^c	4,30	68,24 ^c	5,84	12,71	0,001
Toplam antioksidan aktivitesi (%)	98,26 ^a	0,00	71,80 ^b	0,70	35,82 ^c	6,86	32,47 ^c	3,92	28,53 ^c	3,45	62,14	<0,001
K232	2,46 ^{a,b}	0,00	2,64 ^a	0,05	2,29 ^{b,c}	0,05	2,25 ^b	0,09	2,48 ^{a,b,c}	0,01	9,06	0,002
K270	0,20 ^a	0,00	0,20 ^a	0,01	0,21 ^a	0,00	0,23 ^{a,b}	0,02	0,26 ^b	0,01	6,11	0,009
ΔE*	0,00 ^a	0,00	6,57 ^b	0,58	7,43 ^{b,c}	0,39	6,77 ^b	0,03	8,60 ^c	0,10	114,11	<0,001
Serbest Yağ Asidi (%)	0,47 ^a	0,00	0,47 ^a	0,00	0,52 ^{a,b}	0,03	0,57 ^b	0,01	0,58 ^b	0,02	11,26	0,001

Yapılan istatistiksel değerlendirme sonucunda kaplama sayıları ile karakteristik özellikler arasında belirgin bir farklılık olmadığı gözlenmiştir ($P>0,05$). UV bozunma süresi ile tüm karakteristik özellikler arasındaki farklılıkların istatistiki açıdan anlamlı olduğu tespit edilmiştir ($P<0,05$).

4.2. Tartışma

Şekil 4.1 2 boyutlu BNNSs sentezinde kullanılan mikron boyutundaki hegzagonal bor nitrüre ait farklı büyütmelerde SEM görüntülerini içermektedir. Yığın formdaki bor nitrür ile BNNSs morfolojik yapıları incelendiğinde nanotabakaların eksfoliasyon sonrasında pul pul ayrıldığı ve yığın formundan uzaklaştığı görülmektedir. Aynı zamanda bor nitrürler daha incedir. Bunun temel sebebi ise eksfoliasyon işlemi sırasında bor nitrüre ultrasonik olarak uygulanan kesme kuvvetidir (Wang vd., 2014: 643). IPA'daki h-BN dağılımının sonlandırılması sırasında, ultrasonik dalgalar, h-BN süspansiyonundan yayılır ve alternatif olarak yüksek basınçlı ve düşük basınçlı çevrimlerle sonuçlanır. Düşük basınç döngüsü gerçekleşirken, akustik veya ultrasonik dalgalar süspansiyonda küçük vakum kabarcıkları oluşturur. Daha sonra, bu kabarcıklar enerjiyi emer ve yüksek basınçlı bir döngü sırasında yoğun şekilde çöker. Bu kaviteasyon olayının etkisi, yüksek hızlı mikro h-BN'de normal ve kayma kuvvetleri oluşturacak sıvı jetleri ve şok dalgalarını yaratır. Bu durum yoğun kuvvetlerin ve kesme hareketinin etkisiyle h-BN'nin ayrılmış bor nitrür katmanları olarak pul pul dökülmesi ile sonuçlanır (Han vd., 2014: 5133).

Eksfoliasyon sonrasında elde edilen nanotabakalar bulk forma göre daha incedir ve daha az katmandan oluşmaktadır (Şekil 4.2-b). Bu durum başarılı bir eksfoliasyonu temsil etmektedir. Bor nitrür nanotabakalarda görüntünün net alınamamasının sebebi bakır plaka üzerine seyreltik bir şekilde ince bir tabaka halinde kaplanmış olmasıdır.

Şekil 4.3 farklı sonikasyon sürelerinde elde edilmiş olan nanotabakalara ait SEM görüntülerini içermektedir. Sonikasyonun, çözeltideki malzemeleri çalkalamak için belirli dalga boyuna sahip ses dalgası kullanan bir tür titreşim işlemi olduğu bilinmektedir. Tipik bir sonikasyon muamelesinde parçalanma etkisi, ultrason kaviteasyon işlemiyle yaratılan mikro kabarcıkların patlamasına dayanır. Süper-sonik hızda çöken bu kabarcıklar mekanik strese neden olan kesme viskoz kuvvetleri nedeniyle tabakaları kırarlar (Henrich vd., 2007: 1932).

Kullanılan hBN'nin boyutları belirli sonikasyon sıklığı için h-BN'nin dökülmesinde önemli bir etkiye sahip olabilmektedir. h-BN'nin boyutu ses dalga boyuna daha yakın olduğunda (bu durumda rezonans titreşimi olabilir) daha yüksek eksfoliasyon verimi sağlanabilmektedir (Cao vd., 2014: 165). Bu varyasyon temel olarak ultrasonik kaviteasyon etkisiyle ilişkilidir. Genel olarak sıvıdaki akustik kaviteasyonun iki tip olduğu bilinmektedir. Kararlı kaviteasyon tipik olarak düşük akustik alanlarda üretilmektedir, kabarcıklar uzun bir büyüme döngüsüne sahiptir ve denge konumunda çoklu salınımlar göstermektedirler. Kabarcıkların rezonans frekansı, ses dalgalarınınkine karşılık geldiğinde, akustik alanın maksimum enerji eşleşmesi gerçekleşecektir ve açık bir kaviteasyona eşlik eden baloncuklar

üretilecektir. Kararlı kavitasyonun aksine, ultrasonik güç daha da arttığında atalet kavitasyonu meydana gelir, aşırı yüksek akışkan ivmesi ve geniş bant gürültüsü üreterek kabarcıklar salınır ve sonuçta birkaç ses dalgası döngüsünde düzensiz bir şekilde çöker. Sabit kavitasyona karşılık gelen düşük ultrasonik güçte ve düşük ultrasonik sürelerde cihazdaki vuruntu, kovalent olarak bağlanmış B-N'yi yok etmek için daha az yeteneğe sahipken ultrasonikasyon süresi ve gücü arttıkça vurma profili, tabakalar arasındaki Van der Waals kuvvetlerinin kolayca üstesinden gelebilmektedir (Qiao vd., 2014: 50981).

Cai ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada sonikasyon süresinin artmasıyla daha ince grafen nanotabakaları elde ettiklerini belirtmişlerdir (Cai vd., 2018: 241).

Durge ve arkadaşları da sonikasyon süresi arttıkça grafen nanotabakalarının daha ince olduğunu ve birkaç katmandan oluştuğunu gözlemlemişlerdir (Durge vd., 2014: 1457).

Bir diğer çalışmada farklı 2 boyutlu malzemelerin farklı sürelerde eksfoliye edilmesiyle elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. 0-100 saatlik sonikasyon süreleri farklı 2 boyutlu malzemeler için çalışılmıştır. Kullanılan malzemelerde sonikasyon süresi arttıkça nanotabakaların sayısının azaldığı gözlenmiştir. Yine sonikasyon süresi arttırıldığında tabaka formundaki malzemenin daha çok olduğu gözlenmiştir. Düşük sonikasyon sürelerinde malzemelerin daha çok yığın formda kaldığı tespit edilmiştir (Liscio vd., 2017: 025017).

Literatür sonuçları sonikasyon süresi arttıkça 2 boyutlu malzemelerin daha verimli eksfoliye olduğunu göstermektedir. Bu durum 6 saatlik sonikasyon sonucunda bor nitrürün diğer sonikasyon sürelerine göre daha iyi eksfoliye olduğunu SEM analizi, verimlilik analizi ve literatür çalışmaları ile doğrulamaktadır.

Şekil 4.4 yüksek çözünürlüklü (HR) TEM görüntülerini ve BNNS'lerin EDX analizini göstermektedir. TEM görüntüleri incelendiğinde ince BNNS'ler şekli nedeniyle elektron ışınının altında saydam olarak görünmektedir (Zhi vd., 2009: 2889). BNNSs'lerin morfolojik görüntüsü karbon nanotabakalara benzemektedir. Yapılan çalışmalarda bükülme ve kaymanın, iki boyutlu nano yapının kendine özgü bir özelliği olduğu sıkça bildirilmiştir (Yu vd., 2010: 414). Görüntülerde BNNSs yapısında uzunlamasına kafes saçakları görülmektedir. Bunun sebebi h-BN'nin d (002) aralığı ve yüksek kristalli bir yapıya sahip olmasıdır (Pakdel vd., 2012: 215601).

Gao ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sentezlenen BN nanotabakaların 800 ile 1000 nm arasında değişen çapları ve yaklaşık 35 nm kalınlığı olduğunu göstermişlerdir. BN nanotabakaları çok ince ve TEM altında neredeyse saydamdır. Tek bir nanotabakadan alınan seçilmiş bir alan elektron difraksiyonu (SAED) modeli, h-BN kristalinin [001] eksenini

boyunca altıgen BN nanotabaka tek kristalli doğasını ifade etmektedir (Gao vd., 2009: 15160). Bir diğer çalışmada Chatterjee ve arkadaşları BNNS'lerden aldıkları TEM görüntüsünde ince ve kalın nanotabakalara rastlamışlardır. En kalın nanotabakalar 6 tabakadan oluşmaktadır ve her bir tabaka arasındaki uzaklık yaklaşık 0,34 nm'dir. Yine TEM görüntüleri BNNS'lerin kristalimsi bir kafes yapısı sergilediğini göstermiştir (Chatterjee vd., 2011: 4414). Elde ettiğimiz BNNSs'ler tabaka sayısı ve kalınlık olarak literatürle uyumludur.

Şekil 4.5 yüzey üzerinde orta kalınlıktaki bölgelerden alınan nanotabakaların kalınlık ve bazal boyutların dağılımını göstermektedir. Kalın nanotabakaların da gözlenmesinin sebebi silikon wafer üzerine tek bir katman kaplama yapılmasından dolayı aglomerasyon sonucu üst üste binen nanotabakalar oluşmasıdır. 2 nm'lik bir kalınlık yaklaşık 5 katmanı ifade etmektedir (Wang vd., 2011: 11371). Bu sebeple Şekil 4.5'te nanotabakaların 7-15 katman arasında olduğu söylenebilir. Şekil 4.6 ise yüzey üzerinde görünen daha ince kısımlardan alınan nanotabakaların kalınlık ve bazal boyut dağılımını vermektedir. Literatür incelendiğinde yapılan çalışmalar genel olarak bor nitrür nanotabakaların kalınlıklarının 2-5 nm arasında değiştiğini göstermektedir (Zhang vd., 2017: 182; Morishita vd., 2015: 12068). Şekil 4.5'te nanotabakaların bazal boyutu ise 150-450 nm arasında değişmektedir.

Yuan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada düşük sıcaklıkta termal genleşme destekli ultrasonik pul pul dökülme yöntemiyle ürettikleri bor nitrür nanotabakaların kalınlıklarının AFM analizi sonucunda maksimum yaklaşık 2 nm olduğunu göstermişlerdir. Her bir sheet ise yaklaşık 2-12 arasında katman içermektedir. Bazal boyutları ise 0,5-3,5 μ arasında değişmektedir (Yuan vd., 2017: 6359).

Xiao da 2016 yılında yapmış olduğu tez çalışmasında AFM ve TEM analizi ile bor nitrür nanotabakaların kalınlıklarının 5-30 nm arasında olduğunu gözlemiştir (Xiao, 2016: 8).

Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11 incelendiğinde kaplama sayısı arttıkça yüzeyde tutunan nanotabaka miktarı artış göstermiştir. 50 kez daldırılarak hazırlanan BNNSs ince filmlerinde ise nanotabakaların daha homojen olarak tutunduğu ve kalınlıklarının ise 0-20 nm arasında değiştiği gözlenmiştir. Yüzey 50 kez çözeltiye daldırılıp çıkartıldığı için her daldırışta yüzeyin farklı noktalarında temas gerçekleşmiştir. Daldırma-kaplama işlemi sırasında, homojen bir ince film, çözücü buharlaştırma işlemi sırasında parçacık ağırlığı, kaldırma kuvveti ve kılcal kuvvet arasındaki denge yoluyla elde edilebilir. Farklı kalınlık ve pürüzlülüğe neden olan farklı nano parçacık boyutları farklı parçacık ağırlığı ve kılcal kuvvetten kaynaklanan farklı denge kuvvetine sebep olmaktadır (Wu vd., 2017: 390). Samat ve Saad 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada farklı daldırma sayılarının TiO₂ ince filmlerinin kalınlıklarına ve yüzey pürüzlülüğüne etkisini incelemişlerdir. 5, 10, 15 ve 20 kez daldırarak

kapladıkları ince filmlerin AFM görüntülerinde daldırma sayısı arttıkça film kalınlığının arttığını ve buna bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünün de arttığını belirlemişlerdir. Daldırma sayısı arttıkça daha homojen bir film görüntüsü elde edilmiştir (Samat ve Saad, 2016: 1). Wu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada ise TiO_2 ince filmleri daldırarak kaplama metodu ile üretilmiştir ve AFM sonuçları farklı nano parçacık boyutlarıyla üretilmiş ince filmler için verilmiştir. Daha büyük TiO_2 nano parçacıkları çözelti içinde düşük dağılıma sahip olduğundan daha fazla topaklanmıştır ve buna bağlı olarak ince film pürüzlülüğü artmıştır (Wu vd., 2017: 390).

Tablo 4.1’de farklı sonikasyon sürelerinde elde edilen nanotabakalara ait absorban değerleri ve konsantrasyon miktarları verilmiştir. Çözücüdeki nano parçacıkların soyulması, çözücü ve nano partiküller arasındaki güçlü etkileşime bağlı olarak meydana gelmektedir; bu, pul pul dökülme için enerjinin az olduğu anlamına gelir. Çözücü içindeki bor nitrür pullarının sonikasyonu sırasında, başlangıçta büyük pullar daha küçük pullara ayrılır ve süre arttıkça daha fazla miktarda enerji verilmesiyle az miktarda katman veya yüksek konsantrasyonlu tek tabaka halinde nanotabakalar elde edilir (Durge vd., 2014: 1457).

En yüksek verim %6,78 olarak 6 saat sonikasyon süresi ve 6000 rpm santrifüj hızı sonucunda elde edilmiştir (Tablo 4.1). Santrifüj hızının düşürülmesi ile daha çok nano parçacık oluşacağından verim arttırılabilir. Fakat tek katman olarak nanotabaka eldesinde yüksek santrifüj hızlarına çıkılması gerekmektedir (Li vd., 2013: 2200). Düşük hızlarda daha büyük parçacıkların çökmesi tamamlanmayacağı için bu genelde istenmeyen bir durumdur. Ortiz ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada yaklaşık 1 g hekzagonal bor nitrür kullanarak maksimum 0,165 g BNNSs elde etmişlerdir. Farklı koşullardaki (h-BN’nin katmanlı yapısı içinde iyonları birleştirmek için ağırlıkça %1 KCl kullanıldığında) denemelerde en başarılı verim sonucu %16,3 olarak belirlenmiştir. En düşük eksfoliasyon verimi ise %12,3 olarak tespit edilmiştir (Ortiz vd., 2018: 716). Bir başka çalışmada ise Zhi ve arkadaşları, 10 saat boyunca 40 mL N, N-dimetilformamid (DMF) içinde 1 g h-BN’yi eksfoliye etmiş ve izole edilmiş 0,5-1,0 mg BNNSs, sadece 0,01-0,03 mg/mL konsantrasyonlarında elde edilebilmiştir. Bu nedenle, BNNSs’yi pul pul ayırmak için güçlü bir çözücü bulmak özellikle önemlidir (Zhi vd., 2009: 2889). Ding ve arkadaşları ise yaptıkları çalışmada 10 katmandan daha az kalınlıkta ve (0,5-2,3 nm) yüksek verimde bor nitrür nanotabakalarını sentezlemişlerdir. Üretilen BNNS’ler, son derece yüksek bir üretim verimine (~%98) sahiptir ve yeniden istiflenme riski olmadan aylarca konsantre bir bulamaç formunda 35 mg/mL konsantrasyonuyla depolanarak olağanüstü uyumluluk sergilemiştir. Burada eksfoliasyon işleminden önce verimliliği arttırabilmek adına bilyalı öğütme tekniği kullanılmıştır (Ding

vd., 2018: 045015). Zhang ve arkadaşları ise bor nitrürü monoetanolamin çözücüsü içerisinde eksfoliasyon yöntemi ile dağıtmışlardır. Sonuçlar, MEA çözeltisinin, BNNS'leri halihazırda bilinen çözücülerden daha verimli bir şekilde dağıtabildiğini ve su içerisinde dağılma verimi %30 iken MEA çözeltisinde ultrasonik pul pul dökülme veriminin %42'ye kadar çıktığını ifade etmişlerdir (Zhang vd., 2017: 596).

Yapılan farklı çalışmalarda farklı BNNSs üretim verimine rastlamak mümkündür. Bu verimi etkileyen başlıca faktörler ultrasonikasyon gücü, ultrasonikasyon süresi, çözücü türü ve santrifüj hızıdır. Bu zamana kadar farklı kombinasyonlarla %30'lara kadar verim elde edilebilmiştir. Fakat toksik olmayan çözücüler kullanarak (su, etanol, propanol, bütanol vb.) yüksek verimler elde edilememiştir. Çalışmamızda ultrasonik banyo türünde bir sonikatör kullanıldığından gücünün artırılması nanotabaka eldesini olumlu yönde etkileyecektir. Çözücü olarak kullanılan propanol yerine DMF veya amin grupları içeren çözücüler tercih edilirse verim yükseltilebilir. Fakat elde edilen kaplama gıda ürünlerinde test edileceğinden toksik olmayan çözücünün kullanılması yönüne gidilmiştir.

Bor nitrür tabakalarının ayrılması yani eksfoliasyon verimi santrifüjleme hızının artırılmasıyla iyileştirilebilmektedir (Li vd., 2014: 1457). Sentez düşük hızda yapıldığından, Şekil 4.13-b'de nanotabakalar istiflenmiş bir şekilde görülmektedir. Şekil 4.13- a, b, cam yüzeylerin piranha çözeltisinde 10 dakika boyunca bekletilmesiyle elde edilen kaplamaların farklı büyütme oranlarındaki görüntülerini göstermektedir. Şekil 4.13-c, d ise cam yüzeylerin piranha çözeltisinde 20 dakika bekletilmesiyle elde edilen kaplamaların görüntülerini içermektedir. Asitle temas süresi arttıkça, tutunan yüzey alanı artmıştır. Kaplanan malzeme yüzeyde istiflenmiştir. Yüzeyin pürüzlülüğü ve dolayısıyla yüzey alanı artmış, cam yüzeyi daha aktif hale gelmiştir. Piranha çözeltisinde cam yüzeylerin 30 dakika bekletilmesi, van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu alanı arttırmıştır ve bor nitrür parçacıklarının yüzey alanını genişletmiştir. Chitvoranund ve arkadaşlarının 2013 yılında yaptıkları çalışmada cam yüzeylerin asitle 60, 90 ve 120 s gibi farklı zaman aralıklarında aşınması durumunda, 120 s sonundaki gözeneklerin yüzeyde diğer sürelerle göre daha büyük gözeneklere sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Aşındırmadan önceki yüzey pürüzsüzdür ve asit muamelesinden sonra aşınmış ve gözenekli yüzeyler elde edilmiştir (Chitvoranund vd., 2013: 62). Şekil 4.14 silan ve piranha çözeltisi ile modifiye edilmiş cam yüzeylerinin SEM görüntülerini göstermektedir. Silan gruplarının eklenmesi, piranha ile yapılan kaplamalara göre malzeme ile yüzey arasındaki yapışmayı geliştirmiştir, bu da daha fazla malzemenin yüzeye yapışmasını sağlamıştır. Silan grupları, bilindiği gibi cam yüzeyler üzerinde çok aktif bir yapıya sahiptir. Aynı zamanda organik ve inorganik maddeler arasında bağlayıcı bir madde olarak işlev

görür. Silanol grupları (Si^-OH) silan yapısında su ile alkoksi gruplarının temasından sonra hidroliz durumunda meydana gelir. Bu silanol grupları, bitişik silan molekülleri arasında çapraz bağlı bir silan tabakası oluşturmak üzere yoğunlaştırma adımıyla hidrosil grupları ile reaksiyona girerler. Bu reaksiyonların bir sonucu olarak, camın yüzeyi aktive edilir ve kaplama malzemesi yüzey tarafından iyileştirilir (Dvir ve Gottlieb, 2007: 1). SEM görüntüleri incelendiğinde silan miktarı arttıkça ince film oluşumu tamamlanmaya başlamıştır.

Cecchin ve arkadaşları tarafından 2016 yılında yapılan bir çalışmada, silan gruplarının yüzey işlemlerinde kullanılan cam elyafları üzerine kaplanmasıyla benzer SEM görüntüleri elde edilmiştir. Kullandıkları asit, HF, cam elyaflarının yüzeyindeki enerjisi artırarak, yüzeyin ıslanma özelliklerini arttırmıştır (Cecchin vd., 2016: 228).

Yüzey iyileştirmesi ile ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde Nguyen ve arkadaşları çalışmalarında farklı metotlarla cam yüzeylerini iyileştirmişlerdir. Bunlar izopropil alkol ile yüzeylerin yıkanması, piranha çözeltisi ile 30 dakika boyunca yüzeylerin aşındırılması, oksijen plazma ile yüzeylerin iyileştirilmesi ve piranha ile yıkandıktan sonra amonyak plazması uygulanmasıdır. Yaptıkları çalışmada en iyi iletkenliği piranha ile 30 dakika muamele edilen yüzeylerden elde etmişlerdir. Grafen oksitler piranha ile aşındırılan yüzeye iyi bir tutunma göstermişlerdir (Nguyen vd., 2016: 231). Bu sebeple çalışmamızda cam yüzeyleri yüzey iyileştirmesi için piranha çözeltisi içerisinde farklı sürelerde bekletilmiştir. Fakat SEM görüntüleri dikkate alındığında kaplama malzemesinin yüzeye teması artmıştır ancak cam yüzeyini de aşındırdığından dolayı tercih edilmemiştir.

Bir başka çalışmada ise yüzey PVA ile modifiye edilmiştir. PVA'daki bol hidrosil grupları, LDH kristalitlerinin yüzeyi üzerindeki hidrosil grupları ile hidrojen bağları oluşturmuştur ve böylece kaplama malzemesinin tutunması kolaylaştırılmıştır (Guo vd., 2009: 6836). Silan gruplarının yüzey iyileştirmesi için kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur.

Pacaphol ve Aht-Ong'un yaptıkları çalışmada nano selüloz film, cam ve alüminyum yüzeylerde silan modifikasyonu ile iyi bir film oluşumu ve mükemmel yapışma göstermiştir. Amino silan ile modifiye edilmiş nano selüloz, epoksi ve metakriloksi silanlardan daha yüksek yapışma performansları sergilemiştir ve daha yüksek amino silan oranları daha yüksek performansa sahip olma eğilimi göstermiştir. Silan modifikasyonu aynı zamanda kaplanan yüzeylerin mekanik özelliklerini de iyileştirmiştir (Pacaphol ve Aht-Ong, 2017: 70).

Grafik 4.4'te %30 silan ile hazırlanan çözelti ile kaplanmış filmlerin spektrumunda $911,57 \text{ cm}^{-1}$ 'deki gerilme köprülü olmayan kırık Si-O bağlarını ifade etmektedir. Bu gerilmenin, silan grubunun piranha çözeltisiyle yıkanmasından kaynaklanan hidrosil

grupları ile reaksiyona girerek yüzeyde Si-O kovalent bağının oluşması nedeniyle olduğu düşünülmektedir (Muanpho vd., 2006: 1).

5 ve 10 kez daldırılarak elde edilmiş ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.16 ve 4.17’de verilmiştir. Daldırılan çözelti nanotabaka formunda ve oldukça ince olduğundan daha viskoz bir çözeltiye göre tutunma azdır. Samat ve Saad’ın yapmış oldukları çalışmada jel kıvamında bir TiO₂ çözeltisi ile farklı daldırma sayılarında kaplama yapılmıştır. SEM ve AFM görüntüleri incelendiğinde daldırma sayısı arttıkça homojen kaplamalar elde edilmiştir ve ince film kalınlığı artmıştır (Samat ve Saad, 2016: 1). 30 kez daldırmada PVB ve BNNSs etkileşimi çok daha net bir şekilde gözlenmektedir (Şekil 4.23).

Katyal ve Kumar’ın 2014 yılında yaptıkları çalışmada polivinil alkol (PVA)-kitosan ve bor nitrür hibrit kompozit yapısı incelenmiştir. Kompozit yapısının SEM görüntüleri incelendiğinde bor nitrürün PVA ile etkileşimi PVB ile etkileşimine oldukça benzerdir. Polimer ve BN arasında kompakt bir yapı meydana gelmiştir. Bor nitrür hekzagonal yapıları polimer içerisinde dağılım göstermiştir (Katyal ve Kumar, 2014: 29).

50 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.20’de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde yapıda hem PVB ile etkileşime girmiş kısımlar hem de etkileşime girmemiş bor nitrür nanotabakaları görünmektedir. Bu durumda PVB’nin ısı işlem sonucunda yapıdan tamamen uzaklaştırılmadığı değerlendirilmiştir. Bu görüntüler piranha çözeltisi ve silan gurubu kullanılarak yapılan yüzey iyileştirmeleri sonucundaki görüntülerle karşılaştırıldığında nanotabakaların cam yüzey üzerindeki aktivitelerinde PVB’nin daha başarılı olduğunu söylemek mümkündür. Literatürde yapılan çalışmalar da bu sonucu doğrular niteliktedir. PVB, özellikle gözlükler için kuvvetli bağlanma, optik netlik, çeşitli yüzeylere yapışma, tokluk ve esneklik gerektiren uygulamalar için kullanılan bir reçine olarak bilinmektedir. Geçmişte, PVB, yansıma önleyici kaplama üretmek için kullanılmıştır.

Ahmad ve arkadaşları yaptıkları çalışmada cam yüzeyini PVB ile kaplayarak güçlendirmişlerdir. Ayrıca, film geçirgenliğini değiştirmeden hidrofobiklikte, pürüzlülük özelliklerinde bir artış sağlamak için cama PVB katmanı uygulamışlardır (Ahmad vd., 2017: 1).

Aguilar ve arkadaşları ise camın mekanik ve optik özelliklerini geliştirmek için camı PVB ile kaplamışlardır (Aguilar vd., 2012: 1725). Benzer şekilde çalışmalar kapsamında PVB’nin bir kısmının yüzey üzerinde kalması camın mekanik ve optik özelliklerinin iyileşmesine yardımcı olmuştur. Bu durum hem SEM görüntüleri hem de mekanik analiz sonuçlarıyla desteklenmiştir.

50 kez daldırılarak elde edilmiş BNNSs ince filmlerinin farklı sürelerde UV bozunmasından sonraki SEM görüntüleri Şekil 4.21’de verilmiştir.

UV radyasyonu yapıda bozulmaya ve yüzey değişikliklerine neden olur. Bu kristalitler etrafındaki düzensiz bölgelerin oluşumundan sonra, filmin yüzey morfolojisindeki değişiklik, artan parçacık büyüklüğü ve daha uzun UV-ışınlama süreleri ile açıklanabilir (Ghamsari vd. 2017: 207).

Liau’nun (2008) çalışmasında PVB’yi TiO_2 /PVB kompozit yapısından uzaklaştırmak için farklı UV bozunma süreleri uygulanmıştır. Çalışma sonucunda UV bozunma süresi arttıkça polivinil bütiral büyük ölçüde parçalanmıştır ve kompozit yapıdan uzaklaşmıştır. 24 saat sonra, yapı tamamen kompozitten ayrılarak yapı içinde sadece TiO_2 bırakılmıştır (Liau vd., 2008: 2273). Bu durum PVB’nin termogravimetrik analiz (TGA) yorumları ile de açıklanabilir. Literatürde PVB’nin sıcaklığa bağlı bozunma grafikleri incelendiğinde PVB’nin termal bozunması $45^\circ C$ ’de başlamaktadır. PVB bozunduğunda, $200^\circ C$ ’ye kadar sadece %2’sini kaybetmektedir ancak bozunma özellikle sıcaklık arttığında hızlanmaktadır. Bu durum plastikleştirilmiş buharlaşma ile adlandırılmaktadır. Bozunma işlemi, sıcaklık $280^\circ C$ ’ye ulaşana kadar neredeyse benzerdir. PVB bozulması ve plastikleştirici buharlaşması kütle için yaklaşık %20’si kaybedildiğinde durmaktadır. PVB için ikinci bozunma aşaması $303-460^\circ C$ arasında kaydedilmiştir ve malzeme kütlelerinin %67’sini kaybetmiştir. PVB’nin yapısının tamamen bozunduğu ve kütlece büyük oranda azaldığı sıcaklık bu aralıktadır. İnce film üretiminde ısı işlem $400^\circ C$ ’de yapıldığından çoğu kısmının yapıdan uzaklaştığını söylemek mümkündür (Tupý vd., 2015: 617). Uzaklaşmayan kısım ise BNNSs’leri ile etkileşim halinde SEM görüntülerinde görünmektedir. Yine UV bozunma süresi arttırıldığında ortamdaki sıcaklık artışından kaynaklı PVB’nin yapısında kütle kaybına bağlı olarak bazı değişimler ortaya çıkmıştır. BNNSs’ler ise sıcaklık artışından ve UV bozunmasından etkilenmemiştir ve karakteristik yapılarını korumuşlardır.

Bulk formdaki bor nitrür tozu ile BNNSs’lerin raman spektrumu karşılaştırıldığında E2g titreşim moduna ait gerilme nanotabakalarda 1372 cm^{-1} ’e kaymıştır (Grafik 4.6). Bunun sebebi bor nitrürün parçacık boyutunda meydana gelen azalma ve yapının tabaka olarak ayrılmasıdır. Katman sayısı arttıkça E2g bandı sağa doğru kaymaktadır. Kademeli olarak artan tabakalara sahip olan h-BN, ışınlama lazerinden daha fazla ışık emmektedir ve böylece Raman pikinin şiddetini hafifçe azaltmaktadır (Guo vd., 2017: 1). Bu duruma örnek bir literatür çalışmasında verilmiştir. Thripuranthaka ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada bulk h-BN tozu, tek katmanlı nanotabaka ve birkaç katmandan oluşan nanotabakaların Raman spektrumları karşılaştırılmıştır. Spektrumlar incelendiğinde h-BN’nin

Raman piki 1359,32 cm^{-1} 'de, tek katmanlı nanotabakanın piki 1361,14 cm^{-1} 'de ve birden fazla katmandan oluşan nanotabakanın Raman piki ise 1366,48 cm^{-1} 'de görülmüştür. Sonuçlar incelendiğinde bulk formdan çok katmanlı nanotabaka formuna geçişte Raman pikleri spektrumda sağa doğru kayma göstermiştir (Thripuranthaka vd., 2014: 035038).

E2g titreşiminin Raman yoğunluğundaki bu azalma çözücü içindeki pul pul dökülme nedeniyle katmanlar arasındaki zayıf etkileşime bağlanabilir. Kısmen pul pul dökülmüş BNNS'lerin sonikasyon sırasında uyarılmasıyla yoğunluğundaki değişim ve bozukluğun veya kusurların muhtemel artışından dolayı bozulmamış h-BN'ye kıyasla pikin şiddeti de azalma göstermiştir (Gorbachev vd., 2011: 465). (002) tepe noktasının hafifçe sağa kayması pul pul dökülme sonrası tabaka boşluklarının artması ile de ilişkilidir (Lin vd., 2012: 1110).

Raman spektroskopisi, grafen bazlı malzemelerin kafes titreşim modlarının karakterizasyonu için yaygın olarak kullanılmaktadır. Farklı tepeler arasındaki kayma, genişlik ve oran ışığında, Raman sonuçları grafen bazlı malzemelerin kalitesini, katmanlarını ve kusur yoğunluğunu gösterebilir. h-BN'nin tipik E2g bandı, 1365 cm^{-1} civarındadır; bu, enine fononlar için 1055 cm^{-1} ve boyuna kübik BN için 1305 cm^{-1} 'dir (Lin ve Connell, 2012: 6908). Raman yoğunluğundaki değişim lazer spotunun ışınlanması altındaki daha az kontrol edilebilir numune miktarı nedeniyle katman sayısını doğru şekilde yansıtmayabileceği iddia edebilir. Fakat yine de rasyonel pul pul dökülmüş BNNSs, katmanlar arasında daha fazla alan oluşması nedeniyle h-BN dökme malzemelerinden daha az kütle yoğunluğuna sahiptir. Ayrıca, BNNS'lerin pul pul dökülmesinden sonra, artan kusurlar ve kenar etkisi de E2g bandının değişmesinin nedenleri olarak düşünülebilir (Song vd., 2010: 3209).

Grafik 4.7 h-BN'e ait IR spektrumunu içermektedir. Spektrum bor nitrürün diğer kristal formları ile ilgili olan safsızlıkları içermemektedir. Bu teknik, h-BN fazını karakterize etmek için önemlidir, çünkü altıgen h-BN faz örneklerinin sp^2 bağlarını ve kübik c-BN fazının sp^3 bağlarını ayırt etmek mümkündür (Ansaloni, 2013: 22). Hao ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmaya göre sp^2 tipi bağlar (h-BN), çalışmanın sentez koşullarında termodinamik olarak kararlıdır, oysa c-BN'ye özgü sp^3 bağlarının oluşumu için, oluşuma yönelik kinetik bir bariyer vardır (Hao vd., 2002: 124). Altıgen bir yapıda, B-N bağları kuvvetli bir şekilde kovalenttir (sp^2) ve tabakalar arası etkileşimler zayıftır (van der Waals tipi) (Wang vd., 2003: 2688). Bu sebeple hegzagonal bor nitrürün IR spektrumunda meydana gelen gerilmeler sp^2 bağlarını ifade eden gerilmelerdir ve kübik fazın gerilmelerine rastlanmamıştır.

Grafik 4.8 ise sıvı eksfoliasyon yöntemi ile üretilmiş BNNSs daldırma çözeltilisine ait IR spektrumunu göstermektedir. Grafik 4.8'de 949,55 cm^{-1} 'deki gerilme C-C titreşiminden

kaynaklanmaktadır ve oldukça şiddetli bir gerilme olarak ortaya çıkmıştır. Karbon-karbon titreşim tepeleri tipik olarak bu yoğunlukta değildir. Bununla birlikte, karbon atomlarına bağlı oksijen, bu bağları polarize eder, titreşim sırasındaki mesafeye göre dipol momentindeki değişimi artırır ve pik yoğunluğunda bir artışa neden olur. Bu gerilmenin bu kadar kuvvetli görünmesinin sebebi budur (Smith, 2017: 19).

Grafik 4.10 ise farklı daldırma hızında yapılan BNNSs kaplamalara ait IR spektrumlarını göstermektedir. Sol-jel çözeltilerinin daldırma işlemi sırasında, çekme hızlarına bağlı olan iki karşıt film oluşturma rejimi mevcuttur. Düşük çekme hızlarında (yani kılcallık rejimi), film kalınlığı, buharlaşmanın indüklediği akışla yönetilir (kapilerite, substratın üzerine yerleştirilenleri doldurmak için artar) çünkü çözücü üst kısımlarda sürekli olarak buharlaşmaktadır; tersine, yüksek çekme hızlarında (yani, boşaltma rejimi), film kalınlığı esas olarak viskoz sürükleme akışına bağlıdır. Ara hızlarda ise her iki fenomen çakışır ve film kalınlığının en aza indirildiği kritik bir hız vardır (Hwang vd., 2014: 15551). Bu kritik hızın belirlenmesi amacıyla ince film oluşumunda farklı daldırma hızları denenmiştir.

Literatürde daldırma hızı ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde daldırma hızı arttıkça elde edilen filmin kalınlığının arttığını söylemek mümkündür. Hwang ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada 0,5-3 mm/s aralığında daldırma hızları ile ince film oluşturulmuştur. Daldırma hızı 0,02 mm/s'ye düştüğünde film kalınlığının arttığını belirtmişlerdir (Hwang vd., 2014: 15550).

Mori ve arkadaşları da yaptıkları çalışmada polimer çözeltileri için daldırma hızının film kalınlığına etkisini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada artan daldırma hızıyla film kalınlığı artmıştır (Mori vd., 2003: 21). Şekil 4.31 incelendiğinde en düşük hızda yapılan kaplamada bor nitrürün karakteristik gerilmesinin görünmemesinin sebebinin film kalınlığı ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

Grafik 4.11 ise 50 kez daldırılarak kaplanan BNNSs ince filmlerin farklı sürelerde UV bozunmasından sonra elde edilen BNNSs ince filmlerin IR spektrumlarını göstermektedir. Farklı UV bozunma sürelerindeki IR spektrumları incelendiğinde tüm kaplamalarda karakteristik bor nitrür gerilmesine ve camdan gelen gerilmelere rastlanmıştır. Bu durum UV ışınması altında bor nitrür nanotabakalarının yapısını koruduğunu göstermektedir. Hekzagonal bor nitrürün her tabakasının içinde bor ve azot atomları güçlü kovalent bağlarla bağlı olduğundan bütün UV ışınma süreleri sonrasında bor nitrürün karakteristik gerilmesine rastlanmıştır.

Bulk formdaki bor nitür, elektronik cihazlarda bir dielektrik bariyer olarak kullanılmasını sağlayan 6,08 eV bant boşluk değerine sahiptir. Bor nitür yapısında katman sayısı arttıkça, bant aralığı azalmaya başlar. Tek katmanlı bir nanotabaka durumunda, bant kenarlarından sadece yüzeydeki kararlı çift durumlar sorumludur, çünkü böyle bir durumda BN yüzeyleri arasında tabaka etkileşimi yoktur. Yalıtılmış yüzeydeki çiftler için gerekli enerji seviyesi arayüzden daha düşük olduğundan, yüzeydeki yalıtılmış çiftler ara tabakadakilerden daha kararlıdır. Bulk bor nitürde, sistem B-N etkileşimlerinden enerji kazanmaya çalışır, bu da daha uzun bir B-N mesafesi ve büyük bir bant boşluğu ile sonuçlanır (Zhou ve Umezawa, 2015: 17816). BNNSs kaplamalar cam üzerine yapıldığından ve cam UV bölgesinin belli bir kısmını kendi başına absorbe ettiğinden yapılan kaplamanın etkisi net görülemediği (Grafik 4.12). Bu amaçla kaplama yapılan BNNSs süspansiyonunun da UV geçirgenlik spektrumu alınarak eV değeri hesaplanmıştır. Eğrinin lineer kısmının x-eksenine ekstrapolasyonu, 4,8 eV'lik bir bant boşluk değeri vermiştir ve bu, bulk bor nitürün bant boşluğundan önemli ölçüde daha düşüktür ve UV-A bölgesinde cam ile geçirgenlik değerleri karşılaştırıldığında BNNSs süspansiyonunun geçirgenlik değeri %30'larda iken camın geçirgenlik değeri %76'dır. Bu koruyucu özellik geçirgenlik sonuçlarında cam üzerinde kaplama olarak net görülmesi de ayrı ayrı değerlendirildiğinde cam önemli ölçüde UV koruyucu özellik kazandırıldığı tespit edilmiştir.

Grafik 4.13, farklı daldırma sayılarında ince filmlerin geçirgenliğinin yanı sıra, UV bozunmasından önce PVB kaplı cam yüzeyin ve kaplanmamış cam yüzeyin geçirgenlik sonuçlarını içermektedir. Daldırma sayısı arttıkça daha koyu bir film elde edilir, böylece geçirgenlik azalır. Pereira da Silva ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, çinko oksit: alüminyum ince filmler farklı kalınlıklarda cam yüzey üzerine kaplanmıştır ve görünür kalınlıktaki optik saydamlığın kaplama kalınlığı arttıkça önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir. Kızılötesi bölgedeki optik geçirgenlikteki bu azalma, artan yük taşıyıcı yoğunluğundan dolayı ışık yansımadaki artışla ilişkili olduğu belirlenmiştir (Pereira da Silva vd., 2014: 1384).

Shanshool ve arkadaşları yaptıkları çalışmada UV koruyucu özellik için polimer ZnO ince film kaplama geliştirmişlerdir. ZnO'nun farklı oranları kompozit üretiminde kullanılmıştır. Kompozit içindeki ZnO oranı arttıkça ince filmlerin optik geçirgenliklerinde belirgin oranda azalma gözlenmiştir. ZnO'nun artmasıyla birlikte geçirgenlikteki bu azalmayı film yüzeyinin pürüzlü olmasıyla ilişkilendirmişlerdir (Shanshool vd., 2014: 136).

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde Ghamsari ve arkadaşları indiyum çinko oksit (IZO) ve ZnO ince filmlerinin uzun süreli UV bozunması altındaki koruyuculuğunu araştırmışlardır. Farklı derişimlerde ZnO cam yüzey üzerine daldırarak kaplanmıştır. Cam

üzerindeki derişim arttıkça camların geçirgenliği düşmüştür ve absorbans değerleri artış göstermiştir. ZnO ince filmi için absorbans değişimi 15 ile 25 saat boyunca UV işleminden sonra çok değişkenlik göstermemiştir. Bununla birlikte, ZnO ince filmlerinin geçirgenlik değişimi aynı UV işleminden sonra fark edilir özellik göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, hazırlanan IZO ince filmlerinin UV görünür bölgede şeffaf ve UV radyasyonuna karşı koruyucu olduğunu göstermiştir. Hazırlanan örneklerin UV koruma faktörü 50+ bulunmuştur (Ghamsari vd., 2017: 207). Bir diğer çalışmada Dantus ve arkadaşları kadmiyum oksit (CdO) ince filmlerine UV bozunmasının etkisini incelemişlerdir. 2 saatlik UV bozunmasından sonra CdO kaplı ince filmlerin optik geçirgenlik sonuçlarında azalma gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, UV işleminin yeniden kristalleşme süreci: örnek morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü ve kristalit büyüklüğü ve oryantasyonundaki değişiklikleri ortaya koymuştur (Dantus vd., 2011: 10301).

Zhou ve arkadaşlarının yaptığı bir diğer çalışmada kalınlığı 15 nm olan gümüş filmler (Ag) ve gümüş-altın filmler (Ag – Au) termal buharlaştırma ile Bk7 camlarına kaplanmıştır ve atmosferdeki korozyon sürecini hızlandırmak için ışık kaynağı olarak bir UV lambası kullanılmıştır. 17 saat ışınlamadan sonra, saf gümüş film yüzeyi kararmıştır ve geçirgenlikler 350 nm'den 500 nm'ye düşmüştür. Ag-Au filmi UV ışınlarından hemen hemen göz ardı edilebilir şekilde çok daha az etkilenmiştir (Zhou vd., 2016: 107803).

şekil 4.22'de belirtildiği üzere minitab regrasyon analizi 50 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı UV bozunma sürelerinde geçirgenlik değerlerindeki azalmayı tespit etmek amacıyla yapılmıştır. Önceki analiz sonuçlarında belirtildiği üzere daldırma sayısı arttıkça hem BNNSs yüzeye daha çok tutunmuştur hem de filmin homojenliği artmıştır. Düşük daldırma sayılarında filmin homojenliği sağlanamadığından ve yüzeyde tutunmamış BNNSs kısmı daha fazla olduğundan UV bozunma süresi ile geçirgenlikteki azalma arasında düzgün bir korelasyon yakalanamamıştır. Bu sebeple regrasyon analizi 50 kez daldırılarak oluşturulmuş film üzerinden uygulanmıştır. Regrasyon sonucu incelendiğinde UV bozunma süresi arttıkça camların geçirgenliğinin düşmeye devam ettiği gözlenmektedir.

Grafik 4.21'de farklı daldırma sayılarında elde edilen ince filmler ile kaplanmış cam numunelerine ait eğilme dayanımı sonuçları verilmiştir. Literatürden bilindiği gibi, eğilme dayanımı, malzemelerin yük altında deformasyona dayanma kabiliyetini ifade etmektedir (Akpınar Borazan ve Gokdai, 2018: 427). İnce filmlerde artan mukavemeti tanımlamak için farklı modeller geliştirilmiştir.

Nix modeli, kalınlık boyunca kanallaşmaya bağılı olarak ortaya çıkan dislokasyon efektlerini anlatmaktadır. Uygulanan strese yanıt olarak, soyulmanın çekme segmenti, gerilme enerjisini azaltmak için ileriye doğru hareket ederken, birikmiş bırakma segmenti daha uzun olur ve bu da daha fazla enerji harcanmasına sebep olur. Bu, dislokasyon hareketi için bir eşik stresine yol açar ve sonuç olarak, itici güç bu birikmiş bırakma segmentini azaltmak amacıyla film kalınlığının tersi ile hareket ettirmek üzere gerilmeye neden olur. Tane boyutu kalınlığa benzer olduğunda, tanecik boyutu azalan film kalınlığı ile azalır. Tane sınırlarında yığılma nedeniyle yer değiştirmeye bağılı olarak da meydana gelen bu dislokasyon Hall-Petch etkisi ile güçlendirilmektedir. Bu, film kalınlığının/tane büyüklüğünün azalmasıyla mukavemetin arttığını göstermektedir (Teixeira vd., 2007: 459). Grafik 4.24'te daldırma hızı arttığı zaman ince film kalınlığı azaldığından elastiklik değerinin artış göstermesi olağan bir durumdur (Noriyasu vd., 2003: 21).

Grafik 4.25'te farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez daldırılan BNNSs kaplı camın eğilme dayanımını göstermektedir. 50 saatlik bir UV bozunması sonrasında eğilme dayanımı düşmeye başlamıştır. Bu durum, özellikle SEM görüntülerinde tarif edildiği gibi PVB'nin ince film yapısından uzaklaştırılmasına neden olan UV bozunma sürelerinin arttırılmasıyla açıklanabilir (Grafik 4.23). Polivinil bütiralin, cama mukavemet kazandırmak amacıyla cam yüzeylere lamine kaplama olarak uygulandığı bilinmektedir (Xu vd., 2011: 302). Bu sonuçlar değerlendirildiğinde, 50 saatlik bozunmanın ardından PVB'nin yapıdan tamamen uzaklaşmaması nedeniyle, mekanik dayanım özellikleri UV ışınlamasından sonra kısmen artmıştır. Mekanik özelliklerde iyileşme, bor nitür nanotabakaların yüksek mukavemetli ve yüksek boy oranının yanı sıra BNNS'lerin ve PVB matrisinin arasındaki güçlü etkileşimlerle ve düzgün dağılım ile açıklanabilir (Hahian vd., 2012: 9966). 50 saat ışınlamanın ardından mekanik kuvvet azalmıştır, çünkü SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi kristal yapı bozulmuştur.

Grafik 4.29 farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki sızma zeytinyağlarının $1159,45 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki absorbans değerlerini içermektedir. 170 saat UV bozunmasından sonra hem kaplanmamış hem de kaplanmış numunelerde bu gerilme bandında absorbans değerlerinde artış ortaya çıkmıştır.

Grafik 4.32, $2852,28 \text{ cm}^{-1}$ gibi önemli bir oksidasyon gerilmesine benzer olarak $2921,09 \text{ cm}^{-1}$ 'deki absorbans değerlerini göstermektedir. COL30 ve UCOL numunelerinde UV bozunma süresi arttıkça absorbans değerlerinde düşme meydana gelmiştir. $2800-2900 \text{ cm}^{-1}$ bant aralığında absorbans değerlerindeki bu düşüş serbest yağ asitlerinin UCOL

numunesinde artmasıyla ilgilidir. Yağ asitlik oranı arttığı için foto-oksidasyona uğraması kolaylaşarak absorpsiyon bantlarında düşüş meydana gelmiştir. Bu durum serbest yağ içerikleri sonuçları ile de uyumluluk göstermektedir. UCOL numunesinde 720 saat UV bozunma sonrasında serbest yağ asidi miktarı %0,59 iken bu değer COL50 numunesinde %0,53 olarak bulunmuştur (Grafik 4.53). Belirlenen gerilme bantlarının frekans değerindeki keskin düşüş (veya artış) numunenin oksitlendiğini gösterir. Frekans değeri ne kadar düşük (veya yüksekse) oksidasyon sürecini o kadar gelişmiş gösterir (Guillén ve Cabo, 2002: 503). Grafikler incelendiğinde COL30 ve COL50 numunelerindeki artma veya azalma UCOL numunesine göre daha azdır. Bu durum kaplama yapılmış cam içerisindeki zeytinyağlarının daha geç oksidasyona uğradığını göstermektedir.

Sızma zeytinyağlarının kaplamalı ve kaplamasız cam içerisindeki absorbans değerleri ile riviera yağların absorbans değerleri karşılaştırıldığında kaplama ve kaplamasız arasındaki fark sızma örneklerindeki kadar net görülmemiştir. Bunun sebebi sızma zeytinyağlarının fenol ve antioksidan içeriği bakımından riviera zeytinyağlarına göre daha zengin olmasıdır. Bu fark yapılan diğer analiz ve testlerde de görülmüştür.

Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez daldırılarak kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağı örneklerinin toplam fenol içerikleri Grafik 4.39'da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde ilk 170 saate kadar tüm numunelerde toplam fenol miktarında belirgin bir düşüş gözlenmiştir. 170 saatten sonra COL30 ve COL50 numunelerinde toplam fenol miktarındaki düşüş sabit kalma eğiliminde iken UCOL numunesinde toplam fenol miktarı artan zamanla birlikte düşmeye devam etmiştir. 720 saatlik süre sonunda başlangıçtaki fenol miktarı baz alındığında COL30 ve COL50 numunelerinin toplam fenol miktarı UCOL numunesine göre yaklaşık 3 kat korunmuştur.

Zeytinyağındaki fenolik bileşikler, serbest radikalleri temizleyerek ve metalleri kenetleyerek, esas olarak oto-oksidasyonun ilk aşamasında antioksidanlar olarak görev yaparlar (Deiana vd., 2002: 4343).

Fenolik bileşikler, zeytinyağının besin özelliklerine, duyu özelliklerine ve raf ömrüne önemli katkıda bulunurlar (Piscopo ve Poiana, 2012: 209). Fenolik bileşikler, bir elektron vererek, oksidasyonla meydana gelen radikal reaksiyonu engelleyecek şekilde hareket ederler. Karotenoidler tekli oksijeni söndürerek elektron alıcıları olarak işlev görür. Tokoferoller ise hem oksidatif reaksiyonu yavaşlatan elektron vericileri olarak hem de lipitlerin foto-oksidasyon inhibisyonu sonucunda tekli oksijenleri ile elektron alıcıları olarak söndürme veya soğurmayı belirlerler. Bununla birlikte, foto-oksidatif reaksiyonda oluşan tekli oksijen, oto-oksidasyon reaksiyonuna katılan triplet oksijenden 1000-1,500 kat daha

reaktiftir. Bu, ışığa maruz kalan örneklerde foto-oksidasyonun oto-oksidasyondan daha hızlı gerçekleştiği anlamına gelir ve fenolik bileşiklerdeki kaybın daha fazla olmasına sebep olur (Caponio vd., 2005: 93). UV bozunma süresi arttıkça toplam fenol içeriğinin azalmasının sebebi de budur. Elde edilen toplam fenol içerik verileri literatür ile karşılaştırıldığında uyumlu olduğu gözlenmektedir.

Luna ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sızma zeytinyağı örneklerini farklı sürelerde (1,2,3,5,8,12 gün) UV ışınına maruz bırakmışlardır ve bozunmadan sonra fenol içeriklerine baktıklarında ışınlama süresi boyunca fenollerin toplam içeriğinin ani bir şekilde düştüğünü gözlemlemişlerdir, bu durum numunelerin oksitlenmesine sebep olmuştur. İlk 5 gün içinde ve özellikle ilk günlerde fenol içeriğindeki azalmanın daha şiddetli olduğunu tespit etmişlerdir (>%45) (Luna vd., 2006: 4790).

Vacca ve arkadaşları da yapmış oldukları çalışmada ışıklı ve karanlık ortamda bekletilen zeytinyağlarının fenol içeriklerini değerlendirmişlerdir. Her iki depolama koşulunda da artan zamanla birlikte zeytinyağlarının fenol içerikleri azalma göstermiştir. Işıktaki bekletilen zeytinyağının karanlıkta bekletilen zeytinyağına göre fenol içeriği daha hızlı düşmüştür. Literatüre göre depolama sırasında fenol miktarının azalmasının sebebi oksidasyon ve hidrolitik aktivitedir. Bu durumda, toplam fenol içeriği, ışıkta depolanan örneklerde karanlıktakilerden önemli ölçüde daha düşüktür (Vacca vd., 2006: 139).

Dabbou ve arkadaşları da depolama süresinin ve farklı ambalaj malzemelerinin zeytinyağlarının fenol içeriğini etkilediğini belirtmişlerdir. Fenoller depolama süresine ve depolama koşullarına bağlı olarak azalmıştır. Toplam fenol içeriğinin azalması, tipik acı tat ve keskinlikte taze EVOO azalmasına neden olmuştur. Bu bulgu, depolama sırasında, fenollerin ayrışma ve oksidasyon reaksiyonları nedeniyle kalitatif ve kantitatif değişikliklere uğradığını gösteren diğer çalışmalarla da kanıtlanmıştır. Depolamanın ilk üç ayında toplam fenoller yaklaşık 750 ile 300 mg kg⁻¹ arasında azalmıştır. Öte yandan, berrak cam şişelerde yağ depolandığında, fenollerin bozulması erken aşamada önemli ölçüde meydana gelirken diğer tüm materyallerde, ilk aylarda azalmıştır ve daha sonra 9 ve 12 aylık depolama süresinde artmıştır (Dabbou vd., 2011: 16937).

Grafik 4.41 kaplanmış ve kaplanmamış cam şişe içerisindeki numunelerin karşılaştırmalı antioksidan giderim aktivitesi sonuçlarını göstermektedir. Sonuçlar incelendiğinde toplam fenol içeriklerinin de düşmesine paralel olarak antioksidan aktivite değerlerinde de zamanla azalma meydana gelmiştir. En belirgin düşüş tüm numunelerde 170 saate kadar olmuştur. Antioksidan giderim aktivitesi UCOL numunesinde COL50 ve COL30 numunelerine göre daha hızlı bir şekilde azalma göstermiştir. 720 saat UV bozunması

sonrasında UCOL numunesinin antioksidan aktivitesi %77,113 oranında azalma göstermiştir. BNNSs ile kaplanmış cam içerisindeki yağ örneklerinin antioksidan giderim aktivitesi ise UCOL numunesine göre daha az düşüş göstermiştir.

Zeytinyağı kalitesinin düşmesinin başlıca nedenlerinden biri oksidasyondur. Zeytinyağının bileşimini ve oksidatif stabilitesini etkileyen teknolojik faktörler arasında, ekstraksiyon yöntemi ve depolama koşulları kritik bir rol oynamaktadır. Oksidasyon ya ışığın varlığında (foto-oksidasyon) ya da karanlıkta (oto-oksidasyon) meydana gelir. Ayrıca enzimlerin etkisiyle (enzimatik oksidasyon) de meydana gelebilir. Zeytinyağının, düşük doymamış yağ asitleri ve doğal antioksidanların varlığından dolayı diğer bitkisel yağlara kıyasla oksidasyona karşı dayanıklı olduğu düşünülmektedir. Zeytinyağı, zengin bir doğal antioksidan kaynağı sağlamaktadır. Bunlar arasında serbest radikal saldırılarına karşı etkili bir savunma sistemi sağlamak için farklı mekanizmalarla etki edebilen karotenoidler, tokoferoller ve fenolik bileşikler bulunur. Her ne kadar fenolik bileşiklere duyulan ilgi öncelikle antioksidan aktiviteleriyle ilişkili olsa da in vivo olarak önemli biyolojik aktivite sergilerler ve insan vücudunun antioksidan savunma kapasitesini aşan aşırı oksijen radikal oluşumuyla ilgili hastalıklarla mücadelede faydalı olabilirler (Aparico vd., 1999: 4151).

Fenollerin, tokoferollerin (E vitamini) ve flavonoidlerin antioksidan özelliği metalleri serbest radikallere doğrudan bağlayabilen OH gruplarının varlığı ile ilgilidir (Romieu ve Trenga 2001: 269). Literatürde yapılmış çalışmalar da elde edilen sonuçlarla uyumludur. Del Caro ve arkadaşları 2006 yılında yapmış oldukları çalışmada 16 ay depolama sonrasında toplam fenol içeriklerinin %40'a düştüğünü gözlemlemişlerdir. Buna bağlı olarak 16 ay sonunda a-tokoferol ve karotenoidlerin miktarındaki azalma ile antioksidan aktivitelerinin de azaldığı kaydedilmiştir. Işıktaki bekletilen zeytinyağı örneklerinin klorofil, karotenoid ve fenol miktarı karanlıkta bekletilen yağlarınkine göre daha düşük bulunmuştur (Del Caro vd., 2006: 311).

Zeytinyağının oksidasyon aşamasını tahmin etmek için ultraviyole bölgesinde spesifik absorpsiyon katsayılarının (spesifik sönme) belirlenmesi gerekir. Mor ötesi bölgedeki 232 ve 270 nm dalga boyları, absorpsiyon, oksidasyon veya rafine etme işlemlerinden dolayı zeytinyağı sisteminde konjuge dien ve trien oluşumu ile ilgilidir. Konjuge dienlerin oksidasyon bileşikleri K232'ye katkıda bulunurken ikincil oksidasyon bileşikleri (aldehitler, ketonlar vb.) K270'e katkıda bulunur (Kiritsakis vd., 2002: 628).

K232 ve K270'teki emilim eşlenik çift bağların varlığı ile ilgilidir. Yağlarda, linolenik ve linoleik asitlerin çift bağ pozisyonundaki oksijen tespiti nedeniyle, hidroperoksitler ortaya

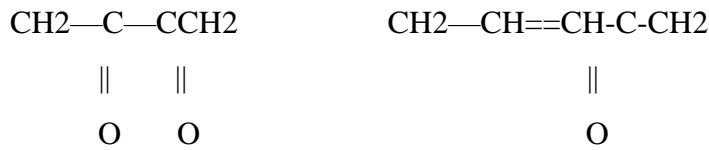
çıkar. Elde edilen çift bağ niteliği karbon atomları arasındaki eşlenik dien sistemlerinin oluşumuna neden olur.



|

O-OH

Bu tür eşlenik sistemler 232 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyon sunmaktadır. Bunun yerine, daha ileri oksidasyon durumlarında, ürünler, aşağıdaki gibi konjugat dien sistemleri olan karbon-oksijen ile üretilir:



Bu tür eşlenik sistemler ise 270 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyon sunmaktadır. UV'deki bu soğurma eğrisi yağın bazen 232 nm'de emilimde bir artışa neden olarak bazen de 270 nm'de emilimde artışa neden olarak "oksidasyon" ürünlerinden etkilendiğini göstermektedir (Houshia vd., 2014: 235).

Türk Gıda Kodeksi Zeytin Yağı Tebliği (resmigazete.gov.tr/eskiler/2017/09/20170917/-9.htm, 2017)'ndeki kalite kriterlerine göre sızma zeytinyağlarında olması gereken özgül soğurma değeri konjuge dien K232, en çok 2,50 ve K270 en çok 0,22'dir. Sızma zeytinyağları için K232 değeri 2,5'tan fazla olmamalıdır (Dalgıç vd., 2016: 21). Bu limit aşıldığında zeytinyağının kalitesi de düşmeye başlamaktadır. Hidroperoksitler, çok hassas ve nispeten dengesiz olan oksidasyonun ilk oksidasyon ürünleridir ve oksidasyon işleminde oksidatif bozulmanın erken aşamalarının göstergesi olarak kullanılırken, K270 endeksi ikincil oksidasyon ürünleri olan triasilgliserit polimerlerinin davranışını incelemek için kullanılır. Bu sebeple K232 ve K270 değerlerindeki artış zeytinyağının ekstraksiyonu ile depolama süresi ve koşullarından etkilenmektedir.

Grafik 4.43 farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez daldırılarak kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağı örneklerinin K232 değerlerini göstermektedir. K232 değerleri için, 30 ve 50 kez kaplamanın 170 saat UV bozunmasından sonra etkisini gösterdiği gözlenmektedir. COL30 ve COL50 numunesindeki daha düşük oksidatif değişim, fenollerle sinerjistik olarak etki eden doğal pigmentlerin antioksidan etkisiyle ilişkili olabilmektedir (Vekiari vd., 2007: 237). K232 değerlerinde gözlenen dalgalanmalar, zeytinyağının depolama süresi boyunca birincil ve ikincil oksidasyon reaksiyonlarının ardışık baskınlığı ile açıklanabilir. Tüm örnekler sıralı yükseliş ve düşüş sergilemektedir. Bunun nedeni, iki oksidasyon reaksiyonunun aynı anda devam etmesidir.

Birincil oksidasyon ürünleri kararsız olduğundan ve reaksiyon sırasında hemen ikincil oksidasyon ürünlerine dönüştüğünden, kaplamanın K232 üzerinde belirgin bir etkisi bulunmamıştır.

Oksidasyon, yenilebilir yağları etkileyen en büyük sorun olarak kabul edilmiştir, çünkü kimyasal, duyuusal ve besinsel özelliklerinde önemli bozucu değişikliklerin kaynağıdır (Velasco ve Dobarganes, 2002: 661). Oksidasyon normalde ilk aşamada çok yavaş ilerlerken, oksidasyon hızında ani bir artışa ulaşma süresi indüksiyon süresi olarak adlandırılır. Lipid hidroperoksitler oto-oksidasyonun ana ürünleri olarak tanımlanmıştır; hidroperoksitlerin ayrışması ikincil oksidasyon ürünleri olarak bilinen aldehitler, ketonlar, alkoller, hidrokarbonlar, uçucu organik asitler ve epoksi bileşikleri içermektedir. Bu bileşikler, serbest radikallerle birlikte, gıda lipidlerinin oksidatif bozulmasının ölçülmesine yönelik bazıları oluşturur (Velasco vd., 2004: 623).

0-75 saat aralığında UV bozunmasından sonra tüm yağ örneklerinde K232 özgül absorbans katsayıları artmaktadır. Bu artış, iki oksidasyon reaksiyonunun aynı anda devam etmesi, ürünlerin bir kısmının ikincil oksidasyon reaksiyonlarına dönüştürülmesinden sonra bile birincil oksidasyon ürünlerinin artmasına izin veren birincil oksidasyonunkine eşit bir reaksiyon hızı ile açıklanabilir. 170 saatlik UV bozunmasından sonra, birincil oksidasyon ürünleri tekrar azalır, bu da ikincil oksidasyon reaksiyonunun, oksidasyonun başlangıç reaksiyonundan daha ağır basması anlamına gelir. Sonuç olarak, zeytinyağı depolama döneminde sırayla birbirinin ardışık hakimiyeti ile her iki oksidasyon reaksiyonu devam eder (Gharsallaoui vd., 2012: 813).

Grafik 4.44 ise farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez daldırılarak kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağı örneklerinin K270 değerlerini göstermektedir. Isının etkisiyle K270 ile ölçülen trienlerin oluşumu K232 ile ölçülen dienlerden daha fazladır ve bu durum zeytinyağı kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Her ne kadar K232 ve K270 değerleri dien ve trien konjuge bileşiklerin tespitine dayansa da bu ürünlerin özellikle deodorizasyon ve ağartma sırasında oluşabilmelerinden dolayı riviera ve rafine yağlarda analiz sonuçlarının sadece bu analiz sonuçları esas alınarak değerlendirilmesi oldukça güçtür.

Literatür çalışmaları cam şişelerde ve PET kaplarda yüksek sıcaklıklarda depolanan yağın K270 değerinin sırasıyla iki ve üç aylık depolama sonrası sızma derecesinin sınırını aştığını göstermiştir. Zeytinyağının depolanması sırasındaki K270 değerlerinin yağ oksidasyonuna cevaben belirgin bir şekilde değişmesi nedeniyle, bu parametre depolanan

ekstra sızma zeytinyağının kalitesini ne kadar zamanda kaybedeceklerini belirlemek açısından büyük önem taşımaktadır.

UCOL numunesinin K270 değeri 360 ve 720 saat UV bozunma sonrasında 0,275'e ulaşmıştır. Bu durum, bu süre zarfında, birincil ürünlerin (hidroperoksitlerin), K270 katsayısının artmasıyla doğrulanan ikincil bir oksidasyon ürününe indirgenmesiyle açıklanabilir (Olias-Jiménez ve Gutiérrez-González-Quijano, 1970: 329).

Literatürde verilen sonuçlar da elde edilen absorbans değişim değerleri ile uyumludur. Vekiari ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada işleme yöntemlerinin ve ticari depolama koşullarının sızma zeytinyağı kalite endekslerine etkileri araştırılmıştır. Sızma zeytinyağları ışıkta ve karanlıkta belirli sürelerde depolanmıştır. Özgül absorbans değerleri belirlenerek depolamanın zeytinyağının kalitesi üzerindeki etkisini ortaya koymuşlardır. Sonuçlarında ışık altında depolama sürecinden sonra, K270 değerinin başlangıçta önce arttığı ve daha sonrasında ise kademeli olarak azaldığı belirgin şekilde fark edilmiştir. K270 değerindeki bu artışın peroksit bozulması ile ortaya çıkan bileşik sayısındaki artıştan kaynaklandığı belirtilmiştir (Vekiari vd., 2007: 237).

Gharsallaoui ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada farklı depolama sürelerinde zeytinyağlarının özgül absorbans değerleri incelenmiştir. Sonuçlar, depolamanın ilk 3 günü boyunca, numunelerin çoğunda birincil oksidasyon ürünlerinin azaldığını göstermiştir. Bununla birlikte, depolamanın 3. ve 6. günü arasında, tüm örneklerde ve bütün karışımlarda K232 ve K270 katsayıları artmaktadır. 6 günlük depolamadan sonra ise birincil oksidasyon ürünleri azalmaktadır bu da ikincil oksidasyon reaksiyonunun, ilk oksidasyon reaksiyonundan daha ağır basması anlamına gelmektedir (Gharsallaoui vd., 2012: 813).

Bu konu ile ilgili Vacca ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada depolama süresinin zeytinyağının bazı özellikleri üzerine etkilerini incelemişlerdir. İlk 2 aylık depolama süresinde K232 ve K270 absorbans değerlerinin arttığını daha sonrasında ise azaldığını ve sabitlendiğini gözlemişlerdir. K270 değerleri, ışıkta depolanan örneklerde karanlıkta tutulanlara kıyasla daha yüksektir ve zeytinyağları maruz kalma koşullarından etkilenmiştir, karanlıkta depolanan yağın daha düşük K270 değerine sahip olması yağdaki klorofillerin varlığının karanlıkta bir antioksidan gibi davranması ile ilgilidir (Vacca vd., 2006: 139).

Işığın zeytinyağı kalitesini önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir (Vekiari vd., 2002: 324). Işıklı ortamda trien oluşumu dienden daha fazla olduğu için K270 değerleri K232 değerlerine göre daha fazla artış göstermiştir. Elde edilen sonuçlar da bu literatür çalışması ile uyumludur. Elde ettiğimiz sonuçlarda K270 değerleri K232 değerlerine göre daha fazla artış göstermiştir.

Grafik 4.49’da farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez kaplanmış cam içerisindeki zeytinyağlarının renk değişim (ΔE^*) değerleri verilmiştir. Grafikler karşılaştırmalı incelendiğinde 50 kez kaplamanın 30 kez kaplamaya göre uzun süreli UV bozunması altında zeytinyağının rengini korumada daha etkili olduğu değerlendirilmiştir.

Renk ve görünüm, tercihlerimizi belirleyen ve seçimlerimizi etkileyen gıdalarla ilk temasımızı oluşturur. Renk, özellikle sızma zeytinyağlarında tüketiciler tarafından değer verilen yemeğin ilk duyuşal özelliklerinden biridir ve zeytinyağı kabulünü oldukça etkileyen bir kalite parametresi olarak kabul edilebilir (Ceballos vd., 2003: 257). Rengin objektif ölçümü, bu özellik ve gıdanın tüketiciler tarafından kabul edilebilirliği arasındaki ilişkiler nedeniyle gıda üreticileri için büyük önem taşımaktadır (Moyano vd., 2008: 513). Hassas bir özellik olarak önemine rağmen, zeytinyağı rengini ölçmek için objektif standart bir yöntem henüz belirlenmemiştir. Dünya çapındaki endüstrilerde en çok kabul gören sistem kolorimetrik sistem görünmektedir. Gıda ürünlerinin stabilitesini ve kalitesini güvence altına almak, endüstriyel üreticiler için büyük önem taşımaktadır.

Sızma zeytinyağı genel olarak nispeten uzun bir raf ömrüne sahiptir, yönetmelik, şişelemeden tüketime kadar sadece küçük duyuşal özellik değişikliklerinin meydana geldiği maksimum depolama süresi olarak 12 ila 18 ay arasındaki süreleri dikkate alır (Morello vd., 2004: 357). Sikorska ve arkadaşları tarafından renk parametrelerindeki değişiklikler, karanlıkta bir yıl süreyle saklanan ve ışığa maruz kalan sızma zeytinyağı için çalışılmıştır. Renk parametrelerinin karotenoidlerin ve klorofillerin içeriği ile korele olduğu bulunmuştur ve bu nedenle yağ kalitesi kontrolü ve yağ kromoforlarının hızlı kantitatif analizi için kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır. Karanlıkta depolanan yağ için ΔE^* değerleri çok düşüktür, bu durum karanlıkta saklama koşullarında iyi renk kararlılığı olduğunu göstermektedir.

Öte yandan, ışığa maruz kalan numuneler, ilk depolama döneminde daha büyük olan ve 10 ay sonra sabit bir değer elde etme eğiliminde olan, renklerinde belirgin değişiklikler sergilemişlerdir. Buna göre, ışıkta depolanan bir zeytinyağının rengindeki değişiklikler, ilk depolama ayından sonra bile farkedilir hale gelmiştir. Depolama sırasında başlangıçtaki bu hızlı renk değişiklikleri temel olarak klorofil grubunun küçük yağ bileşenlerinin hızlı foto-degradasyonundan kaynaklanmaktadır (Sikorska vd., 2007: 495).

Ceballos ve arkadaşları ise hızlandırılmış bir oksidasyon işlemine tabi tutulan çeşitli yağlı meyvelerden elde edilen sızma zeytinyağının karotenoid indekslerini ve klorofildeki değişiklikleri incelemişlerdir. Zeytinyağındaki renk değişiminin zeytin çeşidine bağlı olduğunu ve çalışılan numunelerin çoğunda çevre sıcaklığında yaklaşık 1 aylık bir

depolamadan sonra fark edilebileceğini ($\Delta E^* > 3$) bulmuşlardır (Ceballos vd., 2003: 257). Elde ettiğimiz renk değişim değerleri tüm numuneler için 3'ten büyük bulunmuştur ve bu durum UV ışığının renk değişimini farkedilir ölçüde gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Yıldırım yaptığı tez çalışmasında depolama süresine bağlı olarak yağın parlaklık değerinin (L^*) süre arttıkça arttığını belirtmiştir. L^* değerinin artışı ilk 7 aylık depolama süresinde artarken 10. aydan sonra azalmaya başlamıştır. b^* değerlerinde depolama süresi ile birlikte önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bu değerler 8-11,6 arasında değişmiştir. a^* değerleri ise çalışılan farklı zeytinyağı numunelerine göre farklı sonuçlar göstermiştir. Kimi zeytinyağında depolama süresine bağlı olarak artarken kiminde de azalma göstermiştir (Yıldırım, 2009: 77). Yaptığımız çalışmada literatür ile paralel olarak UV bozunma süresi arttıkça genel olarak tüm zeytinyağı örneklerinde parlaklık değerleri artış göstermiştir. Aynı zamanda b^* değerleri değişimi fazla olduğundan $\Delta E^* > 3$ olarak bulunmuştur.

Serbest yağ asidi miktarı (FFA) zeytinyağı kalitesini belirlemek için en önemli özelliklerden biridir. Extra sızma zeytinyağının AB düzenlemelerine göre oluşturduğu asitlik değeri %0,8'den az olmalıdır (Yıldırım, 2009: 79).

Literatüre göre, serbest yağ asitliği, yağın kalitesinin bir ölçüsüdür ve yağın üretilmesi ve depolanması süreçlerinde, yağın dengesinde bozulmaya karşı duyarlılığı yansıtmaktadır. Yağ asitleri karbon atomlarından oluşan uzun zincirli yapılardır. UV bozunma süresi arttıkça serbest yağ asitlerinin miktarı artmıştır. Asitlikteki bu artış serbest yağ asidinin hidrolizinden kaynaklanmaktadır. Zeytin meyvesinde bulunan doğal enzimlerin (örneğin lipaz) etkisiyle, yağ asitlerinin trigliserit molekülünden ayrılmasına yardımcı olur. Lipazın etkisi, yağın asitliğinden sorumlu olan serbest yağ asitleri üretmesidir (Cobzaru vd., 2016: 705). Serbest yağ asitlerinin yağ içerisinde bulunmasının temel sebebi zeytin ağacında meyveler hala ağacın üzerinde iken meyvelerin uzun süre saklanması sonrasında hidroliz oluşumunun meydana gelmesidir. Bununla birlikte, yağda lipaz enzimlerinin varlığından dolayı ekstraksiyondan sonra bile yağda hidroliz oluşmaya devam eder (Pereira vd., 2002: 6335).

Grafik 4.53'te 360 saat UV bozunma sonrasında COL30 ve COL50 numunelerinin asitlik değerleri hemen hemen aynı iken COL30 numunesinin asitlik değeri 720 saat sonunda artmaya devam ederek UCOL numunesi ile aynı değere ulaşmıştır. COL50 numunesinin asitlik değeri ise 720 saat sonunda UCOL ve COL30 numuneleri gibi artış göstermemiştir. COL50 numunesine bakıldığında 360 saatten sonra serbest yağ asidi içeriğinin sabit kalmaya başladığı söylenebilir.

Isabel Mendez ve Falque yaptıkları çalışmada farklı depolama sürelerinin ve farklı depolama kaplarının zeytinyağı kalitesi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Numuneleri 3 ay

boyunca farklı depolama kaplarında sakladıktan sonra bazı özelliklerinin değişimini incelemiştir. Depolama süresine bağlı olarak, zeytinyağının asitleşmesi ve oksidatif kimliği depolama süresi boyunca artış göstermiştir. Son kullanma tarihi yaklaştıkça doyumluk derecesi düşme eğiliminde olmuştur ve yağ asitlerinin yüzdesi 3 aylık depolamaya kadar sabit kalsa da 6 ay sonra doyumluk derecesinde bir artış ve oksidasyonunun bir sonucu olarak karakteristik yağ asidinde (oleik) bir düşüş gözlenmiştir (Mendez ve Falque, 2007: 521).

Nierat ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada ise farklı bölgelerden aldıkları yağların depolama süresi boyunca asitlik değerlerini karşılaştırmışlardır. Çalışmamıza paralel olarak depolama süresi arttıkça asitlik değerlerinin arttığını kaydetmişlerdir (Nierat vd., 2014: 33).

Janakat ve arkadaşları da yağın depolama süresi boyunca asitlik miktarının değişimini incelemiştir. Serbest yağ asidi değerinde zamanla önemli bir artış gözlenmiştir. Serbest yağ asidi değerindeki bu artışın, trigliseritin hidrolizi sonucunda serbest yağ asitlerine dönüşümü ile ilişkili olduğunu vurgulamışlardır (Janakat vd., 2015: 1754).

Bıyıklı'nın yapmış olduğu tez çalışmasında riviera zeytinyağının cam içerisinde depolanması sonrasında bulunduğu % asitlik değeri 0,22'dir (Bıyıklı, 2009: 28). Kaplanmamış cam içerisindeki zeytinyağlarının oksijen geçirgenliklerinin yüksek olması nedeniyle, trigliseritlerin okside olmasına neden olurlar (Pristouri vd. 2009: 412). Yüksek oksijen konsantrasyonu, hidroperoksitlerin oluşumu ve bozulmasını hızlandırarak, asitliğin artmasında etkisi olan karboksilik asitlerin oluşumunu sağlarlar (Velasco ve Dobarganes, 2002: 661). BNNSs ile kaplanmamış şişe içerisindeki zeytinyağlarının UV bozunma sonrasında asitliklerinin artmasındaki temel sebeplerden biri de budur.

4.3. Genel Sonuçlar ve Öneriler

Tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- ✓ Farklı sonikasyon sürelerinde (2, 4 ve 6 saat) elde edilmiş nanotabakaların görüntüleri değerlendirildiğinde sonikasyon süresi arttıkça nanotabakaların birbirinden uzaklaşarak tek tabaka halinde elde edildiği görülmektedir. 2 saatlik sonikasyon sonucunda bor nitrür nanotabakaları üst üste yığın bir formda bulunurken 4 ve 6 saat sonrasında hegzagonal yapılar birbirinden uzaklaşmaya ve pul pul dökülmeye başlamıştır.
- ✓ AFM analizi incelendiğinde elde edilen bor nitrür nanotabakaların kalınlıklarının 1-30 nm arasında değiştiği söylenebilir. Bazal boyutları ise 200-500 nm arasındadır. 2

nm'lik bir kalınlık nanotabakalarda yaklaşık 5 katmanı ifade etmektedir. Bu durumda en ince nanotabakaların 5 katmandan oluştuğu söylenebilir. AFM analizi yapılan deneylerde bor nitrür nanotabakaların verimli bir şekilde pullaştırıldığını göstermektedir.

- ✓ BNNSs verim analiz sonuçları değerlendirildiğinde en yüksek verimin 6 saat sonikasyon sonrasında elde edildiği gözlenmiştir. Sonikasyon süresi arttıkça BNNSs konsantrasyonu ve buna bağlı olarak verimi de artış göstermiştir.
- ✓ Farklı daldırma sayılarında ve hızlarında elde edilen BNNSs ince filmlerin IR spektrumları incelendiğinde 5 kez ve 50 kez daldırılarak yapılan kaplama sonucunda elde edilen ince filmlerde $1372,55 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda meydana gelen gerilmenin bor nitrürün yapısındaki B-N-B bağlanma modu ve B-N gerilmesine ait olduğu değerlendirilmiştir. $758,55 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki gerilme de camın yapısında bulunan O-Si-O bağlarındaki gerilmeye aittir.
- ✓ Yüzey iyileştirme deneylerinin sonuçları incelendiğinde cam yüzeylerin piranha çözeltisinde bekleme süresi arttıkça bor nitrür nanotabakaların yüzeye tutunma miktarları artış göstermiştir. Piranha ve silan çözeltilerinin cam yüzeyine tutunmayı kolaylaştırdığı görülmüştür. SEM görüntüleri silanın cam yüzeyinde kaplandığını ve kaplama malzemesinin de silan üzerinde tutulduğunu göstermiştir. %30'luk silan yüklemesi ise yapının bozulmasına neden olmuştur.
- ✓ Bulk formdaki bor nitrür tozu ile BNNSs'lerin raman spektrumu karşılaştırıldığında E2g titreşim moduna ait gerilme nanotabakalarda 1372 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bunun sebebi bor nitrürün parçacık boyutunda meydana gelen azalma ve yapının tabaka olarak ayrılmasıdır. Bu durum bor nitrür nanotabakaların başarılı eksfoliasyonunu doğrulamıştır.
- ✓ Farklı daldırma sayılarında hazırlanan ince filmlerin UV bozunma öncesi ve sonrası SEM görüntüleri incelenmiştir. Görüntüler incelendiğinde, bor nitrür nanotabaka yapısı, UV bozunmasından önceki kaplamalarda PVB ile etkileşime girmiştir. Yapıda hem PVB ile etkileşime girmiş kısımlar hem de etkileşime girmemiş bor nitrür nanotabakaları görünmektedir. Bu durumda PVB'nin ısı işlem sonucunda yapıdan tamamen uzaklaştırılmadığı değerlendirilmiştir. 50 kez daldırarak kaplama sonucunda nanotabakaların cam yüzeyine büyük oranda tutunduğu görünmektedir. UV bozunma süresi arttığında, PVB neredeyse yapıdan uzaklaştırılmıştır. Diğer UV bozunma sürelerinin SEM görüntüleri incelendiğinde PVB'nin kristal yapısının bozulduğu ve bunun, bor nitrür nanotabaka yapısında değişikliklere yol açtığı

gözlenmiştir. Yine UV bozunma süresi arttırıldığında ortamdaki sıcaklık artışından kaynaklı PVB'nin yapısında kütle kaybına bağlı olarak bazı değişimler ortaya çıkmıştır. BNNSs'ler ise sıcaklık artışından ve UV bozunmasından etkilenmemiştir. Karakteristik yapılarını korumuşlardır.

- ✓ Farklı daldırma sayılarında hazırlanan ince filmlerin farklı UV bozunma sürelerinde optik geçirgenliği belirlenmiştir. UV öncesi ve sonrasında her bir daldırma sayısı için optik geçirgenlik sonuçları karşılaştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde geçirgenlikteki en yüksek düşüş 170 saat sonrasında 50 kez daldırılarak kaplanan ince filmde görülmüştür. Kaplanmamış cam numunesi ile karşılaştırıldığında optik geçirgenlikte %13,236 oranında bir azalma söz konusudur. Bu durum BNNSs kaplamanın uzun süreli UV bozunmasında koruyucu etki göstereceğini ortaya koymaktadır.
- ✓ UV bozunmasından sonra BNNSs ile kaplı cam şişelerin UV koruyucu özelliklerinin tespit edilebilmesi amacıyla kaplı ve kaplı olmayan cam şişeler içerisindeki sızma ve riviera zeytinyağı örneklerine FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. IR spektrumlarında oksidasyon ürünlerinin neden olduğu belirli ve şiddetli dalga boyları seçilerek bu dalga boylarındaki absorbans değerleri karşılaştırılmıştır. Sızma ve riviera zeytinyağı için yapılan karşılaştırmalarda belirlenen dalga boylarında BNNSs kaplı cam içerisindeki sızma ve riviera zeytinyağlarının absorbans değerleri oksidasyondan daha az etkilenecek daha yüksek kalmıştır. Kaplanmamış cam içerisindeki yağların absorbans değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. 50 kez daldırılarak yapılan kaplamanın belirli dalga sayısındaki absorbans değerleri 30 kez daldırarak kaplamaya göre daha yüksek kalmıştır bu durum 50 kez kaplamanın uzun süreli UV bozunması altında daha iyi koruma sağladığını göstermiştir.
- ✓ BNNSs kaplamanın cam şişeler üzerindeki UV koruma özelliğinin belirlenebilmesi amacıyla UV bozunmasından sonra kaplama yapılmış ve yapılmamış cam içerisindeki sızma ve riviera zeytinyağlarının toplam fenol içerikleri belirlenmiştir. Sonuçlar kaplama yapılmış cam şişe içerisindeki sızma zeytinyağının kaplama yapılmamış şişe içerisindeki yağa göre fenol miktarının yaklaşık 2 kat daha korunduğunu göstermektedir. Fenol miktarında en hızlı düşüş 360 saatten sonra meydana gelmektedir. Buradaki UV ışımalarının güneş ışığına nazaran daha şiddetli olduğu düşünülürse 1 ay güneş ışığı görmüş bir sızma zeytinyağı numunesinde fenol içerikleri önemli oranda düşmeye başlamaktadır. COL50 ve COL30 numuneleri, UCOL numunesinin 720 saat sonundaki fenol miktarına daha uzun UV sürelerinde

ulaşacaktır. Bu durum sızma zeytinyağının raf ömrüne önemli bir katkı sunmaktadır. UCOLR numunesinin 720 saat UV bozunmasından sonra fenol içeriği başlangıçtaki durumuna göre %45,28 oranında azalırken, COLR50 numunesi için bu azalma oranı %8,49'dur. Bu değerler 30 günlük bir UV bozunmasından sonra BNNSs kaplamanın riviera zeytinyağlarının da fenol içeriklerini korumada oldukça etkili olduğunu göstermektedir.

- ✓ UV bozunmasından sonra kaplama yapılmış ve yapılmamış cam içerisindeki sızma ve riviera zeytinyağlarının toplam antioksidan giderim aktiviteleri belirlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde toplam fenol içerikleriyle paralel olarak antioksidan aktivite değerleri UCOL numunesinde COL50 ve COL30 numunelerine göre daha hızlı bir şekilde düşmüştür. Bozunmaya uğramamış yağın antioksidan aktivitesi ile karşılaştırma yapılırsa 720 saat UV bozunması sonrasında UCOL numunesinin antioksidan aktivitesi 98,256%'dan %22,487'e düşerek %77,113 oranında azalma göstermiştir. COL50 numunesi ise %34,527'e düşerek bozunmamış yağ numunesine göre 64,86% oranında azalma göstermiştir. COL30 numunesi ise %28,37 değerine düşerek %71,127 oranında azalma göstermiştir. Sızma zeytinyağlarında olduğu gibi riviera örneklerinde de kaplamanın antioksidan aktiviteleri üzerindeki etkisi fenol içeriklerini korumadaki etkiye göre daha azdır. Fakat hem sızma hem de riviera örneklerinde BNNSs kaplama toplam fenol ve antioksidan içeriklerinin uzun süreli UV bozunması altında korunmasında etkili olmuştur.
- ✓ K232 değerleri için, 30 ve 50 kez kaplamanın 170 saat UV bozunmasından sonra etkisini gösterdiği gözlenmektedir. COL30 numunesi için 170 saatten sonra K232 değerlerindeki artış oldukça keskinen COL50 numunesinde bu artış daha azdır. Her iki kaplamalı numune UCOL ile karşılaştırıldığında ise aynı UV bozunma sürelerinde K232 değerlerinin bu numuneye göre daha düşük olduğu açıkça görülmektedir. Bu durumda UCOL numunesinde ikincil oksidasyon ürününe dönüşme oranı COL30 ve COL50 numunelerine göre daha yüksektir. Sızma zeytinyağları için K270 değerleri incelendiğinde BNNSs ile 30 ve 50 kez kaplanmış cam şişe içerisindeki zeytinyağı numuneleri 400 saat sonrasında 0,22 limitini aşarken, kaplama yapılmamış cam içerisindeki zeytinyağı numunesinin ise 215 saat sonrasında bu limiti aştığı belirlenmiştir. Riviera yağı için K232 değerleri incelendiğinde her iki numune için de K232 değerleri 170 saat UV bozunmasından sonra artış göstermiştir. COLR50 numunesinin K232 değeri 360 saatten sonra sabitlenme eğilimi gösterirken UCOLR numunesinin K232 değeri artmaya devam etmiştir. K270 değerleri karşılaştırmalı

olarak incelendiğinde 170 saatten sonra kaplamanın etkisini görmenin mümkün olduğu söylenebilir. 170 saat UV bozunmasından sonra UCOLR numunesinin K270 değerleri yani ikincil oksidasyon ürünlerinin miktarı artış gösterirken, COLR50 numunesinde bu değer sabit kalıp artış gözlenmemiştir.

- ✓ Sızma zeytinyağlarının UV bozunma sonrasında renk analizleri yapılarak renklerdeki değişim (ΔE) hesaplanarak belirlenmiştir. Kaplamalı ve kaplamasız şişeler içerisindeki numunelerin bu değişim değerleri karşılaştırıldığında her bir UV süresi için 50 kez BNNSs kaplanmış şişe içerisindeki sızma zeytinyağı örneklerindeki değişim kaplamasız numuneye göre daha azdır. Bu da UV bozunması sonrasında yapılan kaplamanın zeytinyağının rengini korumada etkili olduğunu göstermektedir. Sızma zeytinyağlarında 30 kez kaplamanın etkisi 50 kez kaplamadaki kadar net görülememiştir. Riviera zeytinyağlarının renk analizleri ise UV görünür bölge spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir. En yüksek geçirgenlik değerleri UCOLR-720 numunesinde görülmüştür. Rengi en açık olan numunede geçirgenlik de beklendiği üzere daha yüksek olmuştur. En düşük geçirgenlik ise UV bozunmasından önceki durumda OLR numunesinde gözlenmiştir.
- ✓ İlk 75 saat UV bozunmasında her bir numune için yağ asidi değerleri sabit kalmıştır. 75 saat UV bozunma sonrasında COL30 ve UCOL numunelerinin asitlik değerleri keskin bir artış göstermeye başlarken COL50 numunesinin asitlik değeri 170 saat sonrasında artmaya başlamıştır. 360 saat UV bozunma sonrasında COL30 ve COL50 numunelerinin asitlik değerleri hemen hemen aynı iken COL30 numunesinin asitlik değeri 720 saat sonunda artmaya devam ederek UCOL numunesi ile aynı değere ulaşmıştır. COL50 numunesinin asitlik değeri ise 720 saat sonunda artış göstermemiştir. Bu durumda 50 kez kaplamanın 30 kez kaplamaya göre sızma zeytinyağının asitlik oranını korumada daha etkili olduğu söylenebilir. Riviera zeytinyağlarının asitlik miktarları karşılaştırıldığında 720 saat UV bozunma sonrasında UCOLR numunesinin serbest yağ asit değeri başlangıç durumuna göre %22,78 oranında artarken COLR50 numunesindeki artış ise %1,67 oranındadır. Hem sızma hem riviera zeytinyağında, yapılan BNNSs kaplama serbest asitlik değerini uzun süreli UV bozunmasına karşı korumuştur.
- ✓ İstatistiksel sonuçlar değerlendirildiğinde kaplama sayıları ile karakteristik özellikler arasında belirgin bir farklılık olmadığı gözlenmiştir ($P>0,05$). UV bozunma süresi ile tüm karakteristik özellikler arasındaki farklılıkların istatistiki açıdan anlamlı olduğu tespit edilmiştir ($P<0,05$).

Çalışma kapsamında geliştirilebilecek hususlar ise aşağıda belirtilmiştir:

- ❖ BNNSs ve PVB belirli oranlarda karıştırılarak kompozit olarak kaplama çözeltisi oluşturulup ince film kaplamalar oluşturulabilir ve UV koruyucu özellikleri test edilebilir.
- ❖ Bor nitrür fonksiyonelleştirilerek yapısına -OH grubu bağlanabilir ve kaplama çözeltisi fonksiyonelleştirilmiş BNNSs ile hazırlanabilir.
- ❖ Sızma zeytinyağı yerine katma değeri yüksek olan farklı gıda ürünleri veya ilaç vb. ürünlerin UV ışımına karşı koruması test edilebilir.
- ❖ Cam üzerindeki BNNSs kaplamaların diğer mekanik özellikleri (çizilme, yapışma vb.) test edilebilir.
- ❖ BNNSs kaplamaların cam yüzey dışında farklı yüzeylere (tekstil vb.) kaplanarak UV koruyucu özelliği belirlenebilir.
- ❖ BNNSs'lerin UV koruyucu farklı malzemelerle sinerjik etkisi ortaya koyularak UV koruyucu performansı geliştirilebilir.

KAYNAKÇA

- Aegerter, Michel A., & Mennig, M.** (2004). Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users. Springer Science+Business Media, New York, 19-32.
- Aguilar, J.O. vd.** (2012). Adhesion strength in laminated glazings containing multilayer solar control coatings. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 26(6), 1725-1730.
- Ahmad, F., Jamil, M., & Jeon, Y.J.** (2017). Alteration of glass surface via polyvinyl butyral (PVB) layer for reverse mode polymer dispersed liquid crystal (R-PDLC) display. *Phase Transitions*, 90(9), 1-9.
- Ahmed, M. vd.** (2016). Oxidation of lipids in foods. *Sarhad Journal of Agriculture*, 32(3), 230-238.
- Akar, Z., Küçük, M., & Doğan, H.** (2017). A new colorimetric DPPH• scavenging activity method with no need for a spectrophotometer applied on synthetic and natural antioxidants and medicinal herbs. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 32(1), 640-647.
- Akpınar Borazan, A., & Gokdai, D.** (2018). Pinecone and Boron Compounds Effect as Reinforcement on Mechanical and Flammability Properties of Polyester Composites. *Open Chemistry*, 16(1), 427-436.
- Alos, E. vd.** (2006). Regulation of color break in citrus fruits. Changes in pigment profiling and gene expression induced by gibberellins and nitrate, two ripening retardants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(13), 4888- 4895.
- Amin, S.K. vd.** (2016). An Overview of Production and Development of Ceramic Membranes. *International Journal of Applied Engineering Research*, 11(12), 7708-7721.
- Ansoloni, L.M.S.** (2013). Boron Nitride Nanostructured: Synthesis, Characterization and Potential Use in Cosmetics. *Materials Sciences and Applications* 4(1), 22-28.
- AOCS.** (1999). Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. Section C: Commercial Fats and Oils. 5th Ed. Ed. D. Firestone, AOCS Press, Champaign, IL, USA.
- Aparicio, R. vd.** (1999). Effect of various compounds on virgin olive oil stability measured by rancimat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(10), 4150-4155.
- Awad, S.** (1996). Ultrasonic Cavitations and Precision Cleaning, Precision Cleaning Magazine, Precision Cleaning magazine, Witter Publishing Co., Inc. 12.
- Bekbölet, M.** (1990). Light Effects on Food. *Journal of Food Protection*, 53(5), 430-440.
- Bhimanapati, G.R., Kozuch, D., & Robinson, J.A.** (2014). Large-scale synthesis and functionalization of hexagonal boron nitride nanosheets. *Nanoscale*, 6(20), 11671-11675.
- Bıyıklı, K.** (2009). *Türk Zeytinyağlarının Saflık Derecelerinin Belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara.

- Bicanic, D. vd.** (2001). Assessing the extent of oxidation in thermally stressed vegetable oils. Part I: Optical characterization by photothermal and some conventional physical methods. *Analytical Sciences*, 17, 547-550.
- Bisht, A. vd.** (2019). Strong and transparent PMMA sheet reinforced with amine functionalized BN nanoflakes for UV-shielding application. *Composites Part-B*, 176(1), 107274.
- Blois, M.S.** (1958). Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*, 181, 1199–1200.
- Bosak, A. vd.** (2006). Elasticity of hexagonal boron nitride: Inelastic x-ray scattering measurements. *Physical Review B*, 73(4), 041402.
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M.E., & Berset, C.** (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT-Food Science and Technology*, 28(1), 25–30.
- Brinker, C.J. vd.** (1991). Sol-gel thin film formation. *The Centennial Memorial Issue of The Ceramic Society of Japan*, 99(10), 862–877.
- Britnell, L. vd.** (2012b). Electron Tunneling through Ultrathin Boron Nitride Crystalline Barriers. *Nano Letters*, 12(3), 1707-1710.
- Britnell, L. vd.** (2012a). Field-Effect Tunneling Transistor Based on Vertical Graphene Heterostructures. *Science*, 335(6071), 947-950.
- Büyüksırt, T. & Kuleşan, H.** (2014). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and utilization in food. *GIDA*, 39(4), 235-241.
- Büyüktuncel, E.** (2013). Toplam fenolik içerik ve antioksidan kapasite tayininde kullanılan başlıca spektrofotometrik yöntemler. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 2(17), 93-103.
- Cai, X. vd.** (2018). Effects of Tip Sonication Parameters on Liquid Phase Exfoliation of Graphite into Graphene Nanoplatelets. *Nanoscale Research Letters*, 13(1), 241.
- Cao, L., Emami, S., & Lafdi, K.** (2014). Large-scale exfoliation of hexagonal boron nitride nanosheets in liquid phase. *Materials Express*, 4(2), 165-171.
- Caponio, F. vd.** (2005). Influence of the exposure to light on extra virgin olive oil quality during storage. *European Food Research and Technology*, 221(1-2), 92-98.
- Ceballos, C. vd.** (2003). Chromatic evolution of virgin olive oils submitted to an accelerated oxidation test. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80(3), 257-262.
- Cecchin, D. vd.** (2016). Acid Etching and Surface Coating of Glass-Fiber Posts: Bond Strength and Interface Analysis. *Brazilian Dental Journal*, 27(2), 228-233.
- Chatterjee, S. vd.** (2011). Chemical Vapor Deposition of Boron Nitride Nanosheets on Metallic Substrates via Decaborane/Ammonia Reactions. *Chemical Materials*, 23(20), 4414-4416.

- Chen, S. vd.** (2019). Simultaneous Production and Functionalization of Boron Nitride Nanosheets by Sugar-Assisted Mechanochemical Exfoliation. *Advanced Materials*, 31(10), 1804810.
- Chen, Z.-G., & Zou, J.** (2011). Field emitters: ultrathin BN nanosheets protruded from BN fibers. *Journal of Materials Chemistry*, 21(4), 1191-1195.
- Chitvoranund, N., Jiemsirilers, S., & Kashima, D.P.** (2013). Effects of surface treatments on adhesion of silver film on glass substrate fabricated by electroless plating. *Advanced Materials Research*, 49(1), 62-69.
- Cho, D.-H. vd.** (2013). Evaluation of hexagonal boron nitride nano-sheets as a lubricant additive in water. *Wear*, 302(1–2), 981-986.
- Coan, T. vd.** (2013). Preparation of PMMA/hBN Composite Coatings for Metal Surface Protection. *Materials Research*, 16(6), 1366-1372.
- Cobzaru, C. vd.** (2016). Quality Evaluation of the Olive Oil During Storage Time. *ACADEMIA ROMÂNĂ Revue Roumaine de Chimie*, 61(8-9), 705-710.
- Corso, M. vd.** (2004). Boron nitride nanomesh. *Science*, 303(5655), 217-220.
- Cumings, J., & Zettl, A.** (2004). Field emission and current-voltage properties of boron nitride nanotubes. *Solid State Communications*, 129(10), 661-664.
- Dabbou, S. vd.** (2011). Impact of packaging material and storage time on olive oil quality. *African Journal of Biotechnology*, 10(74), 16937-16947.
- Dalgiç, L., Özkan, G., & Karacabey, E.** (2016). Altın Çilek Çeşnili Zeytinyağı Üretiminde İşlem Koşullarının Kalite Parametreleri Üzerine Etkilerinin İncelenmesi ve Optimizasyonu. *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 11(2), 21-34.
- Dantus, C. vd.** (2011). UV irradiation influence on the structural and optical properties of CdO thin films. *European Physical Journal: Applied Physics, EDP Sciences*, 55(1), 10301-10314.
- Das B.R.** (2010). UV Radiation Protective Clothing. *The Open Textile Journal*, 3, 14-21.
- Dean, C.R. vd.** (2010). Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology*, 5(10), 722-726.
- Deb, B. vd.** (2002). Boron nitride films synthesized by RF plasma CVD of borane--ammonia and nitrogen. *Materials Chemistry and Physics*, 76(2), 130-136.
- Deepika, Li, L.H. vd.** (2014). High-Efficient Production of Boron Nitride Nanosheets via an Optimized Ball Milling Process for Lubrication in Oil. *Scientific Reports*, 4, 7288.
- Deiana, M. vd.** (2002). Novel approach to study oxidative stability of extra virgin olive oils: importance of α -tocopherol concentration. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(15), 4342-4346.

Del Caro, A. vd. (2006). Influence of technology, storage and exposure on component of extra virgin olive oil (Bosana cv) from whole and de-stoned fruits. *Food Chemistry*, 98(2), 311-316.

Del Nobile, M.A. vd. (2003). Influence of packaging geometry and material properties on the oxidation kinetic of bottled virgin olive oil, *Journal of Food Engineering*, 57(2), 189-197.

Ding, J.-H., Zhao, H.-R., & Yu, H.-B. (2018). High-yield synthesis of extremely high concentrated and few-layered boron nitride nanosheet dispersions. *2D Materials*, 5(4), 045015.

Dislich, H., & Hinz, P. (1982). History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48(1), 11-16.

Donghai, D. vd. (2012). Dip-coating of boron nitride interphase and its effects on mechanical properties of SiCf/SiC composites. *Materials Science and Engineering A*., 543, 1-5.

DPPH. [Erişim: 25.09.2019, <https://en.wikipedia.org/wiki/DPPH>]

Durge, R., Kshirsagar, R.V., & Tambe, P. (2014). Effect of sonication energy on the yield of graphene nanosheets by liquid-phase exfoliation of graphite. *Procedia Engineering*, 97, 1457-1465.

Dvir, H., & Gottlieb, M. (2007). Effect of Silane Sizing on Polymer-Glass Adhesion, *APS March Meeting*, March 5-9, Colorado.

Egerton, R.F. (2005). *Physical Principles of Electron Microscopy*. Springer Science+Business Media, Inc, New York, 57.

El-Abassy, R.M., Donfack, P., & Materny, A. (2009). Rapid Determination of Free Fatty Acid in Extra Virgin Olive Oil by Raman Spectroscopy and Multivariate Analysis. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86(6), 507-511.

El-Shafei, A., & Abou-Okeil, A. (2011). ZnO/carboxymethyl chitosan bionano-composite to impart antibacterial and UV protection for cotton fabric. *Carbohydrate Polymers*, 83(2), 920–925.

Ergindemir, H.N. (2016). *UV radyasyonu absorplama özelliği olan yeni organik moleküllerin sentezi ve tekstil uygulamalarının araştırılması*. (Doktora Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

European Union Commission. (1991). Regulation EEC 2568/91 on the characteristics of olive oil and olive-residue oil and on the relevant methods of analysis. *Official Journal of European Communities* L248.

Everette, J.D. vd. (2010). Thorough Study of Reactivity of Various Compound Classes toward the Folin–Ciocalteu Reagent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(14), 8139–8144.

Fan, D. vd. (2016). Hexagonal Boron Nitride nanosheets exfoliated by Sodium Hypochlorite Ball Mill and their Potential Application in Catalysis. *Ceramics International*, 42(6), 7155-7163.

- Faustini, M. vd.** (2010). Preparation of sol-gel films by dip-coating in extreme conditions. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(17), 7637–7645.
- Ferguson, J.D., Weimer, A.W., & George, S.M.** (2002). Atomic layer deposition of boron nitride using sequential exposures of BCl_3 and NH_3 . *Thin Solid Films*, 413(1-2), 16-25.
- Fiume, M.M. vd.** (2015). Safety Assessment of Boron Nitride as Used in Cosmetics. *International Journal of Toxicology*, 34(3), 53-60.
- Fu, Y. vd.** (2015). Highly ductile UV-shielding polymer composites with boron nitride nanospheres as fillers. *Nanotechnology*, 26(11), 115702-115708.
- Gao, M., Lyalin, A., & Taketsugu, T.** (2012). Catalytic Activity of Au and Au_2 on the h-BN Surface: Adsorption and Activation of O_2 . *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(16), 9054-9062.
- Gao, R. vd.** (2009). High-Yield Synthesis of Boron Nitride Nanosheets with Strong Ultraviolet Cathodoluminescence Emission. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(34), 15160–15165.
- Geim, A.K., & Grigorieva, I.V.** (2013). Van der Waals heterostructures. *Nature*, 499, 419-425.
- Gezgin, B. vd.** (2017). Pulsu Laser Depozisyon (Pld) Yöntemi ile Üretilen Fto ve Zno İnce Filmlerin Morfolojik Ve Optik Özellikleri. *Selçuk-Teknik Dergisi*, 16(3), 161-183.
- Ghamsari, M.S. vd.** (2017). Impact of nanostructured thin ZnO film in ultraviolet protection. *International Journal of Nanomedicine*, 12, 207-216.
- Gharsallaoui, M. vd.** (2012). Impact of olives storage and irrigation with treated wastewater on the oil quality: simulation of mill conditions. *Revista Científica UDO Agrícola*, 12(4), 813-822.
- Gorbachev, R.V. vd.** (2011). Hunting for monolayer boron nitride: Optical and Raman signatures. *Small*, 7(4), 465.
- Grosso, D.** (2011). How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation. *Journal of Materials Chemistry*, 21(43), 17033–17038.
- Guillén, M.D., & Cabo, N.** (2002). Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. *Food Chemistry*, 77(4), 503-510.
- Guo, C. vd.** (2013). Synthesis and Characterization of Hexagonal Boron Nitride Nanosheets. *Applied Mechanics and Materials*, 274, 411-414.
- Guo, S. vd.** (2017). Thin h-BN nanosheets synthesized using probe ultrasonication for dual functional applications. *Veruscript Functional Nanomaterials*, 1, 1-12.
- Guo, X. vd.** (2009). Preparation of layered double hydroxide films with different orientations on the opposite sides of a glass substrate by in situ hydrothermal crystallization. *Chemical Communications*, 44, 6836-6838.

Guzman, G. vd. (2002). Matériau utilisable dans la fabrication de dispositifs d'affichage lumineux, en particulier de diodes électroluminescentes organiques. Patent no: FR 20020210865.

Gülçin, I. vd. (2004). Comparison of antioxidant activity of clove (*Eugenia caryophyllata* Thunb) buds and lavender (*Lavandula stoechas* L.). *Food Chemistry*, 87(3), 393–400.

Hahian, M. vd. (2012). Preparation and characterization of Polyvinylbutyral/Graphene Nanocomposite. *Journal of Polymer Research*, 19, 9966.

Han, J.T. vd. (2014). Extremely efficient liquid exfoliation and dispersion of layered materials by unusual acoustic cavitation. *Scientific Reports*, 4, 5133.

Han, T., Luo, Y., & Wang, C. (2013). Effects of temperature and strain rate on the mechanical properties of hexagonal boron nitride nanosheets. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47, 025303.

Hao, X. vd. (2002). The Effect of Temperature on the Synthesis of BN Nanocrystals. *Journal of Crystal Growth*, 241(1-2), 124-128.

Hattori, H., Ide, Y., & Sano, T. (2014). Microporous titanate nanofibers for highly efficient UV-protective transparent coating. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(39), 16381–16388.

Henrich, F. vd. (2007). The mechanism of cavitation-induced scission of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(8), 1932–1937.

Hou, J. vd. (2014). Preparation and characterization of surface modified boron nitride epoxy composites with enhanced thermal conductivity. *RSC Advances*, 4, 44282-44290.

Houshia, O.J. vd. (2014). Effect of Olive Oil Adulteration on Peroxide Value, Delta-K and on the Acidity Nabali-Baladi Olive Oil Quality. *Advances in Life Sciences*, 4(5), 235-244.

Huang, D.J., Ou, B.X., & Prior, R.L. (2005). The chemistry behind antioxidant capacity assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(6), 1841-1856.

Hunterlab, L, a, b Color Space. (2008). [Erişim: 25.03.2019, <http://hunterlab.com>]

Hwang, J. vd. (2014). Effect of withdrawal speed on film thickness and hexagonal pore-array dimensions of SBA-15 mesoporous silica thin film. *Langmuir*, 30(51), 15550-15559.

Ikawa, M. vd. (2003). Utilization of Folin–Ciocalteu phenol reagent for the detection of certain nitrogen compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(7), 1811–1815.

Janakat, S. vd. (2015). Effect of amurca on olive oil quality during storage. *Journal of Food Science and Technology*, 52(3), 1754-1759.

Jilani, A., Abdel-wahab, M.S., & Hammad, A.H. (2017). Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating. Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings, IntechOpen, DOI: 10.5772/65702, 144-145.

Jo, I. vd. (2013). Thermal conductivity and phonon transport in suspended few-layer hexagonal boron nitride. *Nano Letters*, 13(2), 550-554.

Karakuş, M. (2008). *Bazı zeytin çeşitlerinden elde edilen yağların oksidasyon sabitlerinin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Katyal, V., & Kumar, A. (2014). Water and fat absorption studies of Polyvinyl alcohol-Chitosan-Boron nitride hybrid nanocomposites with enhanced thermal properties. *Research&Reviews on Polymer*, 5(1), 29-40.

Keceli, T., & Gordon, M.H. (2002). The antioxidant activity and stability of the phenolic fraction of green olives and extra virgin olive oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81(14), 1391–1396.

Kedare, S.B., & Singh, R.P. (2011). Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay. *Journal of Food Science and Technology*, 48(4), 412–422.

Keller, J. vd. (2015). Antiatherogenic and antitumoral properties of *Opuntia cladodes*: inhibition of low density lipoprotein oxidation by vascular cells, and protection against the cytotoxicity of lipid oxidation product 4-hydroxynonenal in a colorectal cancer cellular model. *Journal of Physiology and Biochemistry*, 71(3), 557-587.

Kılıç, K., Onal-Ulusoy, B., & Boyacı, İ.H. (2007). A novel method for color determination of edible oils in L*a*b* format. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109(2), 157-164.

Kiritsakis, A.K. (1998). Flavour components of olive oil—A review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(6), 673-681.

Kocaayan, Y. (2013). *Zeytinyağının depolanması sırasında ışığın ve bazı pigmentlerin (klorofil ve karoten) renk ve kalite özellikleri üzerine etkileri*. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Koepke, J.C. vd. (2016). Role of Pressure in the Growth of Hexagonal Boron Nitride Thin Films from Ammonia-Borane. *Chemical Materials*, 28(12), 4169-4179.

Kritsakis, A., Kanavouras, A., & Kiritsakis, K. (2002). Chemical Analysis, quality control and packaging issues of olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104(9-10), 628-638.

Kubow, S. (1992). Routes of formation and toxic consequences of lipid oxidation products in food. *Free Radical Biology and Medicine*, 12(1), 63-81.

Laachari, F. vd. (2015). Improvement of a lipolytic activity assay protocol to increase the efficiency of the lipases activity measurement and validation by infrared spectroscopy. *African Journal of Biotechnology*, 14, 1-6.

Landau, L.D., & Levich, V.G. (1942). Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochimica URSS*, 17, 42–54.

Lattemann, M. vd. (2006). Stress reduction in nanocomposite coatings consisting of hexagonal and cubic boron nitride. *Surface & Coatings Technology*, 200(22), 6459-6464.

- Lee, C. vd.** (2008). Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321(5887), 385-388.
- Lee, C.H., Drelich, J., & Yap, Y.K.** (2009). Superhydrophobicity of Boron Nitride Nanotubes Grown on Silicon Substrates. *Langmuir*, 25(9), 4853-4860.
- Lee, J., Koo, N., & Min, D.B.** (2004). Reactive oxygen species, aging, and antioxidative nutraceuticals. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 3(1), 21-33.
- Lei, W. vd.** (2013). Porous boron nitride nanosheets for effective water cleaning. *Nature Communications*, 4, 1777.
- Lei, W. vd.** (2015). Boron nitride colloidal solutions, ultralight aerogels and freestanding membranes through one-step exfoliation and functionalization. *Nature Communications*, 6, 8849.
- Lerma-García, M.J. vd.** (2010). Authentication of extra virgin olive oils by Fouriertransform infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, 118(1), 78-83.
- Li, G.-X. vd.** (2008). Preparation of transparent BN films with superhydrophobic surface. *Applied Surface Science*, 254(17), 5299-5303.
- Li, J. vd.** (2018). Boron nitride nanosheets reinforced waterborne polyurethane coatings for improving corrosion resistance and antifriction properties. *European Polymer Journal*, 104, 57-63.
- Li, L.H. vd.** (2011). Large-scale mechanical peeling of boron nitride nanosheets by low-energy ball milling. *Journal of Materials Chemistry*, 21(32), 11862-11866.
- Li, L.H. vd.** (2014). Strong Oxidation Resistance of Atomically Thin Boron Nitride Nanosheets, *ACS Nano*, 8(2), 1457-1462.
- Li, L.H., & Chen, Y.** (2010). Superhydrophobic Properties of Nonaligned Boron Nitride Nanotube Films. *Langmuir*, 26(7), 5135-5140.
- Li, N., Allain, J.P., & Ruzic, D.N.** (2002). Enhancement of aluminum oxide physical vapor deposition with secondary plasma. *Surface and Coating Technology*, 149(2), 161-170.
- Li, X. vd.** (2013). Exfoliation of hexagonal boron nitride by molten hydroxides, *Advanced Materials*, 25(15), 2200-2204.
- Liau, L.C., Chou, W., & Wu, R.** (2008). Photocatalytic Lithography Processing via Poly (vinyl butyral) /TiO₂ Photoresists by Ultraviolet (UV) Exposure. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 47(7), 2273-2278.
- Lii, D. vd.** (2002). Formation of BN films on carbon fibers by dip-coating. *Surface and Coatings Technology*, 150(2-3), 269-276.
- Lin, L. vd.** (2016). Synthesis of boron nitride nanosheets with a few atomic layers and their gas-sensing performance. *Ceramics International*, 42(1), 971-975.

Lin, Y. vd. (2012). Aqueously Dispersed Silver Nanoparticle-Decorated Boron Nitride Nanosheets for Reusable, Thermal Oxidation-Resistant Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) Devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(2), 1110-1117.

Lin, Y., & Connell, J.W. (2012). Advances in 2D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons, nanomeshes, and hybrids with graphene. *Nanoscale*, 4(22), 6908-6939.

Lindsay, L., & Broido, D.A. (2012). Enhanced thermal conductivity and isotope effect in single-layer hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, 85(15), 035436.

Liscio, A. vd. (2017). Evolution of the size and shape of 2D nanosheets during ultrasonic fragmentation. *2D Materials*, 4(2), 025017.

Liu, J. vd. (2016). Hexagonal Boron Nitride Nanosheets as High-Performance Binder-Free Fire-Resistant Wood Coatings. *Small*, 13(2), 1602456.

Liu, Z. vd. (2013). Ultrathin high-temperature oxidation-resistant coatings of hexagonal boron nitride. *Nature Communications*, 4, 2541.

Lowndes, D.H. vd. (1996). Synthesis of novel thin film materials by pulsed laser deposition. *Science*, 273(5277), 898-903.

Luna, G., Morales, M.T., & Aparicio, R. (2006). Changes Induced by UV Radiation during Virgin Olive Oil Storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(13), 4790-4794.

Lussignoli, S. vd. (1999). A microplate-based colorimetric assay of the total peroxy radical trapping capability of human plasma. *Analytical Biochemistry*, 269(1), 38-44.

Ma, B.R., & Sasaki, T. (2010). Nanosheets of oxides and hydroxides: Ultimate 2D charge-bearing functional crystallites. *Advanced Materials*, 22(45), 5082-5104.

Magnetron Püskürtme ile İnce Film Üretimi. [Erişim: 10.07.2019, https://en.wikipedia.org/wiki/Sputter_deposition]

Mahdizadeh, A., Farhadi, S., & Zabardasti, A. (2017). Microwave-assisted rapid synthesis of grapheneanalogue hexagonal boron nitride (h-BN) nanosheets and their application for the ultrafast and selective adsorption of cationic dyes from aqueous solutions. *RSC Advances*, 7(85), 53984-53995.

Maissel, L. I., & Clang, R. (1970). Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, New York, 1-3, 1-130.

Marsh, K.L., Souliman, M., & Kaner, R.B. (2015). Co-solvent exfoliation and suspension of hexagonal boron nitride. *Chemical Communications*, 51(1), 187-190.

Mendez, A.I. & Falque, E. (2007). Effect of storage time and container type on the quality of extra-virgin olive oil. *Food Control*, 18(5), 521-529.

Mirnezhad, M., Ansari, R., & Rouhi, H. (2013). Mechanical properties of multilayer boron nitride with different stacking orders. *Superlattices and Microstructures*, 53, 223-231.

- Mo, Z.-J. vd.** (2018). Synthesized few-layers hexagonal boron nitride nanosheets. *Chinese Physics B*, 27(1), 016102.
- Molyneux P.** (2004). The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 26(2), 211–219.
- Montedoro, G. vd.** (1992). Simple and hydrolyzable phenolic compounds in virgin olive oil. 1. Their extraction, separation, and quantitative and semiquantitative evaluation by HPLC. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40(9), 1571-1576.
- Morais, D., Valera Sanches, T., & Demarquette Raymonde, N.** (2006). Evaluation of the Surface Tension of Poly (vinyl butyral) Using the Pendant Drop Method. *Macromolecular Symposia*, 245-246, 208-214.
- Morelló, J.R. vd.** (2004). Changes in commercial virgin olive oil (cv Arbequina) during storage, with special emphasis on the phenolic fraction. *Food Chemistry*, 85(3), 357-364.
- Mori, N. vd.** (2003). Effects of Withdrawal Velocity and Rheological Properties on Film Thickness of Dip Coating Film of Polymer Solutions. *Journal of the Textile Machinery Society of Japan*, 56(6), 21-26.
- Morishita, T. vd.** (2015). High-yield ionic liquid-promoted synthesis of boron nitride nanosheets by direct exfoliation. *Chemical Communications*, 4(60), 12068-12071.
- Mossoba, M.M. vd.** (2007). Determination of total trans fats and oils by infrared spectroscopy for regulatory compliance. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 389(1), 87-92.
- Moyano, M.J. vd.** (2001). Simplified Measurement of Virgin Olive Oil Color by Application of the Characteristic Vector Method. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(12), 1221-1226.
- Moyano, M.J. vd.** (2008). A comprehensive study on the colour of virgin olive oils and its relationship with their chlorophylls and carotenoids indexes (II): CIELUV and CIELAB uniform colour spaces. *Food Research International*, 41(5), 513-521.
- Muanpho, K., Praserttham, P., & Pavarajarn, V.** (2006). Surface Modification for fabrication of gold nanoparticles thin film on glass substrate. 4th Thailand Materials Science and Technology Conference. 31 March-1 April, Bangkok, Thailand.
- Mukherjee, S.P.** (1984). Deposition of Transparent Noncrystalline Metal Oxide Coatings by the Sol-Gel Process, in: *Ultrastructure processing of ceramics, glasses, and composites*. L.L. Hench, D.R. Ulrich (eds.), John Wiley & Sons, New Jersey, 178.
- Muralidhar, S. vd.** (2000). Mechanical Behaviour in Tension of Cracked Glass Bridged by an Elastomeric Ligament. *Acta Materialia*, 48(18-19), 4577-4588.
- Nag, A. vd.** (2010). Graphene Analogues of BN: Novel Synthesis and Properties. *ACS Nano*, 4(3), 1539-1544.

- Nguyen, C.V. vd.** (2016). Effect of glass surface treatments on the deposition of highlytransparent reduced graphene oxide films by dropcasting method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 498, 231-238.
- Nicolosi, V. vd.** (2013). Liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 340(6139), 1226419-18.
- Nielsen, K.P. vd.** (2008). The optics of human skin: aspects important for human health. *Solar Radiation and Human Health*, 35–46.
- Nierat, T.H. vd.** (2014). Storage Age Dependence of Olive Oil Acidity in Different Locations in Palestine. *Journal of Physical Therapy Science*, 25(1), 33-43.
- Noriyasu, M. vd.** (2003). Effects of Withdrawal Velocity and Rheological Properties on Film Thickness of Dip Coating Film of Polymer Solutions. *Journal of the Textile Machinery Society of Japan*, 56(6), 21-26.
- Novoselov, K.S. vd.** (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306 (5696), 666-669.
- Olías-Jiménez, J. M., & Gutiérrez-González-Quijano, R.** (1970). Packaging of olive oil in commercial-type containers. III. Preservation in glass, tin, polyethylene and poly (vinyl chloride) containers. Changes in specific extinction values at 232 and 270 nm. *Grasas y Aceites*, 21, 329–336.
- Ortiz, D.G. vd.** (2018). Exfoliation of Hexagonal Boron Nitride (h-BN) in Liquide Phase by Ion Intercalation. *Nanomaterials (Basel)*, 8(9), 716.
- Ouyang, T. vd.** (2010). Thermal transport in hexagonal boron nitride nanoribbons. *Nanotechnology*, 21(24), 245701.
- Öztürk, T.P.** (2015). *Embriyo Atık Kültür Sıvısının Raman Spektroskopisi ile Analizi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Pacaphol, K., & Aht-Ong, D.** (2017). The influences of silanes on interfacial adhesion and surface properties of nanocellulose film coating on glass and aluminum substrates. *Surface & Coatings Technology*, 320, 70-81.
- Paine, R.T., & Narula, C.K.** (1990). Synthetic routes to boron nitride. *Chemical Reviews*, 90 (1), 73-91.
- Pajean, G., Agniel, Y., & Floriot, P.** (2006). Verre d’emballage et protection UV. *Verre*, 12, 23-27.
- Pakdel, A. vd.** (2012). A comprehensive analysis of the CVD growth of boron nitride nanotubes. *Nanotechnology*, 23(21), 215601.
- Pakdel, A., Bando, Y., & Golberg, D.** (2014a). Nano boron nitride flatland. *Chemical Society Reviews*, 43(3), 934-959.
- Pakdel, A., Bando, Y., & Golberg, D.** (2014b). Plasma-Assisted Interface Engineering of Boron Nitride Nanostructure Films. *ACS Nano*, 8(10), 10631-10639.

- Pan, X.** (2014). *Processing and feature analysis of atomic force microscopy images*. Master Thesis, Missouri University of Science and Technology, Missouri.
- Park, H. vd.** (2017). Large-scale synthesis of uniform hexagonal boron nitride films by plasma-enhanced atomic layer deposition. *Scientific Reports*, 7(1), 40091.
- Pelozo, M.I.G., Cardoso, M.L.C., & Mello, J.C.P.** (2008). Spectrophotometric determination of tannins and caffeine in preparations from *Paullinia cupana* var. *sorbilis*. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 51(3), 447–451.
- Peng, Q., Ji, W., & De, S.** (2012). Mechanical properties of the hexagonal boron nitride monolayer: Ab initio study. *Computational Materials Science*, 56, 11-17.
- Pereira da Silva, E. vd.** (2014). Morphological and Electrical Evolution of ZnO:Al Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering onto Glass Substrates. *Materials Research*, 17(6), 1384-1390.
- Pereira, J. A. vd.** (2002). Influence of olive storage period on oil quality of three Portuguese cultivars of *Olea europea*, Cobrangosa, Madural, and Verdeal Transmontana. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(22), 6335-6340.
- Piergiovanni, L., & Limbo, S.** (2009). Packaging and the Shelf Life of Vegetable Oils. In Robertson G(ed) *Food Packaging and Shelf Life: A Practical Guide*. CRC Press, Boca Raton, 317-338.
- Piscopo, A., & Poiana, M.** (2012). Packaging and Storage of Olive Oil. Olive Germplasm, The Olive Cultivation, Table Olive and Olive Oil Industry in Italy, Intechopen, doi: <http://dx.doi.org/10.5772/51827>, 208-210.
- Prior, R.L., Wu, X., & Schaich, K.** (2005). Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(10), 4290-302.
- Pristouri, G., Badeka, A., & Kontominas, M.G.** (2009). Effect of packaging material headspace, oxygen and light transmission, temperature and storage time on quality characteristics of extra virgin olive oil. *Food Control*, 21(4), 412-418.
- Psomiadou, E., & Tsimidou, M.** (2002). Stability of virgin olive oil. 1. Autoxidation studies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(4), 716-721.
- Puetz, J., Chalvet, F.N., & Aegerter, M.A.** (2003). Wet chemical deposition of transparent conducting coatings in glass tubes. *Thin Solid Films*, 442(1), 53-59.
- Pulker, H.** (1984). Cleaning of Substrate Surfaces, in: *Coatings on Glass*. Elsevier, New York, 52.
- Qiao, W. vd.** (2014). Effects of ultrasonic cavitation intensity on the efficient liquid-exfoliation of MoS₂ nanosheets. *RSC Advances*, 4(92), 50981-50987.
- Rohman, A., Che Man, Y.B., & Yusof, F.M.** (2014). The Use of FTIR Spectroscopy and Chemometrics for Rapid Authentication of Extra Virgin Olive Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(2), 207-213.

- Rohr, C., Boo, J-H., & Ho, W.** (1998). The growth of hexagonal boron nitride thin films on silicon using single source precursor. *Thin Solid Films*, 322(1-2), 9-13.
- Romieu, I., & Trenga, C.** (2001). Diet and obstructive lung diseases. *Epidemiologic Review*, 23(2), 268–287.
- Rubio, F., Rubio, J., & Oteo, J.L.** (2013). A FT-IR Study of the Hydrolysis of Tetraethylorthosilicate (TEOS). *Spectroscopy Letters: An International Journal for Rapid Communication*, 31(1), 199-219.
- Russo, R.E. vd.** (2013). Laser ablation in analytical chemistry. *Analytical Chemistry*, 85(13), 6162–6177.
- Sahni, K. vd.** (2018). On the synthesis of lithium boron nitride (Li_3BN_2). *Ceramics International*, 44(7), 7734-7740.
- Samat, S.F.B.A., & Saad, P.S.B.M.** (2016). Effect of Different Dip Cycle on Optical Properties of Dip-Coated TiO_2 Thin Films. *2016 IEEE Student Conference on Research and Development (SCoReD)*, 13-14 December, Malaysia.
- Schofield, P., Mbugua, D.M., & Pell, A.N.** (2001). Analysis of condensed tannins: A review. *Animal Feed Science and Technology*, 91(1-2), 21–40.
- Scriven, L.E.** (1988). Physics and application of dip-coating and spin-coating. *Better ceramics through chemistry III*, 121, 717–729.
- Sha, Y. vd.** (1997). Analysis of adhesion and interface debonding in laminated safety glass. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 11(1), 46-63.
- Shanshool, H.M. vd.** (2014). Polymer-ZnO nanocomposites foils and thin films for UV protection. *AIP Conference Proceedings*, 1614, 136-141.
- Sialvi, M.Z. vd.** (2013). Electrochromic and colorimetric properties of nickel (II) oxide thin films prepared by aerosol-assisted chemical vapor deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(12), 5675–5682.
- Sikorska, E. vd.** (2007). Changes in colour of extra-virgin olive oil during storage. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 57(4), 495-498.
- Sinelli, N. vd.** (2007). Preliminary study on application of mid infrared spectroscopy for the evaluation of the virgin olive oil “freshness”. *Analytica Chimica Acta*, 598(1), 128-134.
- Singleton, V.L., & Rossi, J.A.** (1965). Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16(3), 144–158.
- Smith, B.C.** (2017). Alcohols—The Rest of the Story. *Spectroscopy*, 32(4), 19-23.
- Song, L. vd.** (2010). Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers. *Nano Letters*, 10(8), 3209-3215.

- Stowers, I.F.** (1978). Advances in cleaning metal and glass surfaces to micron-level cleanliness. *Journal of Vacuum Science Technology*, 15, 751-754.
- Sun, W. vd.** (2016). Communication—Multi-Layer Boron Nitride Nanosheets as Corrosion-Protective Coating Fillers. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(2), 16-18.
- Suzuki, S., Pallares, R.M., & Hibino, H.** (2012). Growth of atomically thin hexagonal boron nitride films by diffusion through a metal film and precipitation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(38), 385304.
- Tan, C. vd.** (2017). Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *Chemical Reviews*, 117(9), 6225-6331.
- Tao, H. vd.** (2017). Scalable exfoliation and dispersion of two-dimensional materials – an update. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(2), 921-960.
- Teixeira, E.C. vd.** (2007). Effect of YSZ Thin Film Coating Thickness on the Strength of a Ceramic Substrate. *Journal of Biomedical Materials Research*, 83B(2), 459-463.
- Termoss, H. vd.** (2007). High purity boron nitride thin films prepared by the PDCs route. *Surface & Coatings Technology*, 201(18), 7822-7828.
- Thomas, I.M.** (1994). Optical Coating Fabrication, in: Sol-gel optics processing and applications. L.c. Klein (cd.), Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 141.
- Thripuranthaka, M., Rout, C.S., & Late, D.J.** (2014). MoS₂ nanoparticles and h-BN nanosheets from direct exfoliation of bulk powder: one-step synthesis method. *Materials Research Express*, 1(3), 035038.
- Tirosh, O., Shpaizer, A., & Kanner, J.** (2015). Lipid peroxidation in a stomach medium is affected by dietary oils (olive/fish) and antioxidants: The mediterranean versus western diet. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(31), 7016–7023.
- Tran, T.V., Usta, A., & Asmatulu, R.** (2016). Functionalized hexagonal boron nitride nano-coatings for protection of transparent plastics. *Proceedings of Spie*, 9799. doi: 10.1117/12.2235331.
- Tupý, M. vd.** (2015). Comparison of Processing Conditions for Plasticized PVC and PVB. *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, 9(5), 617-621.
- Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği (Tebliğ No: 2017/26)** (2017). [Erişim: 26.12.2019, <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2017/09/20170917-9.htm>]
- Vacca, V. vd.** (2006). Effect of Storage Period and Exposure Conditions on the Quality of Bosana Extra-Virgin Olive Oil. *Journal of Food Quality*, 29(2), 139-150.
- Vekiari, S.A., Papadopoulou, P., & Kiritsakis, A.** (2007). Effects of processing methods and commercial storage conditions on the extra virgin olive oil quality indexes. *Grasas y Aceites*, 58(3), 237-242.

- Vekiari, S.A., Papadopoulou, P., & Koutsaftakis, A.** (2002). Comparison of different olive oil extraction systems and the effect of storage conditions on the quality of the virgin olive oil. *Grasas y Aceites*, 53(3), 324–329.
- Velasco, J., & Dobarganes, C.** (2002). Oxidative stability of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104(9-10), 661–676.
- Velasco, J., Anderson, M.L., & Skibsted, L.H.** (2004). Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. *Food Chemistry*, 85(4), 623–632.
- Vlachos, N. vd.** (2006). Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils. *Analytica Chimica Acta*, 573-574, 459-465.
- Volf, M.B.** (1984). Chemical approach to glass. Elsevier Science Publishing Company, UK, 322-400.
- Wang, B. vd.** (2016). Graphene Coatings as Barrier Layers to Prevent the Water-Induced Corrosion of Silicate Glass. *ACS Nano*, 10(11), 9794-9800.
- Wang, L. vd.** (2011). Convenient synthesis and applications of gram scale boron nitride nanosheets. *Catalysis Science & Technology*, 1(7), 1119-1123.
- Wang, Q.H. vd.** (2012). Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 7(11), 699-712.
- Wang, S. vd.** (2014). Packaging Influences on Olive Oil Quality: A Review of the Literature. Report of UC Davis Olive Center, UC Regents.
- Wang, X. vd.** (2013). Boron Nitride Nanosheets: novel Syntheses and Applications in polymeric Composites. *Journal of Physics: Conference Series*, 471(1), 012003.
- Wang, X., & Zhang, Y.** (2017). The effects of UV radiation on the structure and properties of AZO thin films deposited on quartz glass by magnetron sputtering. *Materials Letters*, 188, 257-259.
- Wang, X., Xie, Y., & Guo, Q.** (2003). Synthesis of high quality inorganic fullerene-like BN hollow spheres via a simple chemical route. *Chemical Communications*, 21, 2688-2689.
- Wang, Y., Shi, Z., & Yin, J.** (2011). Boron nitride nanosheets: large-scale exfoliation in methanesulfonic acid and their composites with polybenzimidazole. *Journal of Materials Chemistry*, 21(30), 11371-11377.
- Wang, Y.Z., & Awadelkarim, O.O.** (1998). The Effects of Glass-Substrate's Surface-Treatment on the Characteristics of N-Channel Polycrystalline Silicon Thin Film Transistors. *Journal of Electronic Materials*, 27, 77-80.
- Wang, Z. vd.** (2014). Solvent-free fabrication of thermally conductive insulating epoxy composites with boron nitride nanoplatelets as fillers. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 643.

- Wang, Z. vd.** (2016). Fabrication of Boron Nitride Nanosheets by Exfoliation. *The Chemical Record*, 16(3), 1204- 1215.
- Wells, O.C.** (1974). *Scanning Electron Microscopy*, McGraw-Hill, New York, 108.
- Weng, Q. vd.** (2013). Boron Nitride Porous Microbelts for Hydrogen Storage. *ACS Nano*, 7(2), 1558-1565.
- Wu, L. vd.** (2017). Dip-Coating Process Engineering and Performance Optimization for Three-State Electrochromic Devices. *Nano Research Letters*, 12(1), 390.
- Xiao, F.** (2016). *Hexagonal boron nitride nanosheets synthesis and applications*. Doctor of Philosophy thesis, University of Wollongong, Institute for Superconducting and Electronic Materials, Wollongong.
- Xu, J. vd.** (2011). Experimental study on mechanical behavior of PVB laminated glass under quasi-static and dynamic loadings. *Composites: Part B*, 42(2), 302-308.
- Xue, Y. vd.** (2013). Excellent electrical conductivity of the exfoliated and fluorinated hexagonal boron nitride nanosheets. *Nanoscale Research Letters* 8(1), 49.
- Yıldırım, G.** (2009). *Effect of Storage Time on Olive Oil Quality*. Thesis of Master of Science, İzmir Institute of Technology, İzmir.
- Yousif, E., & Haddad, R.** (2013). Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *Springerplus*, 2, 398.
- Yu, B. vd.** (2016). Thermal exfoliation of hexagonal boron nitride for effective enhancements on thermal stability, flame retardancy and smoke suppression of epoxy resin nanocomposites via sol-gel process. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(19), 7330-7340.
- Yu, J. vd.** (2010). Vertically Aligned Boron Nitride Nanosheets: Chemical Vapor Synthesis, Ultraviolet Light Emission, and Superhydrophobicity. *ACS Nano*, 4(1), 414-422.
- Yuan, F. vd.** (2017). Scalable exfoliation for large-size boron nitride nanosheets by low temperature thermal expansion-assisted ultrasonic exfoliation†. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(25), 6359-6368.
- Zeng, H. vd.** (2010). White Graphenes”: Boron Nitride Nanoribbons via Boron Nitride Nanotube Unwrapping. *Nano Letters*, 10(12), 5049-5055.
- Zhang, B. vd.** (2017). High-Efficient Liquid Exfoliation of Boron Nitride Nanosheets Using Aqueous Solution of Alkanolamine. *Nanoscale Research Letters*, 12(1), 596-603.
- Zhang, Y. vd.** (2017). Preparation of high-content hexagonal boron nitride composite film and characterization of atomic oxygen erosion resistance. *Applied Surface Science*, 402, 182-191.
- Zhi, B.C. vd.** (2009). Large-Scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties. *Advanced Materials*, 21(28), 2889-2893.

Zhi, C. vd. (2011). Highly Thermo-conductive Fluid with Boron Nitride Nanofillers. *ACS Nano*, 5(8), 6571-6577.

Zhou, M. vd. (2016). Durability of Ultra-Thin Silver Films and Silver–Gold Alloy Films under UV Irradiation. *Chinese Physics Letters*, 33 (10), 107803.

Zhou, W., & Umezawa N. (2015). Band gap engineering of bulk and nanosheet SnO: an insight into the interlayer Sn–Sn lone pair interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (27), 17816-17820.

Zunger, A. (1976). Optical properties of hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, 13(12), 5560-5573.

