

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ
SONUÇ RAPORU

**PROJE ADI: CAM MALZEMELERİN DALDIRMA YÖNTEMİYLE BOR
NİTRÜR İNCE FİLMLE KAPLANMASININ ARAŞTIRILMASI**

PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ: Doç. Dr. Alev AKPINAR BORAZAN
PROJE NOSU: 2017-01.BŞEÜ.03-07

ARAŞTIRMACI:
Araş. Gör. Duygu KURU

Başlama Tarihi: 01.08.2017
Bitiş Tarihi: 01.08.2020

BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLECİK, 2020

CAM MALZEMELERİN DALDIRMA YÖNTEMİYLE BOR NİTRÜR İNCE FİLMLE KAPLANMASININ ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Bu projenin amacı kolay uygulanabilen, ekonomik bir yöntemle bor nitür nanosheet (BNNSs) ince filmlerinin elde edilmesi ve cam gıda ambalajı üzerinde kaplama olarak bazı mekanik, fiziksel ve optik özelliklerinin belirlenmesidir.

Projede bor nitür nanosheetler sıvı pul pul dökülme yöntemi ile farklı sonikasyon sürelerinde (2, 4, 6 saat) üretilmiştir. İnce film kaplamalar lam ve cam deney tüpleri üzerine bor nitür nanosheet süspansiyonu kullanılarak daldırarak kaplama metodu ile kaplanmıştır. Kaplanan cam deney tüpleri içerisine sızma ve riviera zeytinyağı örnekleri koyularak ultraviyole (UV) ışını altında belirli sürelerde (75, 170, 360 ve 720 saat) bozundurulmuştur. Elde edilen BNNSs'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 yanal boyutlara sahip BNNS'ler elde edilmiştir. BNNSs'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 absorbans, 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 nitür nanosheet; ince film; daldırarak kaplama; UV koruyucu kaplama; toplam fenol ve antioksidan; serbest yağ asitleri

INVESTIGATION OF THE COATING OF GLASS MATERIALS WITH BORON NITRIDE THIN FILM BY DIP COATING METHOD

ABSTRACT

The aim of this project is to obtain boron nitride nanosheet (BNNSs) thin films with an economical method and to determine some mechanical, physical and optical properties of the glass food packaging.

In the project, 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; dip-coating; UV protective coating; total phenol and antioxidant; free fatty acids

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa No |
|---|------------|
| DIŞ KAPAK | |
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| İÇİNDEKİLER | iii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | v |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | ix |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | x |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI | 4 |
| 3. MALZEMELER VE YÖNTEM | 10 |
| 3.1. Kullanılan Malzemeler | 10 |
| 3.2.BNNSs Üretimi | 11 |
| 3.3. Yüzey İyileştirme Deneyleri | 11 |
| 3.4. İnce Film Oluşumu | 12 |
| 3.5.UV Bozunma Testleri | 14 |
| 3.6.Karakterizasyon..... | 17 |
| 3.6.1.BNNSs’lerin TEM analizi..... | 17 |
| 3.6.2.BNNSs’lerin SEM analizi..... | 17 |
| 3.6.3.BNNSs’lerin AFM analizi | 18 |
| 3.6.4.BNNSs’lerin verim analizi..... | 18 |
| 3.6.5.İnce filmlerin ve zeytinyağı örneklerinin FT-IR analizi..... | 18 |
| 3.6.6.İnce filmlerin Raman analizi..... | 18 |
| 3.6.7.İnce filmlerin optik geçirgenlik analizi..... | 19 |
| 3.6.8.İnce filmlerin optik mikroskop analizi..... | 19 |
| 3.6.9.İnce filmlerin mekanik analizi..... | 19 |
| 3.6.10.Zeytinyağı örneklerinin toplam fenol miktarının (TPC) belirlenmesi | 19 |
| 3.6.11.Zeytinyağı örneklerinin antioksidan giderim aktivitelerinin belirlenmesi..... | 21 |
| 3.6.12.Zeytinyağı örneklerinin özgül absorbands (K232, K270) değerlerinin | |

| | |
|---|------------|
| belirlenmesi..... | 22 |
| 3.6.13.Zeytinyağı örneklerinin renk analizi..... | 22 |
| 3.6.14.Zeytinyağı örneklerinde serbest yağ asit analizi | 23 |
| 3.6.15.İstatistiksel analiz | 24 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA | 25 |
| 4.1. BNNSs Üretimi | 25 |
| 4.1.1 BNNSs'lerin SEM analiz sonuçları..... | 26 |
| 4.1.2. BNNSs'lerin TEM analiz sonuçları | 27 |
| 4.1.3. BNNSs'lerin AFM analiz sonuçları | 28 |
| 4.1.4. BNNSs'lerin verim analiz sonuçları..... | 34 |
| 4.2. Yüzey İyileştirme Deneyleri | 35 |
| 4.2.1. İnce filmlerin SEM analiz sonuçları..... | 35 |
| 4.2.2. İnce filmlerin FT-IR analiz sonuçları | 39 |
| 4.3. İnce Film Oluşumu | 40 |
| 4.3.1. İnce filmlerin SEM analiz sonuçları..... | 41 |
| 4.3.2. İnce filmlerin Raman analizi sonuçları..... | 45 |
| 4.3.3. İnce filmlerin FT-IR analiz sonuçları | 46 |
| 4.3.4. İnce filmlerin optik geçirgenlik sonuçları..... | 51 |
| 4.3.5. İnce filmlerin optik mikroskop görüntüleri | 59 |
| 4.3.6. İnce filmlerin mekanik analiz sonuçları | 60 |
| 4.4. UV Bozunma Testleri | 65 |
| 4.4.1. Zeytinyağı örneklerinin FT-IR analizi sonuçları..... | 65 |
| 4.4.2. Zeytinyağı örneklerinin toplam fenol miktarı..... | 75 |
| 4.4.3. Zeytinyağı örneklerinin antioksidan giderim aktiviteleri | 78 |
| 4.4.4. Zeytinyağı örneklerinin özgül absorbands (K232 ve K270) değerleri..... | 81 |
| 4.4.5. Zeytinyağı örneklerinin renk analiz sonuçları | 85 |
| 4.4.6. Zeytinyağı örneklerinin serbest yağ asit miktarları..... | 91 |
| 5. SONUÇLAR | 95 |
| 6. KAYNAKLAR..... | 100 |
| EKLER | 107 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

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 Çözeltilisinin 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 Nitür |
| BNNR | : Bor Nitür Nano Şerit |
| BNNSs | : Bor Nitür Nanosheet |
| BNNT | : Bor Nitür 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 Azit |
| 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 Dodesilbensensülfonat |
| 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 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | Sayfa No |
|--|-----------------|
| Çizelge 2.1. Bor nitür nanosheet üretimi ile ilgili yapılmış literatür araştırmaları..... | 4 |
| Çizelge 2.2. Yüzey iyileştirmesi ile ilgili yapılmış literatür araştırmaları..... | 6 |
| Çizelge 2.3. Zeytinyağı depolaması ile ilgili yapılmış literatür araştırmaları..... | 7 |
| Çizelge 3.1. Yüzey iyileştirmesi deney koşulları..... | 12 |
| Çizelge 3.2. BNNSs ince filmlerine ait deneysel çalışma koşulları..... | 14 |
| Çizelge 3.3. BNNSs ince filmlerin UV ışınına maruz kalma koşulları..... | 15 |
| Çizelge 3.4. BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağı örneklerinin UV ışınına maruz kalma koşulları | 16 |
| Çizelge 3.5. BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağı örneklerinin UV ışınına maruz kalma koşulları | 17 |
| Çizelge 4.1. Farklı sonikasyon sürelerinde sentezlenmiş bor nitürlerle ait absorban ve konsantrasyon değerleri | 35 |
| Çizelge 4.2. Işınlama sürelerinde sürekli değişkenler için ± standart hatalar ve aralarındaki karşılaştırmalar..... | 94 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | Sayfa No |
|--|----------|
| Şekil 3.1. Bor nitrür nanosheet (BNNSs) sentezi..... | 11 |
| Şekil 3.2. Bor nitrür nanosheet ince film oluşumu..... | 13 |
| Şekil 3.3. Deneylerde kullanılan daldırarak kaplama ünitesi..... | 13 |
| Şekil 3.4. Cam deney tüplerinin daldırarak kaplanması | 14 |
| Şekil 3.5. UV bozundurma ünitesi | 16 |
| Şekil 3.6. Zeytinyağı ekstraktları..... | 20 |
| Şekil 3.7. Toplam fenol analizi için hazırlanan zeytinyağı ekstraktları..... | 20 |
| Şekil 3.8. Toplam fenol analizi için hazırlanan kalibrasyon çözeltileri..... | 21 |
| Şekil 3.9. DPPH radikali..... | 22 |
| Şekil 3.10. DPPH analizi için hazırlanan zeytinyağı ekstraktları..... | 23 |
| Şekil 4.1. Mikron boyutundaki hegzagonal bor nitrüre ait farklı büyütmelerde SEM görüntüleri a)5.00X, b) 15.00X, c)20.00X, d)50.00X . | 25 |
| Şekil 4.2. SEM görüntüleri a) ham h-BN, b) 2IU6S6..... | 26 |
| Şekil 4.3. Farklı sonikasyon sürelerinde hazırlanan nanosheetlere ait SEM görüntüleri a1, a2)2IU2S6, b1, b2)2IU4S6, c1, c2)2IU6S6 | 27 |
| Şekil 4.4. BNNSs'lerin TEM görüntüleri ve EDX analizi | 28 |
| Şekil 4.5. Yüzey üzerinden alınan orta kalınlıktaki nanosheetlerin kalınlık ve yanal boyut dağılımı | 29 |
| Şekil 4.6. Yüzey üzerinden alınan ince nanosheetlerin kalınlık ve yanal boyut dağılımı..... | 30 |
| Şekil 4.7. Yüzey üzerinden alınan kalın nanosheetlerin kalınlık ve yanal boyut dağılımı..... | 31 |
| Şekil 4.8. Bor nitrür nanosheetlerin 3 boyutlu yüzey görüntüsü..... | 32 |
| Şekil 4.9. 5 kez daldırılarak kaplanan BNNSs ince filminin AFM görüntüsü | 32 |
| Şekil 4.10. 20 kez daldırılarak kaplanan BNNSs ince filminin AFM görüntüsü | 33 |
| Şekil 4.11. 50 kez daldırılarak kaplanan BNNSs ince filminin AFM görüntüsü | 33 |
| Şekil 4.12. Bor nitrür-IPA çözeltisi kalibrasyon eğrisi..... | 34 |
| Şekil 4.13. Farklı santrifüj hızlarında ve büyüme oranlarında bor nitrür nanosheetlerin SEM görüntüleri a) 3200 rpm, 1.00X b) 3200 rpm, 100.00X c) 4000 rpm, 250X d) 4000 rpm, 80.00X | 36 |
| Şekil 4.14. Farklı piranha bekletme sürelerinde kaplanmış yüzeylerin | |

| | |
|---|----|
| SEM görüntüleri a, b) 10 dakika, c, d) 20 dakika, e, f) 30 dakika | 37 |
| Şekil 4.15. Piranha çözeltisinde 30 dakika bekletilip farklı silan oranları kullanılarak kaplanmış yüzeylerin SEM görüntüleri a, b) % 10, b, c) % 20, d, e) % 30..... | 38 |
| Şekil 4.16. Kaplanmamış cam numunesine ait IR spektrumu | 39 |
| Şekil 4.17. Yüzey iyileştirme sonucu elde edilen ince filmlerin IR spektrumu a) BNP10 b) BNP20 c) BNP30..... | 40 |
| Şekil 4.18. Yüzey iyileştirme sonucu elde edilen ince filmlerin IR spektrumu a) BNP30S10 b) BNP30S20 ve c) BNP30S30..... | 40 |
| Şekil 4.19. Kaplama yapılmayan cama ait farklı büyütmelelerde SEM görüntüleri a)2.00X, b)5.00X..... | 41 |
| Şekil 4.20. 5 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri a)2.00X, b)5.00X, c)20.00X, d)50.00X | 41 |
| Şekil 4.21. 10 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri a)2.00X, b)5.00X, c)20.00X, d)50.00X | 42 |
| Şekil 4.22. 20 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri a)2.00X, b)5.00X, c)20.00X, d)50.00X | 43 |
| Şekil 4.23. 30 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri a)2.00X, b)5.00X, c)20.00X, d)50.00X..... | 43 |
| Şekil 4.24. 50 kez daldırılarak oluşturulmuş BNNSs ince filminin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri a)2.00X, b)5.00X, c)20.00X, d)50.00X..... | 44 |
| Şekil 4.25. 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..... | 44 |
| Şekil 4.26. Bor nitrid tozunun Raman spektrumu..... | 45 |
| Şekil 4.27. Farklı daldırma sayılarında hazırlanan BNNSs ince filmlerine ait Raman spektrumları..... | 46 |
| Şekil 4.28. h-BN'e ait IR spektrumu..... | 47 |
| Şekil 4.29. Hazırlanan BNNSs daldırma çözeltisi IR spektrumu..... | 48 |
| Şekil 4.30. Farklı daldırma sayılarında elde edilen BNNSs ince filmlerin IR spektrumu | 49 |
| Şekil 4.31. Farklı daldırma hızlarında elde edilen BNNSs ince filmlerin | |

| | |
|--|----|
| IR spektrumu..... | 49 |
| Şekil 4.32. 50 kez daldırılarak kaplanan BNNSs ince filmlerin farklı sürelerde UV bozunmasından sonra IR spektrumları | 51 |
| Şekil 4.33. Tauc eğrisi ve BNNSs daldırma süspansiyonunun optik geçirgenliği..... | 52 |
| Şekil 4.34. Farklı daldırma sayılarında kaplanan BNNSs ince filmlerinin UV öncesi optik geçirgenlik sonuçları..... | 53 |
| Şekil 4.35. Farklı daldırma hızlarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin optik geçirgenlik sonuçları..... | 54 |
| Şekil 4.36. Kaplanmamış cam numunelerinin farklı sürelerde UV bozunmasından sonraki optik geçirgenlik sonuçları | 54 |
| Şekil 4.37. Farklı daldırma sayılarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin 15 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenlik sonuçları..... | 55 |
| Şekil 4.38. Farklı daldırma sayılarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin 25 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenlik sonuçları | 56 |
| Şekil 4.39. Farklı daldırma sayılarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin 75 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenlik sonuçları | 56 |
| Şekil 4.40. Farklı daldırma sayılarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin 120 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenlik sonuçları..... | 57 |
| Şekil 4.41. Farklı daldırma sayılarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin 170 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenlik sonuçları..... | 58 |
| Şekil 4.42. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez daldırılarak oluşturulan filmin geçirgenliğindeki % azalmanın belirlenebilmesi için oluşturulan model eşitliği | 58 |
| Şekil 4.43. Farklı daldırma sayılarında elde edilen ince filmlere ait optik mikroskop görüntüleri a)53, b)103, c)203, d)303, e)503..... | 59 |
| Şekil 4.44. Farklı daldırma hızlarında 5 kez daldırma sayısında elde edilen ince filmlere ait optik mikroskop görüntüleri a) 51, b)52, c)53, d)55..... | 60 |
| Şekil 4.45. Farklı daldırma sayılarında elde edilen ince filmler ile kaplanmış cam numunelerin eğilme dayanımı sonuçları | 60 |
| Şekil 4.46. Farklı daldırma sayılarında elde edilen ince filmler ile kaplanmış cam numunelerin elastik modül sonuçları | 61 |
| Şekil 4.47. 5 kez daldırılarak farklı daldırma hızlarında yapılan kaplamalar ile elde edilmiş cam numunelerin eğilme dayanımı sonuçları..... | 62 |

- Şekil 4.48.** 5 kez daldırarak farklı daldırma hızlarında yapılan kaplamalar ile elde edilmiş cam numunelerin elastik modül sonuçları..... 63
- Şekil 4.49.** 50 kez daldırılarak oluşturulmuş BNNSs ile kaplı camın farklı UV bozunma sürelerinde eğilme dayanımı sonuçları 64
- Şekil 4.50.** 50 kez daldırılarak oluşturulmuş BNNSs ile kaplı camın farklı UV bozunma sürelerinde elastik modül sonuçları 64
- Şekil 4.51.** Farklı UV bozunma sürelerinde 30 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisine konulmuş sızma zeytinyağlarının IR spektrumu 66
- Şekil 4.52.** Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisine konulmuş sızma zeytinyağlarının IR spektrumu..... 66
- Şekil 4.53.** 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 değerleri 67
- Şekil 4.54.** Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki sızma zeytinyağlarının $1742,59 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki absorbans değerleri 68
- Şekil 4.55.** Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki sızma zeytinyağlarının $2852,28 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki absorbans değerleri 69
- Şekil 4.56.** Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki sızma zeytinyağlarının $2921,09 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki absorbans değerleri..... 70
- Şekil 4.57.** Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisine konulmuş riviera zeytinyağlarının IR spektrumu..... 71
- Şekil 4.58.** Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki riviera zeytinyağlarının $1146,94 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki absorbans değerleri 72
- Şekil 4.59.** Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki riviera zeytinyağlarının $1729,46 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki absorbans değerleri 73

- Şekil 4.60.** Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki riviera zeytinyağlarının $2839,56 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki absorbans değerleri 74
- Şekil 4.61.** Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki riviera zeytinyağlarının $2908,23 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki absorbans değerleri 75
- Şekil 4.62.** Gallik asit kalibrasyon eğrisi 76
- Şekil 4.63.** Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının karşılaştırmalı toplam fenol içerikleri 77
- Şekil 4.64.** Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının karşılaştırmalı toplam fenol içerikleri 78
- Şekil 4.65.** Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının karşılaştırmalı toplam antioksidan aktivitesi 80
- Şekil 4.66.** Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının karşılaştırmalı toplam antioksidan aktivitesi 81
- Şekil 4.67.** Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının karşılaştırmalı K232 değerleri 82
- Şekil 4.68.** Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının karşılaştırmalı K270 değerleri 83
- Şekil 4.69.** Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez daldırılarak kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının karşılaştırmalı K232 değerleri 84
- Şekil 4.70.** Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının karşılaştırmalı K270 değerleri 85
- Şekil 4.71.** Farklı UV bozunma sürelerinde 30 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının L^* , a^* ve b^*

| | |
|--|----|
| değerleri | 86 |
| Şekil 4.72. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının L^* , a^* ve b^* değerleri..... | 87 |
| Şekil 4.73. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının karşılaştırmalı ΔE^* değerleri | 88 |
| Şekil 4.74. 30 kez kaplanmış şişe içerisindeki sızma zeytinyağlarının Δa^* ve Δb^* değerlerindeki değişim..... | 89 |
| Şekil 4.75. 50 kez kaplanmış şişe içerisindeki sızma zeytinyağlarının Δa^* ve Δb^* değerlerindeki değişim..... | 90 |
| Şekil 4.76. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının renk görselleri..... | 91 |
| Şekil 4.77. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının optik geçirgenlik sonuçları | 91 |
| Şekil 4.78. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının serbest yağ asidi değerlerinin karşılaştırılması | 92 |
| Şekil 4.79. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının serbest yağ asidi değerlerinin karşılaştırılması | 93 |

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 ortaya çıkmıştır. Buna ek olarak, laminer yapısının yağlayıcı ve korozyona dayanıklı özellikleri nedeniyle seramik matris kompozitlerindeki fiber kaplamalar için alternatif olarak geliştirilmiştir (Lii vd., 2002). Bor nitrür 4 farklı faza sahiptir bunlar: kübik (c-BN), hegzagonal (h-BN), wurtzite (w-BN) ve turbo statik (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 bulunmaktadır. Hegzagonal formdaki BN levhalar yüksek sıcaklıklarda bile bozulmayan seramiklere iyi bir yağlama özelliği kazandırmaktadır (Termoss vd., 2007; Paine ve Narula, 1990). Bor nitrür kaplamalar kimyasal buhar biriktirme, sol-jel, püskürtme (Lattemann vd., 2006), buharlaştırma, iyon ışını, titreşimli plazma (Deb vd., 2002) ve atomik tabaka biriktirme (Ferguson vd., 2002) 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 önemli 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).

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). 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 ambalaj malzemelerine 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 polisüfidler ve kromdur (Pajean, vd., 2006). 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).

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 özgünlüğünü 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 nanosheetlerin 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) 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 absorpsiyon analizi gerçekleştirilmiştir. Bozundurma sonucunda zeytinyağlarının toplam fenol miktarı, antioksidan giderim aktivitesi ve serbest yağ asidi miktarı belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Proje kapsamında yapılan literatür araştırmaları her bir uygulama adımı için çizelge şeklinde sunulmuştur. Bor nitrür nanosheet üretimi için yapılmış çalışmalar özet şeklinde Çizelge 2.1’de sunulmuştur.

Çizelge 2.1. Bor nitrür nanosheet üretimi ile ilgili yapılmış literatür araştırmaları.

| Yazar | Yıl | Kullanılan Çözücü | Metot | Önemli Sonuçlar |
|-----------------|------|---|-------------------------|--|
| Zhi vd. | 2009 | DMF | Sıvı Eksfoliasyon | Kalınlığı 3-7 nm aralığında değişen nanosheetler elde edilmiştir. Verimi ise %0,1 olarak bulunmuştur. Kompozitlerin mekanik mukavemetini %22 oranında arttırmışlardır. |
| Wang vd. | 2011 | Metansülfonik Asit | Sıvı Eksfoliasyon | Veriminin 0,3 mg/ml’ye kadar çıkabileceği sonucuna varmışlardır. BNNS’lerin çoğunun kalınlığı 3 nm’den daha düşük bulunmuştur. |
| Bhimanapati vd. | 2014 | Fosforik ve sülfürik asit karışımı | Hummer’s metodu | h-BN nanosheetlerinin, 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. |
| Lei vd. | 2015 | - | Bilyalı öğütme destekli | Eksfoliye edilmiş BN tabakalarının önerilen üre destekli, yüksek enerjili bilyalı değirmen işleminde verimi %85 olarak bulunmuştur. Elde edilen nanosheetler birkaç katmandan oluşmaktadır. Kalınlıkları 2,5 nm iken yanıl boyutları ise 100 nm’nin altındadır. |
| Marsh vd. | 2015 | Metanol (MeOH), etanol (EtOH), 1-propanol (1-prop), 2-propanol (IPA), | Sıvı Eksfoliasyon | Suda %60 w/w’lik bir tBA karışımının en etkili olduğunu belirtmişlerdir. TEM görüntüleri ise tabakaların pul pul dökülmesini onaylamıştır. Kalınlık: 7-9 nm olarak bulunmuştur. |

| | | | | |
|-----------|------|---|---|--|
| | | aseton ve tert-bütanol (tBA) | | |
| Fan vd. | 2016 | Sodyum hipoklorit sulu çözelti | Bilyalı öğütme destekli | Birkaç katmanlı (2-4 tabaka) %21 verimle bor nitrür nanosheet elde etmişlerdir. |
| Lin vd. | 2016 | - | Atomik tabaka yöntemi | h-BN, nanosheetin yaklaşık 1,36 nm (dört atomik katman) kalınlığında ve neredeyse şeffaf bir morfolojiye sahip olduğunu ve alanda düzinelerce kare mikron gösterdiği tespit edilmiştir. |
| Liu vd. | 2016 | Sodyum dodesilbenzensülfonat (SDBS)/su | Sıvı Eksfoliasyon | Ahşap için yüksek performanslı bağlayıcı içermeyen, yangına dayanıklı kaplama olarak eksfoliasyonlu h-BN nanosheetlerin kullanımını kanıtlamışlardır. Ateşe maruz kaldıktan sonra ahşap malzemenin yüzeyi bozulmadan kalmıştır. |
| Yuan vd. | 2017 | Alkali işlem | Düşük sıcaklıkta ısıl genişleme destekli ultrasonik pul pul dökülme | Karakterizasyon sonuçları elde edilen BNNS'lerin çoğunlukla az katmanlı, geniş alanlı, yanal büyüklüğünün ortalama 1,6 mm ve ortalama veriminin %26 olduğunu göstermiştir. |
| Zhang vd. | 2017 | Monoethanolamin sulu çözeltisi | Sıvı Eksfoliasyon | %30'luk MEA çözeltisinin, BNNS'leri halihazırda bilinen çözücülerden daha verimli bir şekilde pullaştırabildiğini ve %42'ye kadar yüksek bir verimin elde edildiğini göstermektedir. |
| Chen vd. | 2019 | Şeker (sukroz) molekülleri, organik sıvılar | Mekanik Kimyasal Eksfoliasyon | Bu yöntemle %87,3'lük yüksek bir eksfoliasyon verimi elde edilmiştir. |

Yüzey iyileştirmesi ile ilgili yapılmış literatür çalışmaları ise Çizelge 2.2’de sunulmuştur.

Çizelge 2.2. Yüzey iyileştirmesi ile ilgili yapılmış literatür araştırmaları.

| Yazar | Yıl | Kullanılan Yüzey İyileştirme | Yüzey Modifikasyonu | Önemli Sonuçlar |
|---------------------|------|--|---------------------|---|
| Wang ve Awadelkarim | 1998 | Amonyum/hidrojen peroksit/su ($\text{NH}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) ve hidroklorik asit/hidrojen peroksit/su ($\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) | - | Yüzey iyileştirmesi yapılan ve yapılmayan cam karşılaştırıldığında cam yüzeyinde meydana gelen silisyum ile zengin yüzey transistör özelliklerini olumlu etkilemiştir. |
| Muralidhar vd. | 2000 | PVB ile kaplama | - | PVB sheet ve PVB lamine cam kullanılarak yapılan yüksek hızlı çekme deneylerinin deney sonuçları, PVC’nin gerilme-uzama eğrisinin, gerilme oranına göre büyük ölçüde değiştiğini göstermiştir. |
| Aguilar vd. | 2012 | PVB ile kaplama | - | PVB ile kaplanmış cam numunelerinde yapışma mukavemeti değerleri ara yüzey yapışma direncinin yüksek olduğunu göstermiştir. |

| | | | | |
|------------|------|--|---|--|
| Nguyen vd. | 2016 | 3:1 hidrojen peroksit: sülfürik asit ($H_2O_2:H_2SO_4$) oranında piranha çözeltisi | Oksijen plazma (negatif polarite arttırmak için) amonyak plazmasında (amin gruplarını arttırmak için) | Oksijen ve amonyak plazma ile muamele edilen yüzeylerdeki karbon miktarının diğer iki yöntemle göre oldukça azaldığı tespit edilmiştir. |
| Ahmad vd. | 2017 | PVB kaplama | - | PVB ince filminin camın optik ve hidrofobik özelliklerini geliştirdiğini gözlemlemiştir. |

Zeytinyağı depolaması ile ilgili yapılmış çalışmalar ise Çizelge 2.3'te sunulmuştur.

Çizelge 2.3. Zeytinyağı depolaması ile ilgili yapılmış literatür araştırmaları.

| Yazar | Yıl | Saklama Koşulu | Önemli Sonuçlar |
|-------------|------|---|--|
| Capanio vd. | 2005 | Işık ve karanlıkta depolama etkisi, 12 ay | Işık 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. |

| | | | |
|----------------|------|--|--|
| Luna vd. | 2006 | UV Bozunma | UV bozunması sonrasında acı ve meyveli duyuşal özelliklerin yoğunluğu ile toplam fenol ve yağ asit miktarları düşerken, bozulmuş içeriklerin duyuşal özellikleri artmıştır. |
| Vacca vd. | 2006 | Renksiz cam şişelerde, 2, 4, 6, 8, 12 ve 18 aylık depolama | 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. Maruz kalma koşulları ile ilgili olarak, karanlıkta depolama beklendiği gibi yağın kalitesini korumakta daha iyi sonuç göstermiştir. |
| Pristouiri vd. | 2010 | Saydam cam, şeffaf polietilen tereftalat (PET), şeffaf PET + UV engelleyici, şeffaf alüminyum folyo ve şeffaf polipropilen (PP) şişeler ile kaplanmış PET-0-12 ay depolama | Sonuçlar, zeytinyağı ambalajı için en iyi ambalaj malzemesinin cam ve ardından PET olduğunu göstermiştir. PP'nin zeytinyağı depolaması için uygun olmadığını 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. |
| Dabbou vd. | 2011 | Farklı ambalaj malzemelerinde (paslanmaz çelik, kavanoz, | Kavanozlarda ve PET'de depolanan yağlarda antioksidanların (karoten, klorofil ve toplam fenol) içeriğinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Kalite indeksleri, ambalaj malzemesi tipi ve depolama |

| | | | |
|----------|------|---|---|
| | | şeffaf polietilen tereftalat, berrak cam ve koyu cam şişeler), 0-12 ay 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. |
| Kocaayan | 2013 | 2 farklı depolama ortamı: karanlık ve ışıklı, 2 farklı ambalaj materyali: cam ve plastik şişe | 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. |

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 lamaları (ISOLAB, $25,4 \times 76,2 \text{ mm}$ ebatında ve 1-1,2 mm kalınlığında) ve cam deney tüpleri ($16 \times 100 \text{ mm}$) 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, $1,095 \text{ g/mL}$) ekstrakt çözeltisine eklenmiştir. Zeytinyağlarının özgül absorpsiyon değerlerinin belirlenmesi için siklohekzan (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 nanosheetlerin sentezine ait şematik diyagram Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Bor nitrür nanosheet (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 nanosheetleri ayırmak için 6000 rpm’de 30 dakika santrifüj (Centurion, C2 Series) edilmiştir. Çözeltinin üzerinde yüzen kısım yeni bir şişeye alınmıştır. Bu çözelti bor nitrür nanosheet 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. Çizelge 3.1’de yüzey iyileştirmesi için gerçekleştirilen deney koşulları verilmiştir.

Çizelge 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 çözeltiliye 5 kez daldırılmıştır ve çözeltili içerisinde 5 dakika bekletilmiştir. Burada kullanılan bor nitrür nanosheet çözeltilisi, 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 nitrülenmiştir.

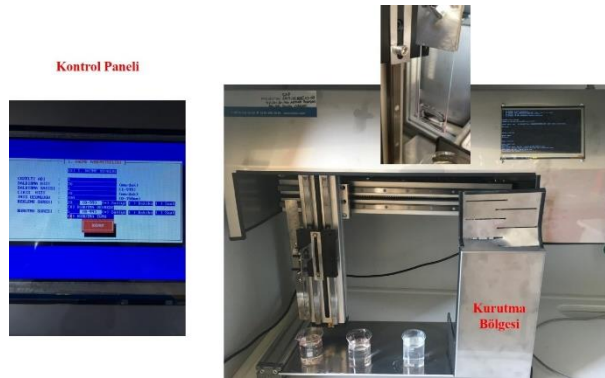
3.4. İnce Film Oluşumu

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 nanosheet ince filmlerin oluşumuna ait şematik gösterim Şekil 3.2’de verilmiştir.

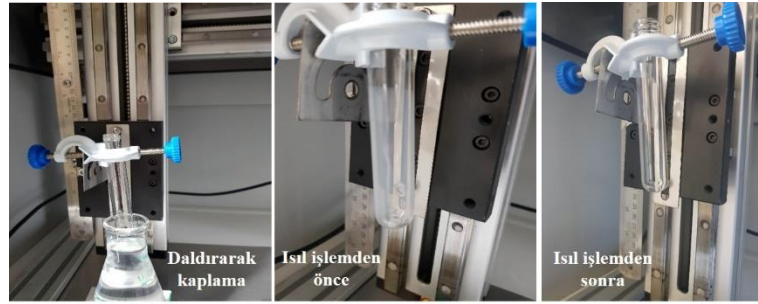


Şekil 3.2. Bor nitrür nanosheet ince film oluşumu.

Temizlenen cam yüzeyler ortamda kurumaya bırakılmıştır. Tamamen kuru ve temiz yüzeyler kaplama yapılacak malzeme ile cam yüzey arasındaki yapışmayı arttırmak amacıyla daldırarak kaplama cihazı (ETOKS Elektronik ve Yazılım A.Ş.) kullanılarak öncelikle PVB çözeltisine 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 nanosheet çözeltisine farklı daldırma sayılarında (5, 10, 20, 30, 50) daldırılıp çıkartılmıştır. Camlar çözelti içerisinde 30 saniye bekletilmiştir. Çizelge 3.2’de bor nitrür nanosheet ince filmleri oluşumuna ait deneysel çalışma koşulları verilmiştir. İnce film üzerindeki fazla çözeltinin uzaklaşması için ince filmler 400°C’de 2 saat boyunca kül fırınında (Protherm, PTF 12/38/250) ısıl işleme 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.

Çizelge 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 Çizelge 3.3'te verilmiştir. Listede pg kodu ile gösterilen kodlar kaplama yapılmamış cam örneklerine aittir.

Çizelge 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.

Çizelge 3.4. BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağı örneklerinin UV ışımına 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. Çizelge 3.4 BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağı örneklerinin UV ışımına maruz kalma koşullarını içermektedir. Çizelge 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.

Çizelge 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 nanosheetlere, ince filmlere ve UV bozunması sonrasında zeytinyağı örneklerine çeşitli karakterizasyonlar yapılmıştır.

3.6.1. BNNSs'lerin TEM analizi

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

SEM analizi yapılmadan önce görüntüsü alınacak yüzey platin veya paladyum/altın ile kaplanmıştır. Farklı şartlarda hazırlanan bor nitrür nanosheet süspansiyonları bakır tabaka üzerine damlatarak kaplama metodu ile kaplanmıştır ve görüntüler bu tabaka üzerinden alınmıştır. Sıvı eksfoliasyon yöntemiyle elde edilen bor nitrür nanosheetlerin, farklı koşullarda elde edilmiş ince filmlerin ve UV bozunma öncesi ve sonrası ince filmlerin morfolojik görüntüsü farklı büyütme ölçeklerinde SEM (Zeiss Supra 40VP, Germany) analizi ile incelenmiştir. Bor nitrür nanosheetlerin yanal 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

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

3.6.5. İnce filmlerin ve zeytinyağı örneklerinin FT-IR analizi

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

Oluşturulan ince filmlerin Raman analizi (Kaiser Raman RXN1) gerçekleştirilerek yapıdaki fazlar ve titreşim ortaya konulmuştur. Bor nitrür nanosheetlerin 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

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 ± 2°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/ mm² 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 fenolik ekstraktlarının toplam fenol içeriği; Gallik asit olarak mg GAE/kg yağ cinsinden 765 nm'de Folin-Ciocalteau spektrofotometrik yöntemi kullanılarak belirlenmiştir (Montedoro vd., 1992). 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 aynısı farklı derişimlerde hazırlanan gallik asit çözeltilerine de uygulanmıştır (Yıldırım, 2009).



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

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 3.9).

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 3.9. DPPH analizi için hazırlanan zeytinyağı ekstraktları.

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

Zeytinyağı örneklerinin özgül absorbans katsayılarının belirlenmesi için Avrupa Resmi Analiz Yöntemi (European Union Commission, 1991) kullanılmıştır. 250 mg zeytinyağı tartılmıştır. Tartılmış numune, 25 mL'lik bir balon jojeye 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

Zeytinyağı numunelerinin L^* , a^* ve b^* değerleri 3nh marka (NR200) renk ölçüm cihazı (spektrofotometre) (Şekil 3.10) ile belirlenmiştir. Farklı koşullarda depolanan ve farklı sürelerde UV ışınına 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 3.10. Renk ölçüm cihazı.

3.6.14. Zeytinyağı örneklerinde serbest yağ asit analizi

Serbest yağ asit değerinin % oleik asit cinsinden belirlenmesi için Avrupa Resmi Analiz Metodları (EEC 1991) 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):

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

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

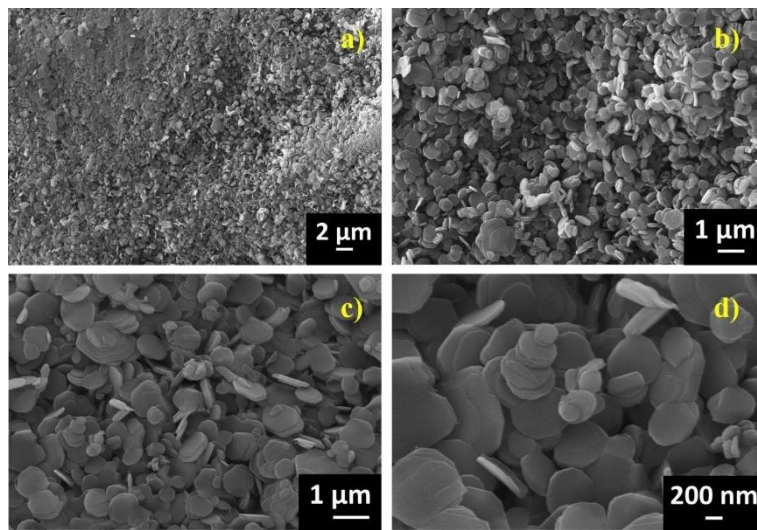
İstatistiksel analiz için IBM SPSS 24.0 yazılımı kullanılmıştır. Kaplama tipi ve UV ışınlama süresi arasındaki karşılaştırma, sürekli değişkenler için ortalamalar ve standart hatalar veya orijinal değişkenler dahil kategorik değişkenler için frekanslar kullanılarak yapılmıştır. Sürekli değişkenler için kaplama tipi ve UV ışınlama süresi arasındaki farklar tek yönlü ANOVA kullanılarak analiz edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. BNNSs Üretimi

BNNSs üretimi sonrası sonuçlar değerlendirilmeden önce hekzagonal bor nitrür 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.

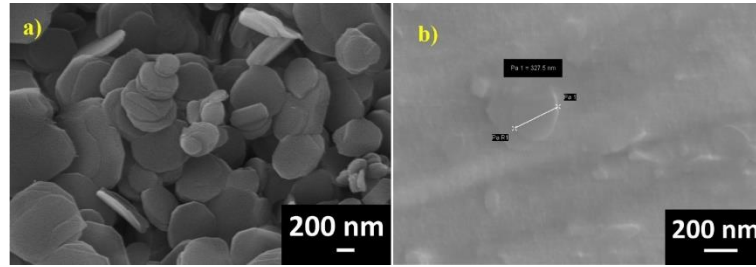
Şekil 4.1 2 boyutlu BNNSs sentezinde kullanılan mikron boyutundaki hekzagonal bor nitrüre ait farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntülerini içermektedir.



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

Hekzagonal bor nitrürün SEM görüntüleri incelendiğinde yapısının homojen şekilde dağıldığını ve plaka şeklinde olduğunu söylemek mümkündür. Bor nitrür parçacıkları yığın formunda birbirleriyle etkileşim içinde bulunmaktadır. h-BN tozunun yanal büyüklüğü $\sim 1-2 \mu\text{m}$ 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

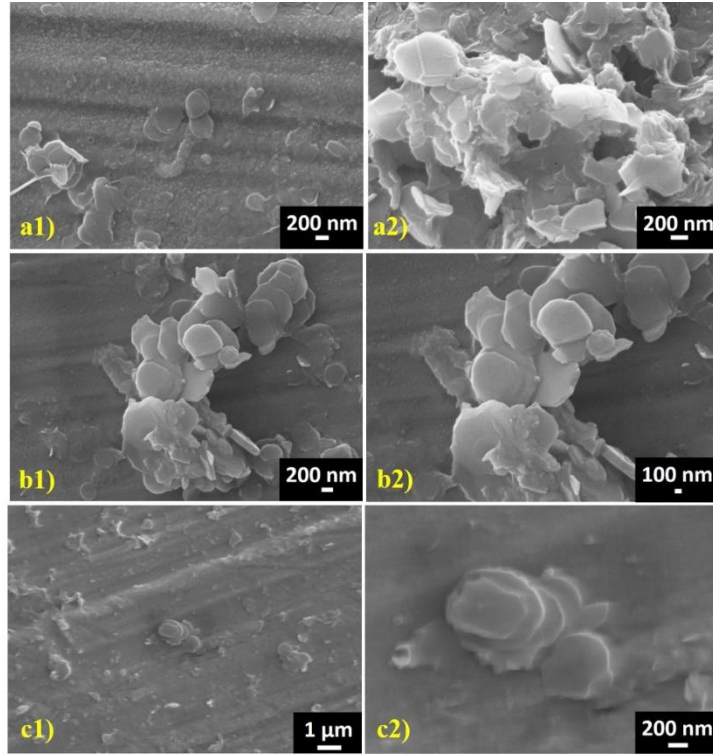
yaklaşık 1 μm 'dir, plakanın bazal düzlem ile paralel olan boyutları daha büyüktür (Sahni vd., 2018). Şekil 4.2 ham bor nitrür ile 6 saat eksfoliasyon sonrası elde edilmiş bor nitrür nanosheetlere ait SEM görüntüsünü içermektedir. Bozulmamış ham yapı ve 2 boyutlu yapı karşılaştırıldığında etkili bir 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). Nanosheetlerin çapı 100-300 nm arasında değişmektedir.



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

4.1.1. BNNSs'lerin SEM analizi

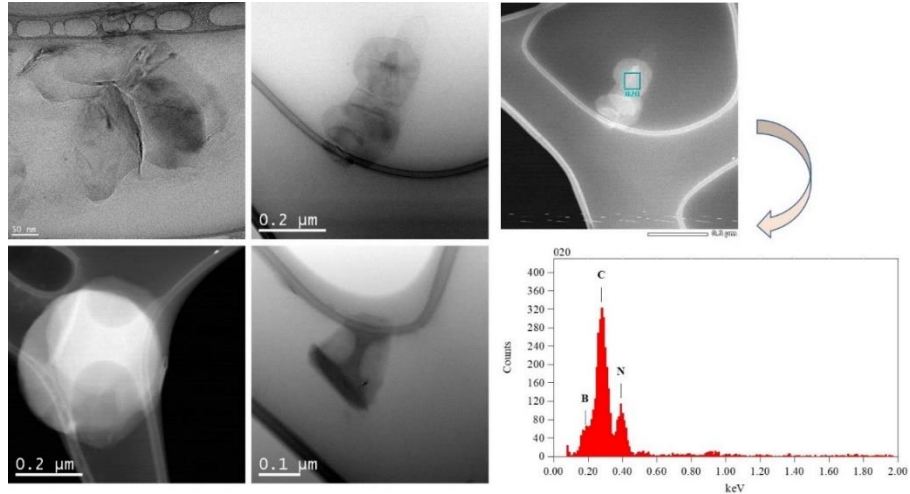
Farklı koşullarda elde edilen bor nitrür nanosheetlerin morfolojik görüntülerini incelemek amacıyla farklı büyütmelerde SEM görüntüleri alınmıştır. Nanosheetler bakır plaka üzerine damlatarak kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Şekil 4.3 farklı sonikasyon sürelerinde elde edilmiş olan nanosheetlere ait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



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

4.1.2. 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, nanosheetlerin çoğunun herhangi bir konik kenar morfolojisi olmadan büküldüğünü ve kaydırıldığını ortaya koymaktadır. TEM şekillerinde koyu renkte görünen kısımlar daha kalın bir nano tabaka gösterirken, saydam görünür kısımlar yaklaşık 5-10 tabakadan oluşan bor nitrür nanosheetleri göstermektedir. BNNSs'ler kenarları temiz, atomik ölçekte ve yüzeyinde amorf bir tabaka bulunmamaktadır (Deepika vd., 2014; Xue vd., 2013).



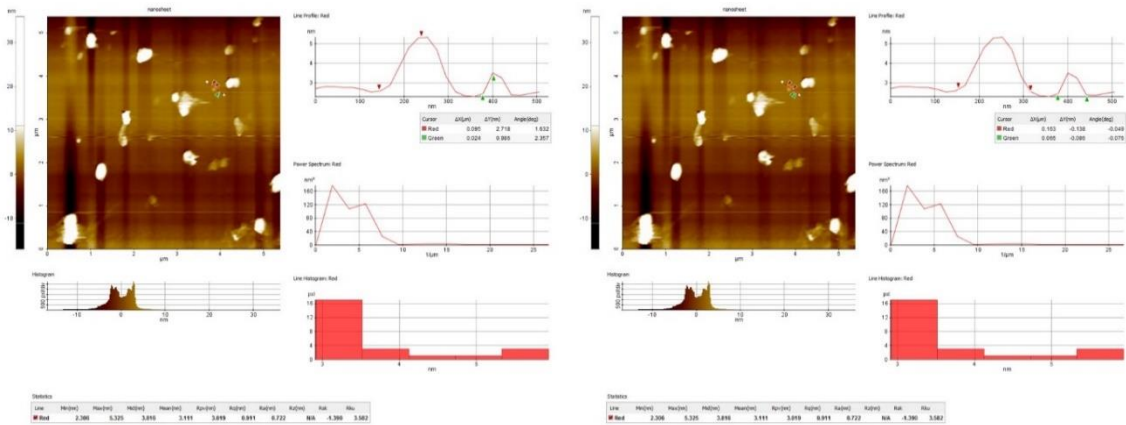
Şekil 4.4. BNNSs'lerin TEM görüntüleri ve EDX analizi.

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 stokiometrik kompozisyonu ile uyum göstermektedir (Mahdizadeh vd., 2017). EDX analizleri incelendiğinde, yapıda bor ve azottan başka bir element saptanmamıştır. Karbon elementi numune hazırlama koşullarından dolayı analizde tespit edilmiştir. BN nanosheet TEM ızgarası üzerinde bir karbon destek filmi üzerinde dağıtıldığı için karbon piki ortaya çıkmıştır.

4.1.3. BNNSs'lerin AFM analiz sonuçları

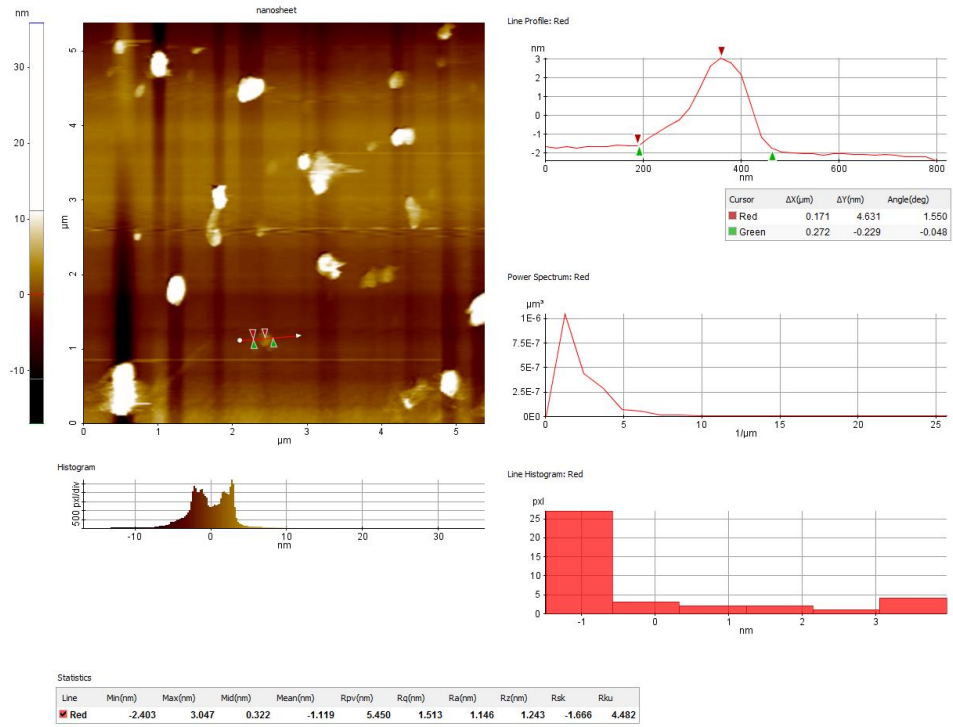
Bor nitrür nanosheetlerin kalınlıkları ve üç boyutlu yüzey görüntüleri Atomik Kuvvet Mikroskobu kullanılarak belirlenmiştir. Nanosheetlerin görüntüleri silikon wafer yüzeyinin daldırma çözeltilisine 1 kez daldırılmasıyla elde edilen kısım üzerinden alınmıştır. Şekil 4.5 yüzey üzerinde orta kalınlıktaki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

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

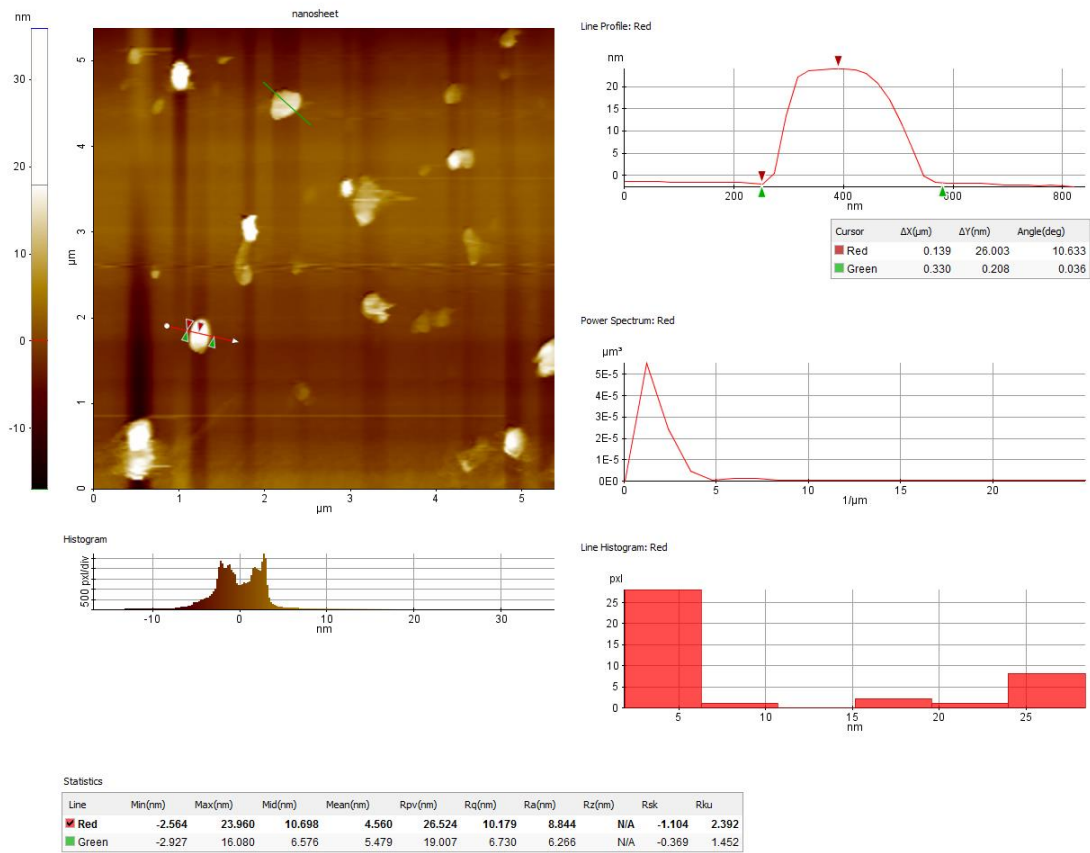


Şekil 4.5. Yüzey üzerinden alınan orta kalınlıktaki nanosheetlerin kalınlık ve yanal boyut dağılımı.

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

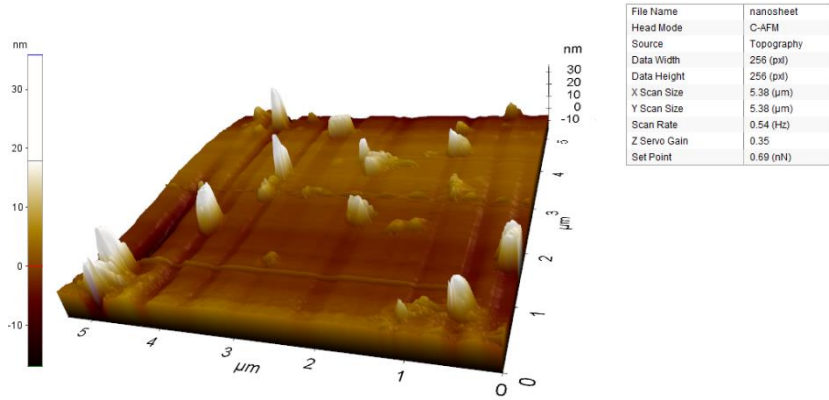


Şekil 4.6. Yüzey üzerinden alınan ince nanosheetlerin kalınlık ve yanal boyut dağılımı.

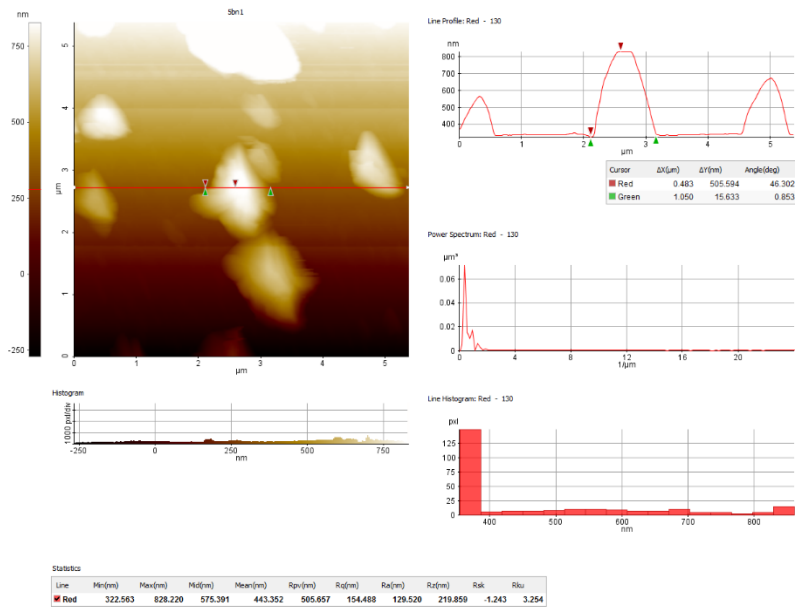


Şekil 4.7. Yüzey üzerinden alınan kalın nanosheetlerin kalınlık ve yanıl boyut dağılımı.

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

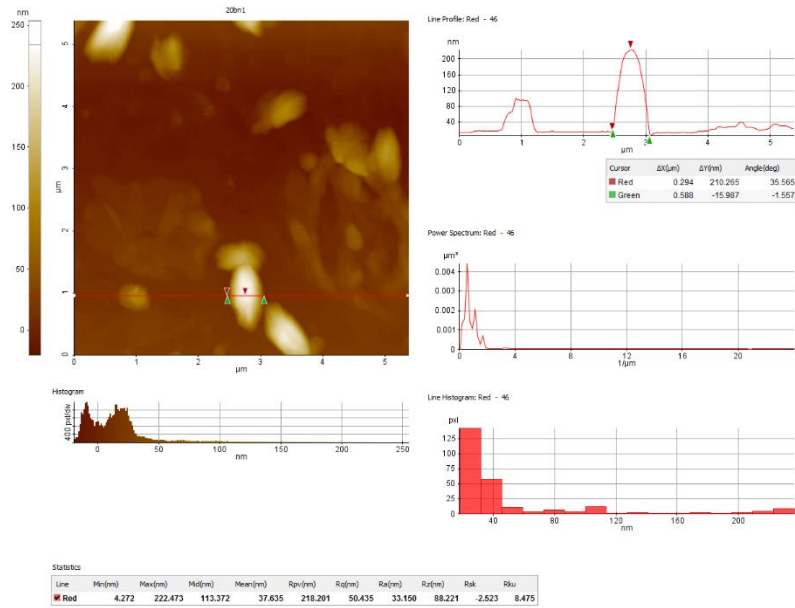


Şekil 4.8. Bor nitrür nanosheetlerin 3 boyutlu yüzey görüntüsü.

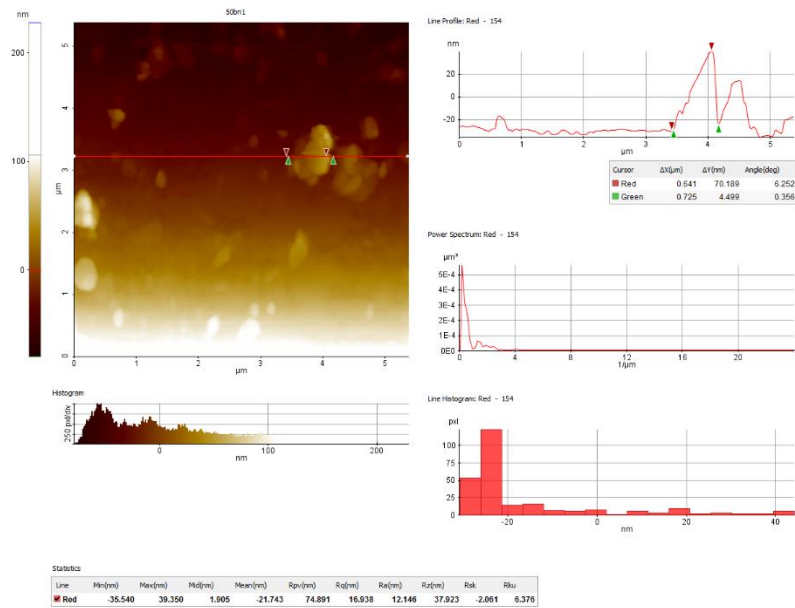


Şekil 4.9. 5 kez daldırılarak kaplanan BNNSs ince filminin AFM görüntüsü.

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



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



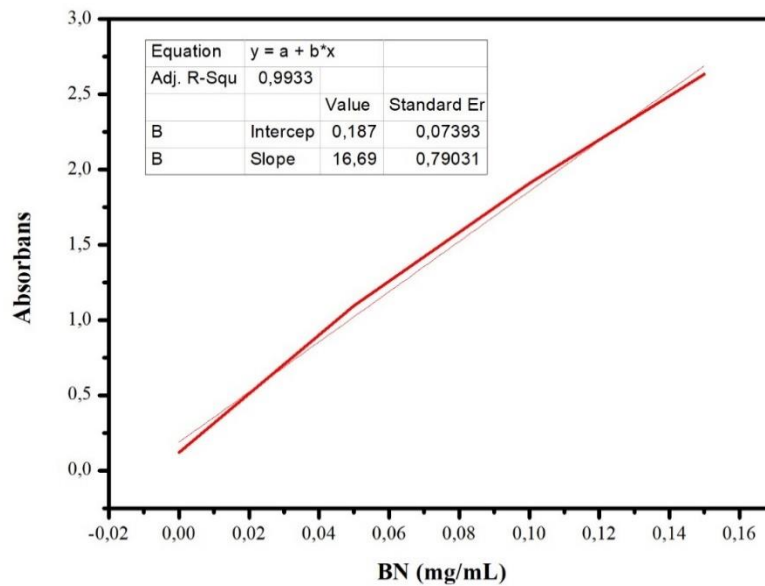
Şekil 4.11. 50 kez daldırılarak kaplanan BNNSs ince filminin AFM görüntüsü.

50 kez daldırılarak kaplama sonucunda oluşan ince filmlerde nanosheetler daha belirgin şekilde ortaya çıkmıştır. 5 kez daldırılarak kaplanan yüzeylerde tutunan nanosheetler daha koyu renktedir ve kalınlıkları daha fazladır (400-800 nm). 20 kez

daldırılarak elde edilen ince filmde ise nanosheetler 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 nanosheetlerin daha homojen olarak tutunduğu ve kalınlıklarının ise 0-20 nm arasında değiştiği gözlenmiştir.

4.1.4. BNNSs'lerin verim analiz sonuçları

Bor nitrür nanosheetlerin konsantrasyon değerlerini hesaplamak amacıyla UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi kullanılmıştır. 0, 0,05, 0,1 ve 0,15 mg/mL konsantrasyonlarında izopropil alkol kullanılarak bor nitrür çözeltileri hazırlanmıştır ve 400 nm dalga boyunda absorbans değerleri not edilmiştir. Konsantrasyon değerlerine karşılık gelen absorbans değerleri grafiğe dökülerek kalibrasyon eğrisi (Şekil 4.12) oluşturulmuştur. 2, 4 ve 6 saat sonikasyon süreleri sonrasında elde edilen bor nitrür nanosheetlerinin miktarı kalibrasyon eğrisi denklemi ($y=16,69x+0,187$) kullanılarak bulunmuştur. Çizelge 4.1'de farklı sonikasyon sürelerinde elde edilen nanosheetlere ait absorbans değerleri ve konsantrasyon miktarları verilmiştir.



Şekil 4.12. Bor nitrür-IPA çözeltileri kalibrasyon eğrisi.

Değerler incelendiğinde sonikasyon süresi arttıkça bor nitrür nanosheet veriminin kısmen de olsa arttığı bulunmuştur.

Çizelge 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 |

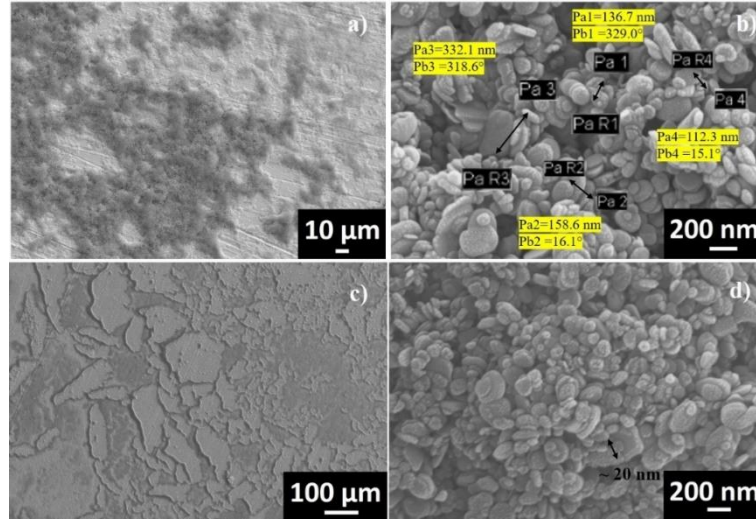
En yüksek verim %6,78 olarak 6 saat sonikasyon süresi ve 6000 rpm santrifüj hızı sonucunda elde edilmiştir.

4.2. 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.

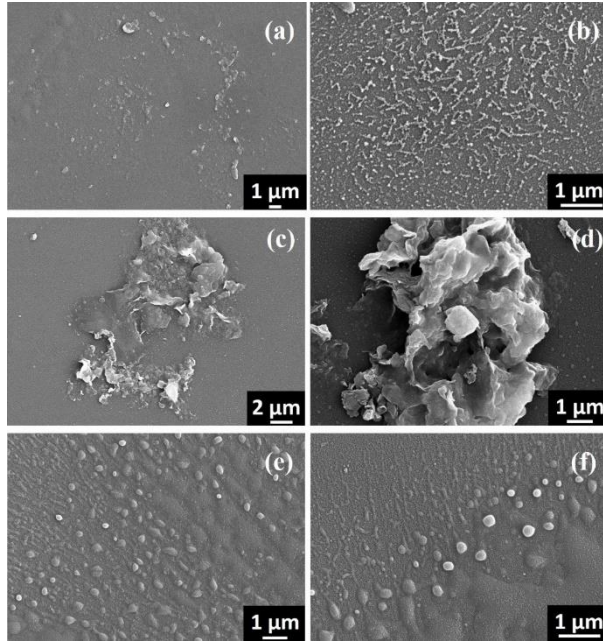
4.2.1. İnce filmlerin SEM analiz sonuçları

Şekil 4.13 izopropil alkol ve su karışımının bir çözelti olarak kullanıldığı, 3200 ve 4000 rpm’de elde edilen bor nitrür nanosheetlerin SEM görüntülerini içermektedir. SEM analizinden önce yüzey platin ile kaplanmıştır. Şekil 4.13-b incelendiğinde nanosheetlerin yanal boyutlarının 100-300 nm arasında değiştiği görülmüştür. Eksfoliasyon işleminde nano boyutlu bulk h-BN tozu kullanıldığından, elde edilen nanosheetler oldukça kalındır (yaklaşık 20 nm). 4000 rpm’deki SEM görüntülerinde (Şekil 4.13-d), daha ince nanosheetler oluşmuştur.



Şekil 4.13. Farklı santrifüj hızlarında ve büyütme oranlarında bor nitrür nanosheetlerin SEM görüntüleri a) 3200 rpm, 1.00X b) 3200 rpm, 100.00X c) 4000 rpm, 250X d) 4000 rpm, 80.00X.

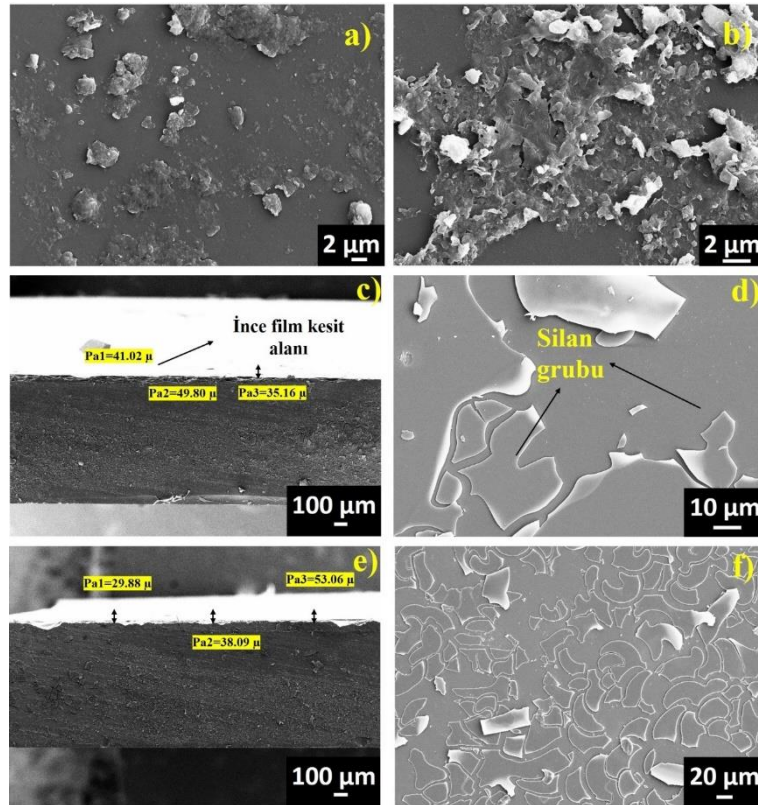
Piranha çözeltisi içerisinde farklı bekleme sürelerine sahip kaplanmış yüzeylerin SEM görüntüleri, Şekil 4.14'te verilmiştir. Şekil 4.14- a, b, cam yüzeylerin piranha çözeltisinde 10 dakika boyunca bekletilmesiyle elde edilen kaplamaların farklı büyütme oranlarındaki görüntülerini göstermektedir. SEM 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 4.14-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 4.14-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 4.15 silan ve piranha çözeltisi ile modifiye edilmiş cam yüzeylerinin SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 4.15-a'da, cam yüzeylerinin piranha çözeltisinde 30 dakika bekletilmesi ve daha sonra %10'luk bir silan ve bor nitrür nanosheet çözeltisine daldırılmasıyla elde edilen yüzeylerin görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.14. Farklı piranha bekleme sürelerinde kaplanmış yüzeylerin SEM görüntüleri a, b) 10 dakika, c, d) 20 dakika, e, f) 30 dakika.

Şekil 4.15-a ve b incelendiğinde cam yüzey ve malzeme arasındaki yapışmanın, silan ile kaplanmamışa kıyasla (Şekil 4.14) %10'luk bir silan geliştirmesinden sonra arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.15-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 42.774μ 'dir. Şekil 4.15-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 nanosheetleri silan grubu üzerinde birikmiştir. Cam yüzeyinde kaplanmış silan grubunun kısmen parçalandığı da görülmektedir. İnce film kaplamanın ortalama kalınlığı $37,25 \mu$ 'dir. 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 adımında hidroksil grupları ile reaksiyona girerler. Bu reaksiyonların bir sonucu olarak, camın yüzeyi aktive edilir ve kaplama malzemesi yüzey tarafından iyileştirilir (Dvir ve Gottlieb, 2007). SEM görüntüleri incelendiğinde silan miktarı arttıkça ince film oluşumu tamamlanmaya başlamıştır.

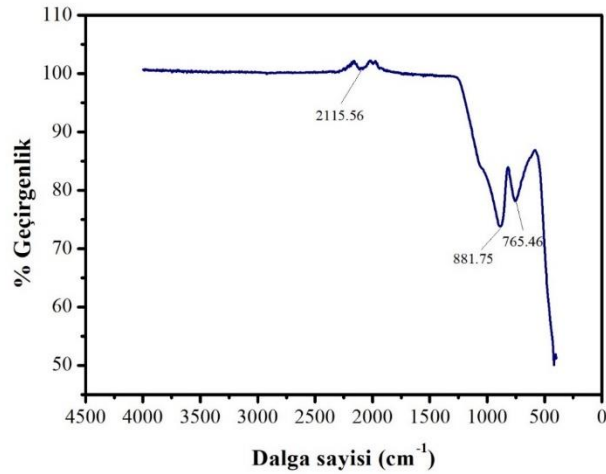


Şekil 4.15. Piranha çözeltisinde 30 dakika bekletilip farklı silan oranları kullanılarak kaplanmış yüzeylerin SEM görüntüleri a, b) %10, b, c) %20, d, e) %30.

Görüntülere göre, çift katmanlı bir kaplamanın oluştuğu 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 nanosheetleri cam yüzey üzerine kaplanmadan önce PVB ile kaplanmıştır ve bor nitürün tutunması kolaylaştırılmıştır.

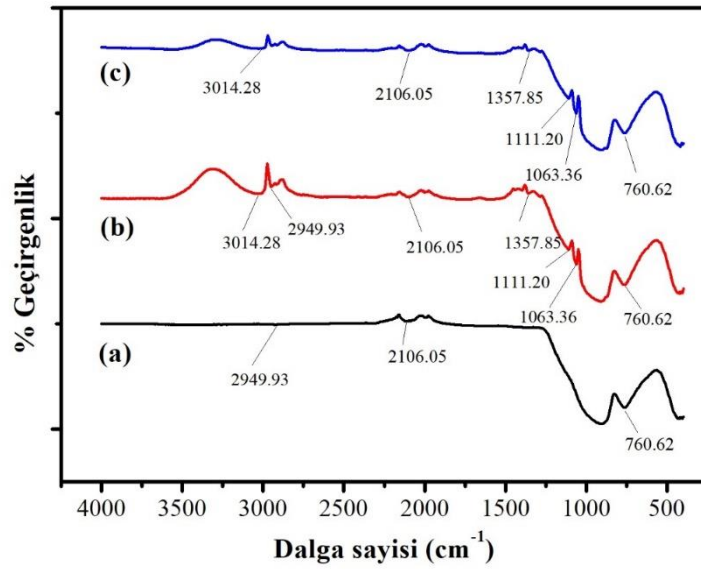
4.2.2. İnce filmlerin FT-IR analiz sonuçları

FT-IR analizleri, 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında yapılmıştır. Şekil 4.16 kaplanmamış cam laminin IR spektrumunu göstermektedir. Şekil 4.17 ve 4.18 piranha ve silan modifikasyonları sonucunda elde edilen ince filmlerin IR spektrumunu göstermektedir. Şekil 4.17 cam yüzeylerin piranha çözeltisinde farklı zamanlarda bekletilmesiyle elde edilen ince filmlerin IR spektrumunu göstermektedir. 2949,93 cm^{-1} dalga boyundaki stres, asimetrik 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 (Şekil 4.17 ve 4.18) NCO gruplarını göstermektedir.

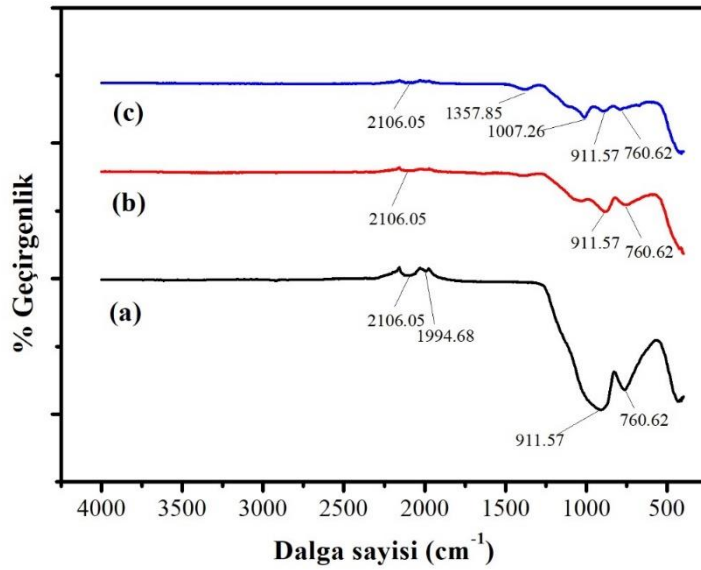


Şekil 4.16. Kaplanmamış cam numunesine ait IR spektrumu.

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. Tüm numunelerde 760,62 cm^{-1} 'deki stres (Şekil 4.16, 4.17, 4.18), cam yapıda mevcut silikonun oksijene bağlı Si-O veya O-Si-O bağını ifade etmektedir (Rubio vd., 2013). %30 silan ile hazırlanan çözelti ile kaplanmış filmlerin spektrumunda (Şekil 4.18), 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.



Şekil 4.17. Yüze iyileştirme sonucu elde edilen ince filmlerin IR spektrumu a) BNP10 b) BNP20 c) BNP30.



Şekil 4.18. Yüze iyileştirme sonucu elde edilen ince filmlerin IR spektrumu a) BNP30S10 b) BNP30S20 ve c) BNP30S30.

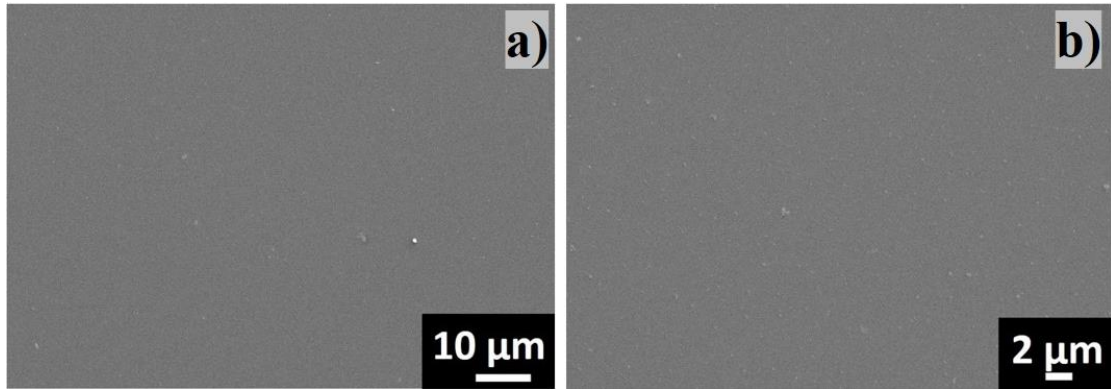
4.3. İnce Film Oluşumu

Bor nitrür nanosheetler 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.

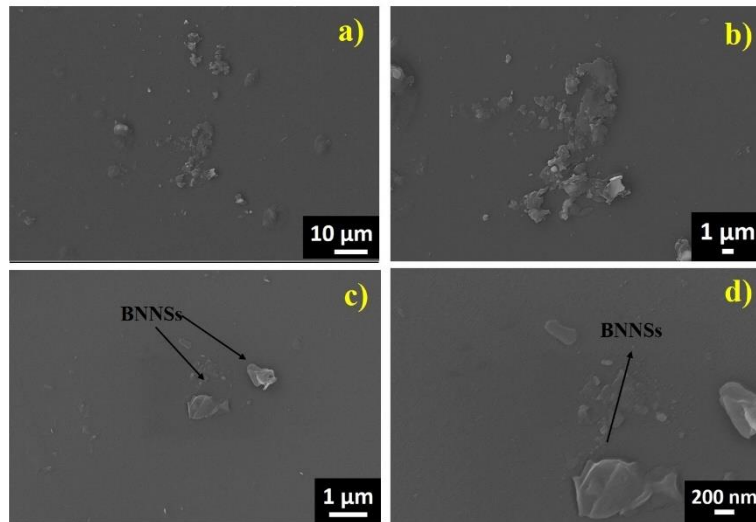
4.3.1. İnce filmlerin SEM analiz sonuçları

Kaplama yapılmayan cam numunelerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.19'da verilmiştir.



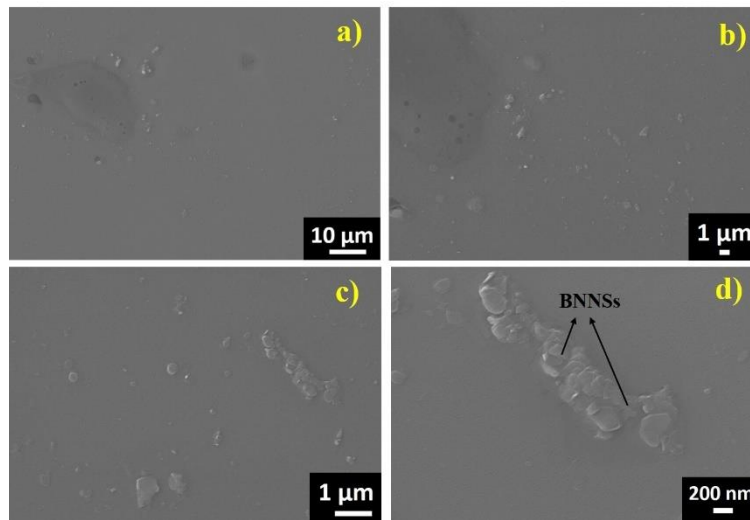
Şekil 4.19. Kaplama yapılmayan cama ait farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri a)2.00X, b)5.00X.

Öncesinde temizlenmiş fakat kaplanmamış cam yüzeylerin SEM görüntüsü 2 farklı büyütmede alınmıştır. Yüzey incelendiğinde pürüzsüz ve temizdir. 5 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20. 5 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri a)2.00X, b)5.00X, c)20.00X, d)50.00X.

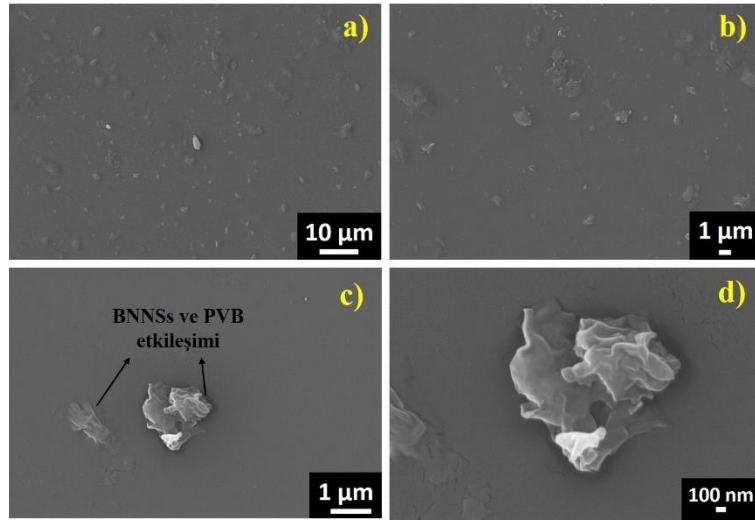
Görüntüler incelendiğinde 5 kez daldırarak kaplamada yüzeye tutunan BNNSs'nin çok fazla olmadığı görülmüştür. PVB ile etkileşim daldırma sayısı az olduğu için net bir şekilde gözlenememiştir. Farklı büyütme oranlarında yüzeyde biriken BNNSs yapıları gözlenmiştir. 10 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütme oranları SEM görüntüleri Şekil 4.21'de verilmiştir. 5 kez daldırarak kaplanmış cam numunesi ile karşılaştırıldığında yüzeydeki tutunmanın daha fazla olduğunu söylemek mümkündür.



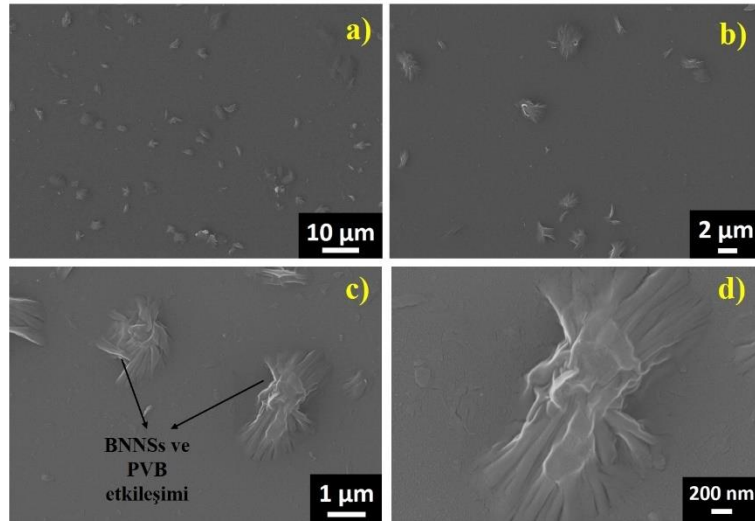
Şekil 4.21. 10 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütme oranları SEM görüntüleri a)2.00X, b)5.00X, c)20.00X, d)50.00X.

20 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütme oranları SEM görüntüleri Şekil 4.22'de verilmiştir. 20 kez daldırılarak elde edilmiş ince filmlerin görüntüleri incelendiğinde 5 ve 10 kez daldırmadan farklı olarak BNNSs ve PVB etkileşiminin başladığı görülmüştür. Daldırma sayısı arttığı için PVB ve BNNSs daha kompakt olarak birbirlerine kenetlenmişlerdir. Daldırma sayısı arttıkça homojenlik ve yoğunlaşma artmıştır. Bu durum her bir daldırma sayısında 2.00X ve 5.00X büyütme oranları karşılaştırıldığında daha rahat gözlenmektedir. 30 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütme oranları SEM görüntüleri ise Şekil 4.23'te verilmiştir.

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

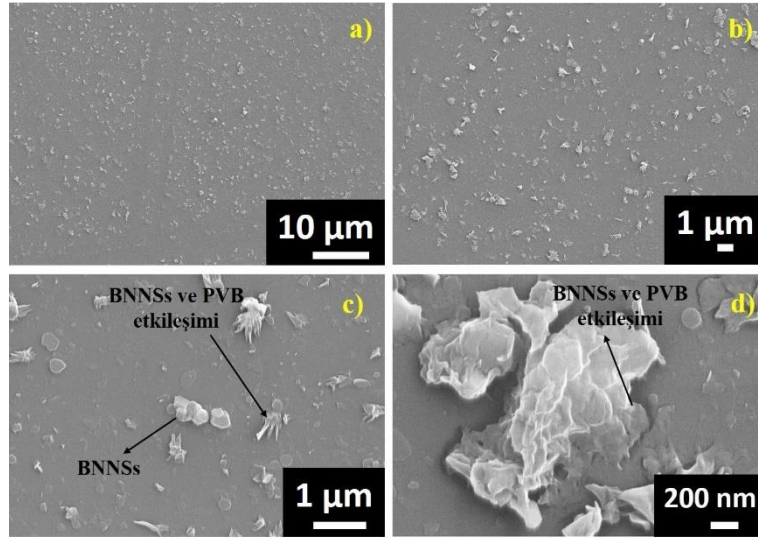


Şekil 4.22. 20 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri a)2.00X, b)5.00X, c)20.00X, d)50.00X.



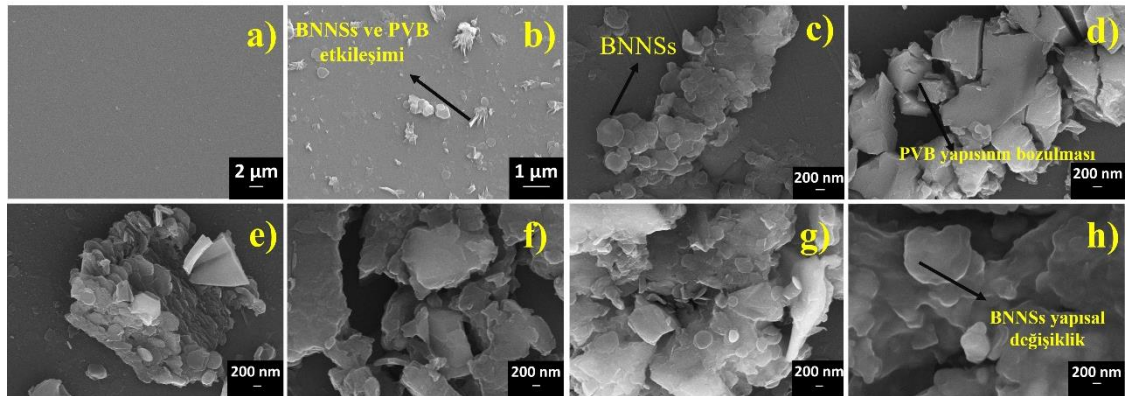
Şekil 4.23. 30 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri a)2.00X, b)5.00X, c)20.00X, d)50.00X.

50 kez daldırılarak oluşturulmuş ince filmlerin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.24'te verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, bor nitrür nanosheet yapısı, UV bozunmasından önceki kaplamalarda PVB ile etkileşime girmiştir (Şekil 4.24-c). 50 kez daldırarak kaplama sonucunda nanosheetlerin cam yüzeyine büyük oranda tutunduğu görülmektedir.



Şekil 4.24. 50 kez daldırılarak oluşturulmuş BNNSSs ince filminin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri a)2.00X, b)5.00X, c)20.00X, d)50.00X.

50 kez daldırılarak elde edilmiş BNNSSs ince filmlerinin farklı sürelerde UV bozunmasından sonraki SEM görüntüleri Şekil 4.25'te verilmiştir.



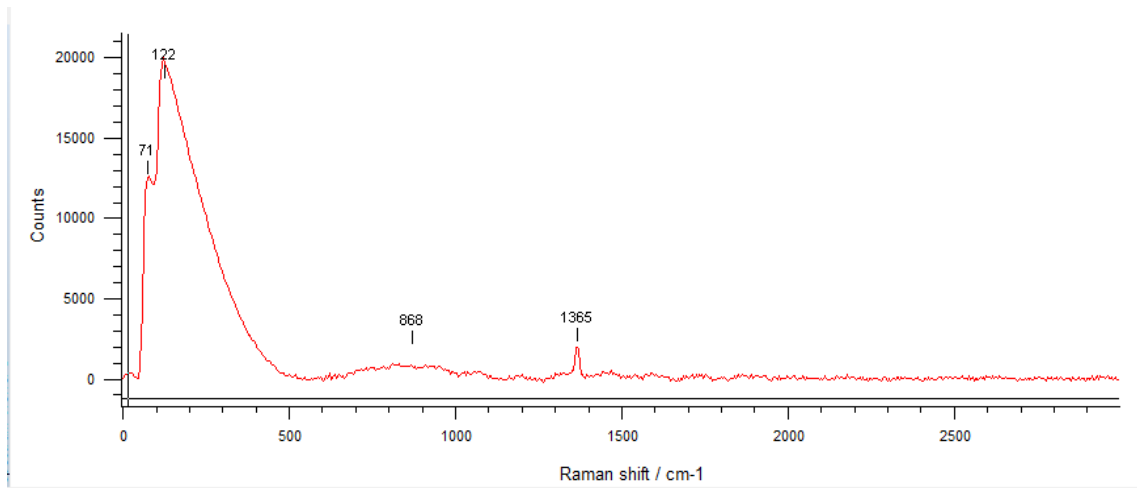
Şekil 4.25. BNNSSs ince filmlerinin SEM görüntüleri a) kaplanmamış cam b) UV ışınımından önce c) 15 saat, d) 25 saat, e) 50 saat, f) 75 saat, g) 120 saat, h) 170 saat.

Şekil 4.25-b incelendiğinde UV bozunmasından önce BNNSSs 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 nitür nanosheet yapısında değişikliklere yol açtığı gözlenmiştir (Şekil 4.25-c, d, e, f, g, h).

4.3.2. İnce filmlerin Raman analizi sonuçları

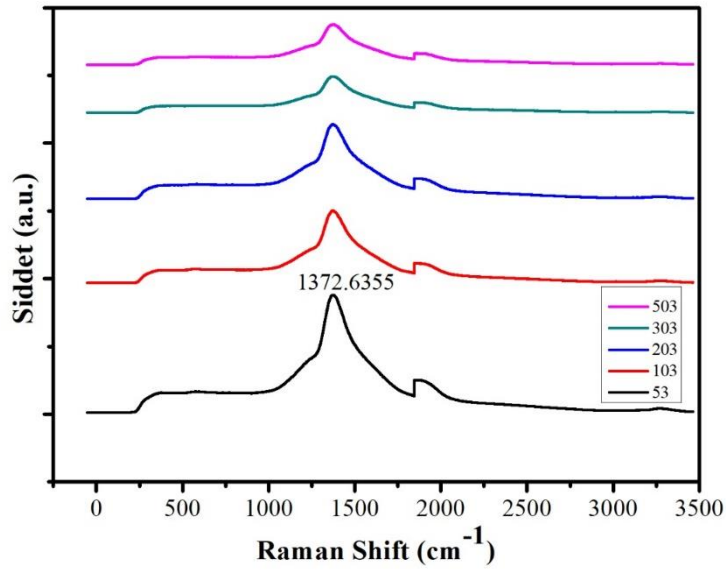
Farklı daldırma sayılarında kaplanan BNNSs ince filmlerinde karakteristik bor nitrür nanosheet titreşim bandının görülmesi ve filmin yüzeye kaplandığının belirlenmesi amacıyla Raman analizi gerçekleştirilmiştir. Raman analizi ince film yapısında bulunan inorganik maddelerin bağları hakkında fikir sahibi 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.

Şekil 4.26 bulk formdaki bor nitrür tozuna ait Raman spektrumunu içermektedir.



Şekil 4.26. Bor nitrür tozunun Raman spektrumu.

Bor nitrür tozunun raman spektrumu incelendiğinde 1365 cm^{-1} 'de h-BN, grafendeki G zirvesine benzer olan E2g fonon modundan dolayı karakteristik bir Raman zirvesi sergilemektedir. Bulk formdaki bor nitrür tozu ile BNNSs'lerin raman spektrumu karşılaştırıldığında E2g titreşim moduna ait gerilme nanosheetlerde 1372 cm^{-1} 'e kaymıştır (Şekil 4.27). 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).

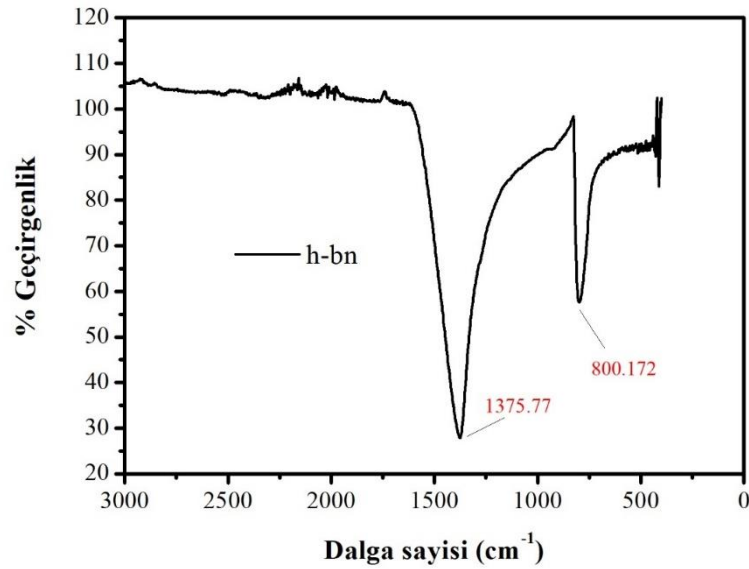


Şekil 4.27. Farklı daldırma sayılarında hazırlanan BNNSs ince filmlerine ait Raman spektrumları.

Şekil 4.27 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; Li vd., 2014). Bu karakteristik pik aynı zamanda cam yüzeyinden gelen pikle de çakışmaktadır. Bu sebeple spektrumlarda görülen üst üste iki farklı pik vardır.

4.3.3. 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. Şekil 4.28 h-BN'e ait IR spektrumunu içermektedir.

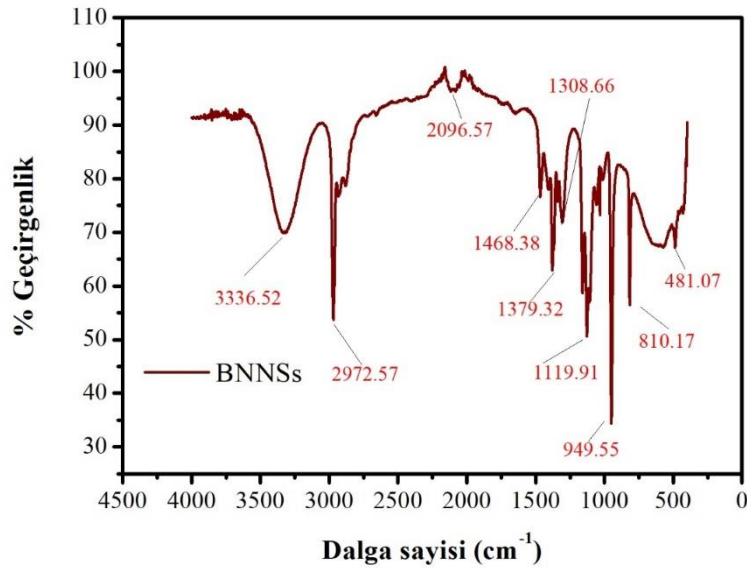


Şekil 4.28. h-BN'e ait IR spektrumu.

Şekil 4.28 incelendiğinde h-BN'nin karakteristik gerilmeleri spektrumda görülmektedir. 1375,77 cm⁻¹ dalga boyunda görülen asimetrik gerilme sp² modundaki B-N gerilmesine ait iken, 800,172 cm⁻¹'de meydana gelen gerilme ise düzlem dışı eğilme titreşimi sonucu B-N-B atomlarının oluşturduğu gerilmeye aittir.

Şekil 4.29 ise sıvı eksfoliasyon yöntemi ile üretilmiş BNNSs daldırma çözeltisine ait IR spektrumunu göstermektedir.

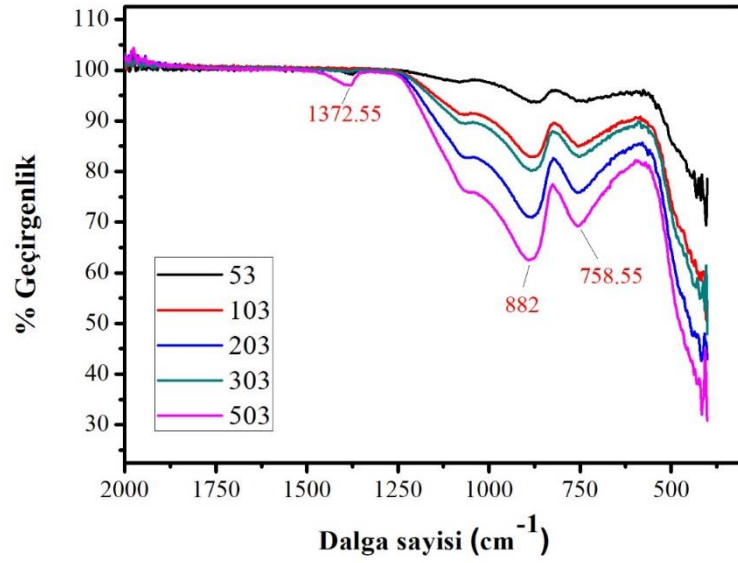
Spektrum incelendiğinde 1379,32 cm⁻¹'deki gerilme Şekil 4.28'de de belirtildiği üzere karakteristik hekzagonal bor nitrür yapısındaki B-N gerilmesine aittir. Şekil 4.29'da h-BN'nin yapısındaki gerilmelerden farklı olarak BNNSs daldırma çözeltisinde kullanılan IPA çözücüsüne ait bazı gerilmeler ortaya çıkmıştır. Alkollerin kızılötesi tepe noktaları, hidrojen bükülmesinden dolayı genişlemektedir ve bu nedenle tespit edilmesi kolaydır. Şekil 4.29'da geniş bant O-H gerilmesi 3336,52 cm⁻¹'de, etiketli düzlem içi dirsek olarak 1308,66 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 cm⁻¹'deki tepe noktası izopropil alkolün C-O gerilmesi olarak değerlendirilebilir (Smith, 2017).



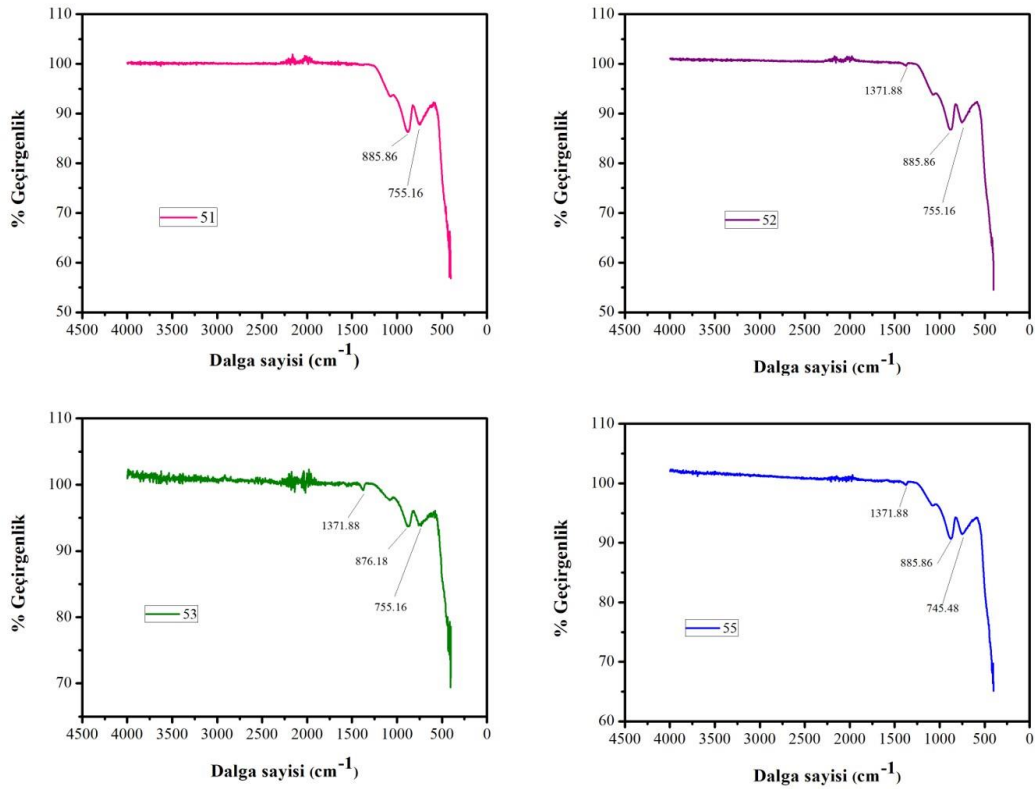
Şekil 4.29. Hazırlanan BNNs daldırma çözeltisi IR spektrumu.

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). $949,55 \text{ cm}^{-1}$ '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).

Şekil 4.30'da farklı daldırma sayılarında elde edilen ince filmlere ait IR spektrumları verilmektedir. Bu spektrumlar ince filmler UV bozunmasına maruz bırakılmadan önce alınmıştır. Şekil 4.31 ise farklı daldırma hızında yapılan BNNs kaplamalara ait IR spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 4.30. Farklı daldırma sayılarında elde edilen BNNSs ince filmlerin IR spektrumu.



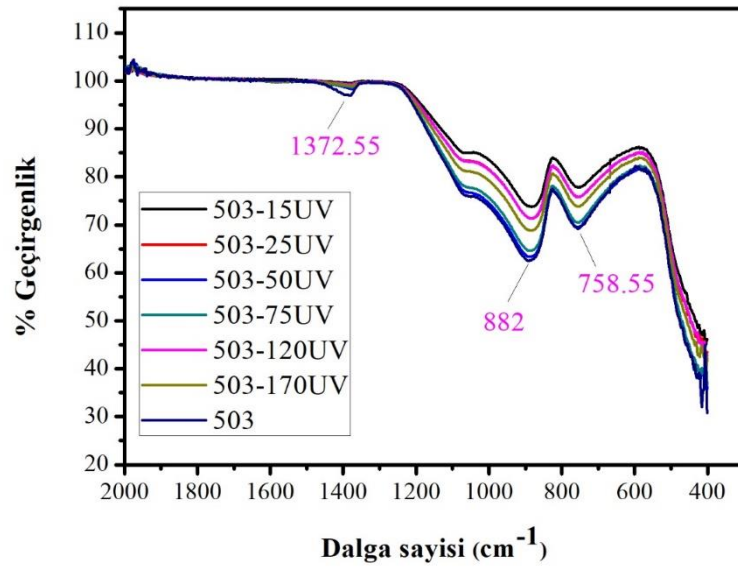
Şekil 4.31. Farklı daldırma hızlarında elde edilen BNNSs ince filmlerin IR spektrumu.

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; Hou

vd., 2014; Yu vd., 2016). 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). 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).

Şekil 4.32 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.

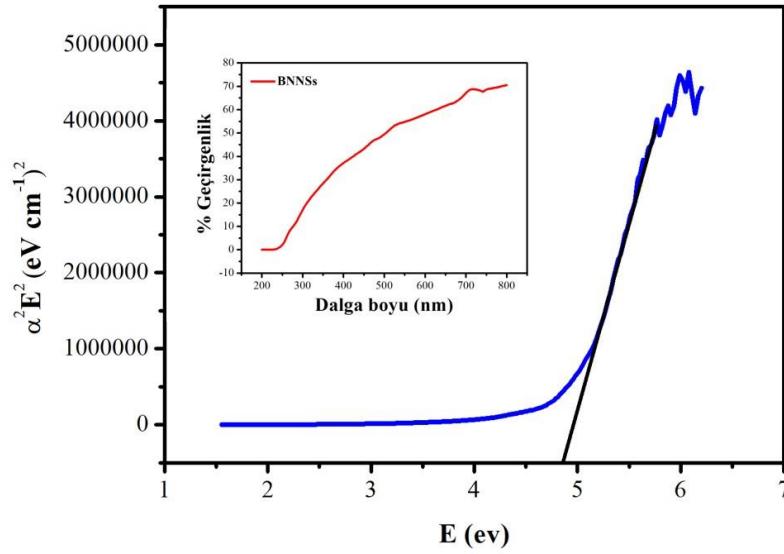
50 kez daldırılarak yapılan kaplama sonucunda elde edilen ince filmlerde $1372,55 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda meydana gelen gerilmenin bor nitrürün yapısındaki B-N-B bağlanma modu ve B-N gerilmesine ait olduğu değerlendirilmiştir (Wang vd., 2011; Hou vd., 2014; Yu vd., 2016). Bor nitrürün diğer karakteristik 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.



Şekil 4.32. 50 kez daldırılarak kaplanan BNNSs ince filmlerin farklı sürelerde UV bozunmasından sonra IR spektrumları.

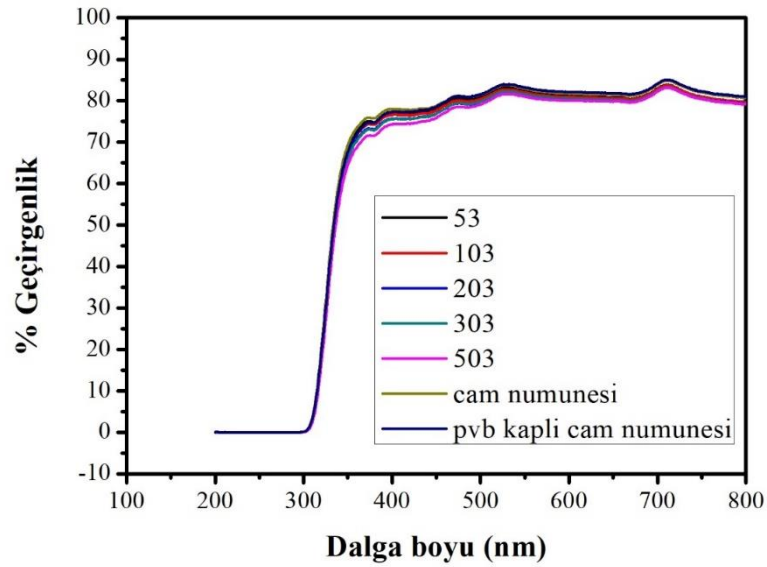
4.3.4. İnce filmlerin optik geçirgenlik sonuçları

İzopropil alkol kullanılarak 2 mg/mL konsantrasyon ile dağıtılan BNNS'lerin optik geçirgenlik spektrumu, Şekil 4.33'te 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. Bu değer bulk bor nitrürün 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 görülmesine de ayrı ayrı değerlendirildiğinde cama önemli ölçüde UV koruyucu özellik kazandırıldığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.33. Tauc eğrisi ve BNNSs daldırma süspansiyonunun optik geçirgenliği.

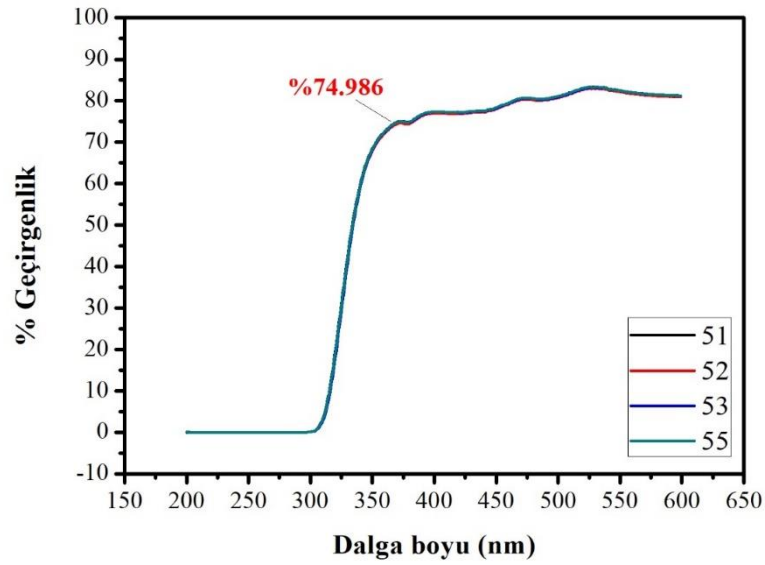
UV öncesi ve sonrasında her bir daldırma sayısı için optik geçirgenlik sonuçları karşılaştırılmıştır. UV korumasının hangi kaplama şartlarında daha iyi olduğunun ve gıda analizlerinin hangi şartlarda kaplanmış numune ile yapılacağıın belirlenmesi adına bu analiz oldukça önemlidir. İnce film kaplamaların geçirgenlik analizleri, 100-800 cm^{-1} dalga boyu aralığında bir UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.34, 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.



Şekil 4.34. Farklı daldırma sayılarında kaplanan BNNSs ince filmlerinin UV öncesi optik geçirgenlik sonuçları.

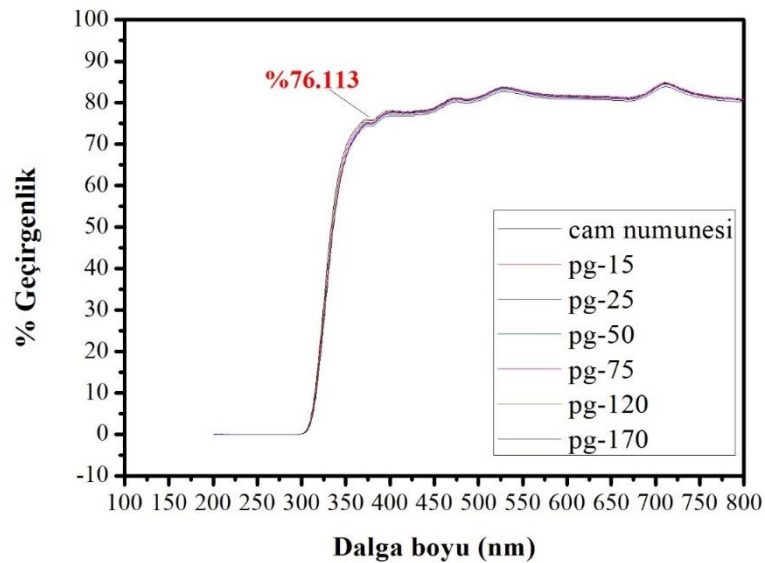
Şekil 4.34 incelendiğinde, kaplanmamış cama göre aynı dalga boyundaki (380 nm) geçirgenliğin, 50 katın kaplanmasıyla yaklaşık %6,294 oranında azaldığı gözlenmiştir. 20 ve 30 kez kaplamada benzer geçirgenlik sonuçları elde edilmiş, geçirgenlik, kaplanmamış cama göre sırasıyla %3,615 ve %4,078 azalmıştır. 10 kez daldırılarak yapılan kaplamaların geçirgenliği, kaplanmamış yüzeye kıyasla yaklaşık %3,246 oranında azalırken 5 kez daldırarak kaplamada bu yüzde oldukça düşüktür (%0,592).

Şekil 4.35 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.



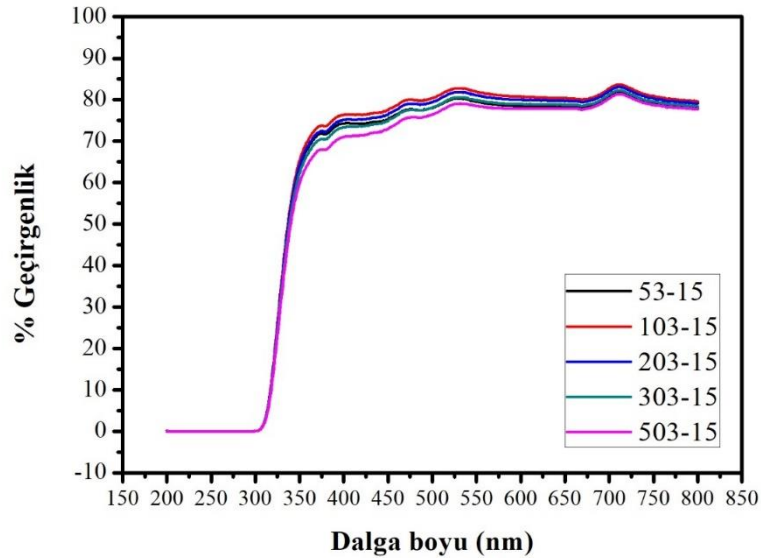
Şekil 4.35. Farklı daldırma hızlarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin optik geçirgenlik sonuçları.

Kaplamanın UV bozunması altındaki etkisinin ortaya konulması amacıyla kaplama yapılmayan cam numunesi de aynı sürelerde UV bozunmasına bırakılmıştır. Şekil 4.36 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.



Şekil 4.36. Kaplanmamış cam numunelerinin farklı sürelerde UV bozunmasından sonraki optik geçirgenlik sonuçları.

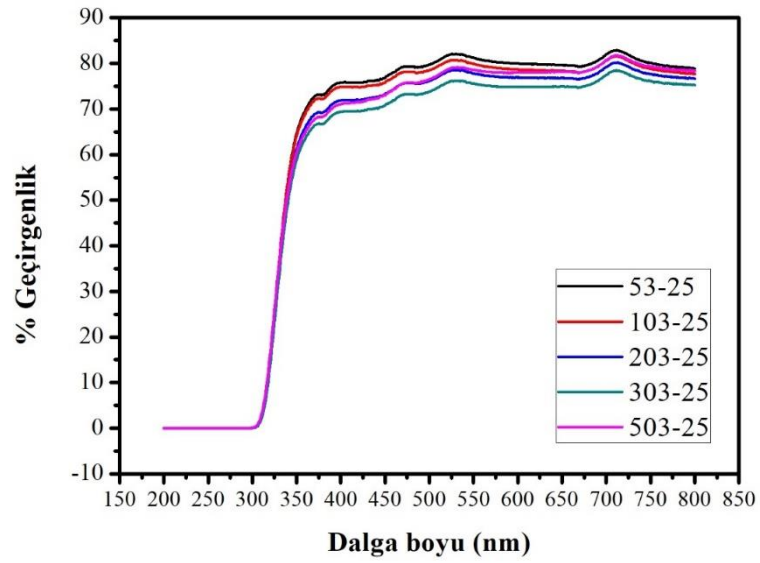
Şekil 4.37 farklı daldırma sayılarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin 15 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenlik sonuçlarını içermektedir.



Şekil 4.37. Farklı daldırma sayılarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin 15 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenlik sonuçları.

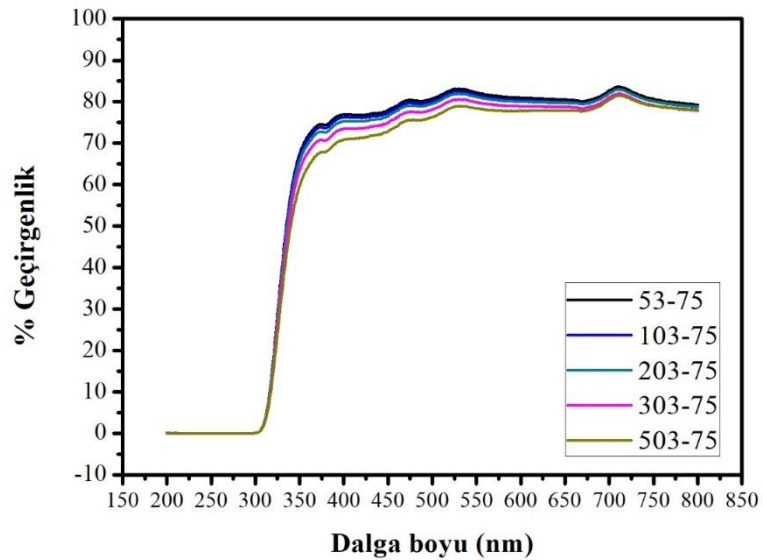
Şekil 4.37 incelendiğinde kaplanmamış cama göre % geçirgenlik düşüşü daldırma sayısı arttıkça artmıştır. En büyük azalma %8,871 olarak 50 kez daldırılarak hazırlanmış ince filmlerde görülmektedir. UV süresi bir günden az olduğu için genel olarak büyük bir değişme meydana gelmemiştir.

Şekil 4.38 ise farklı daldırma sayılarında elde edilmiş ince filmlerin 25 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenliklerini içermektedir. Şekil 4.38 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.



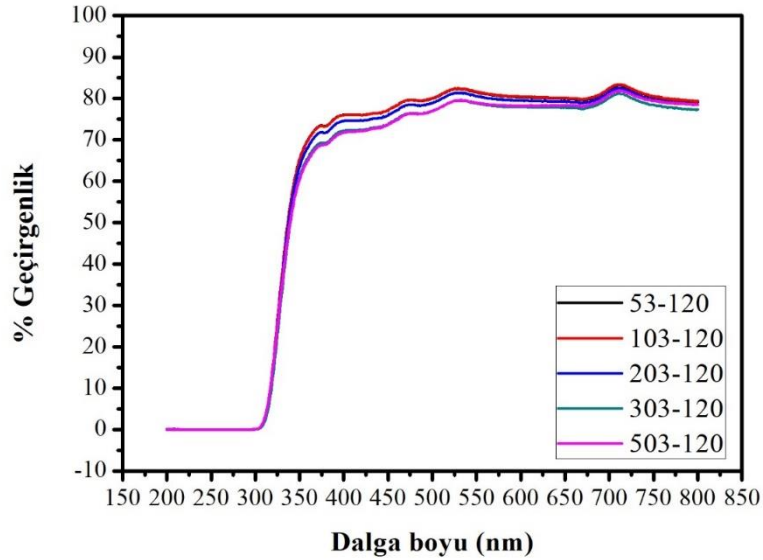
Şekil 4.38. Farklı daldırma sayılarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin 25 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenlik sonuçları.

Şekil 4.39 farklı daldırma sayılarında elde edilmiş ince filmlerin 75 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenliklerini içermektedir. 50 kez kaplama sonucundaki % azalma değerleri hemen hemen aynıdır.



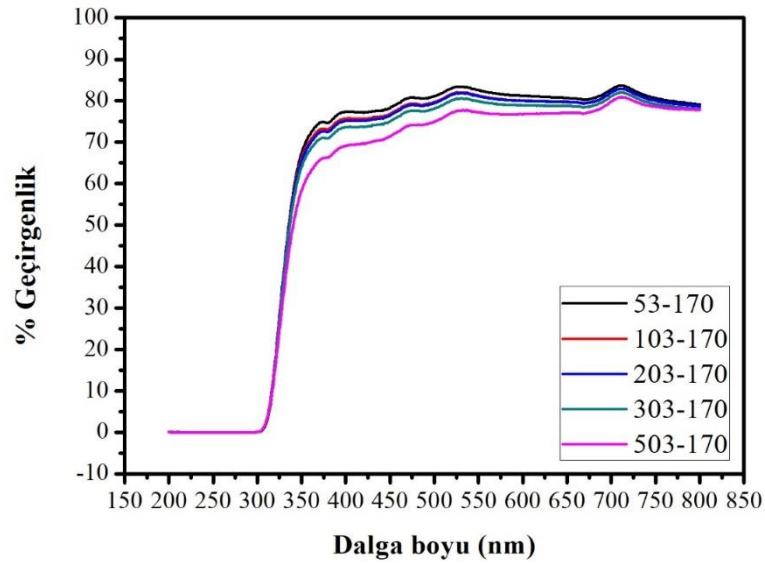
Şekil 4.39. Farklı daldırma sayılarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin 75 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenlik sonuçları.

Şekil 4.40 farklı daldırma sayılarında elde edilmiş ince filmlerin 120 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenliklerini içermektedir. Şekil 4.40 incelendiğinde 25 ve 75 saat UV bozunması ile hemen hemen aynı sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.40. Farklı daldırma sayılarında elde edilmiş BNNSs ince filmlerin 120 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenlik sonuçları.

Şekil 4.41 farklı daldırma sayılarında elde edilmiş ince filmlerin 170 saat UV bozunması sonrasındaki optik geçirgenliklerini içermektedir. 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.



Şekil 4.41. 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) | | | | | | |

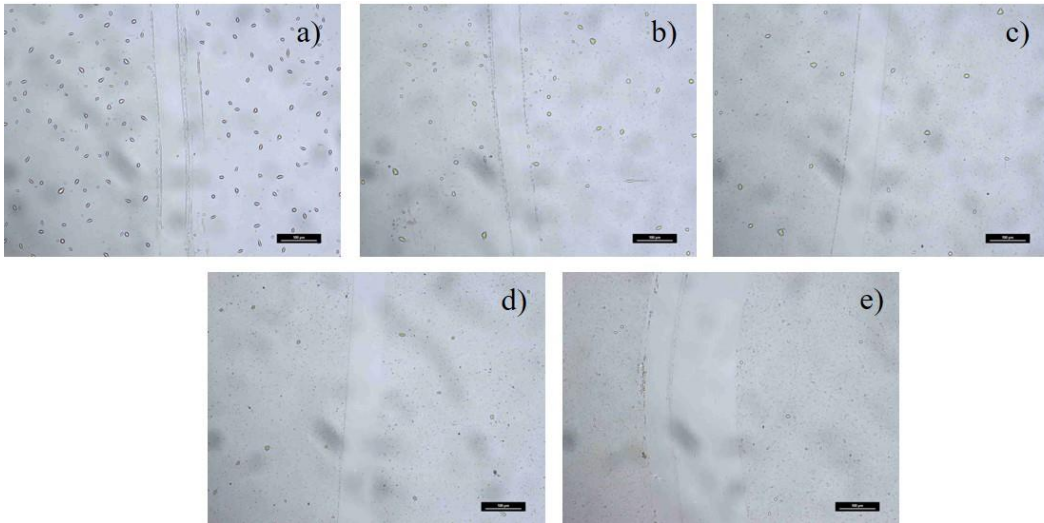
Şekil 4.42. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez daldırılarak oluşturulan filmin geçirgenliğindeki % azalmanın belirlenebilmesi için oluşturulan model eşitliği.

Şekil 4.42 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 R^2 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.

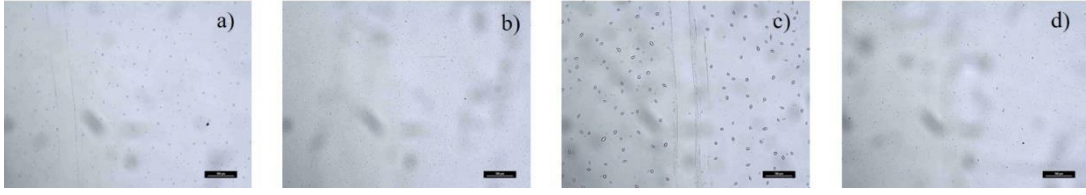
4.3.5. İnce filmlerin optik mikroskop görüntüleri

Film oluşumunun değerlendirilmesi için daldırarak kaplama ünitesi ile farklı daldırma sayılarında ve hızlarında kaplanan ince filmlerin optik mikroskop görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.43'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 4.43. 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 absorbanansı nedeniyle “gözle” ayırt edilebilmektedirler (Wang vd., 2016). Kaplama sayısı arttıkça filmlerin olduğu kısım kaplama kalınlığından dolayı daha koyu bir renge sahip olmuştur. Şekil 4.44'te ise farklı daldırma hızlarındaki 5 kez daldırma sayısına ait filmlerin mikrografları verilmiştir.

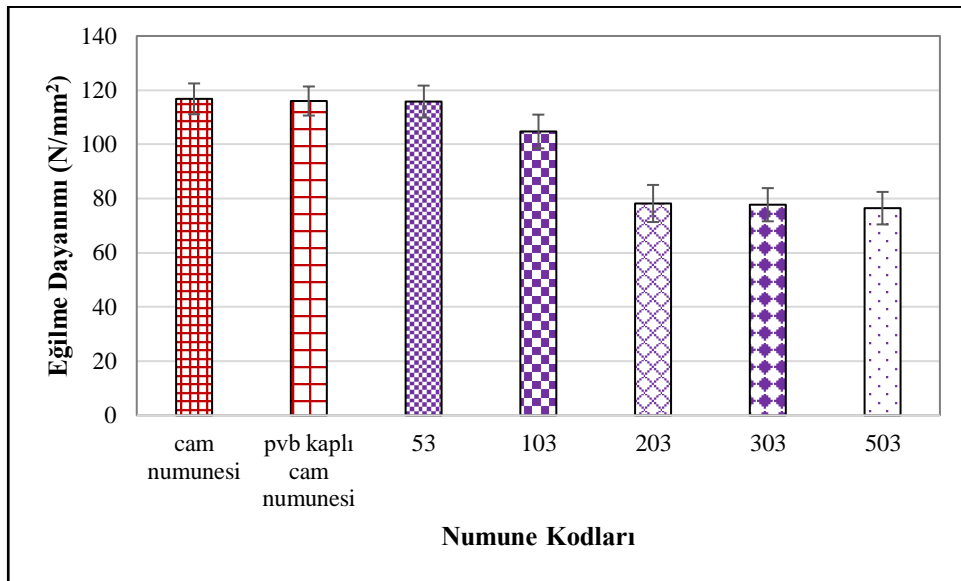


Şekil 4.44. Farklı daldırma hızlarında 5 kez daldırma sayısında elde edilen ince filmlere ait optik mikroskop görüntüleri a) 51, b)52, c)53, d)55.

En düşük daldırma sayısı ile kaplanan filmlerde tutunma az olduğundan film görüntüleri diğer kaplamalara kıyasla daha açık renktedir. Şekil 4.44 incelendiğinde daldırma hızının ince film görüntülerinde önemli ölçüde farklılık yaratmadığı gözlenmiştir.

4.3.6. İnce filmlerin mekanik analiz sonuçları

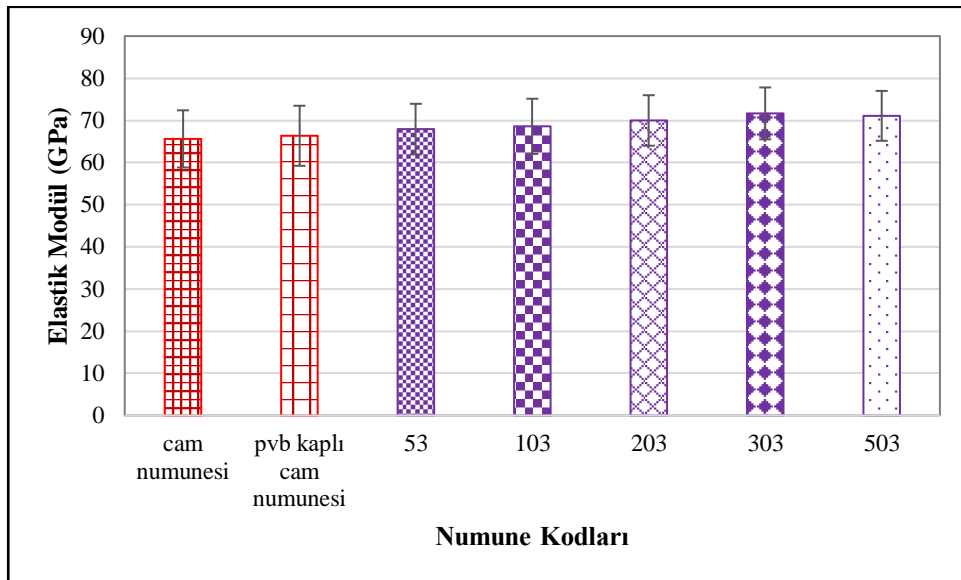
Kaplama yapılan camların kaplama yapılmayan camlara göre mekanik özelliklerindeki değişimi belirlemek ve daldırma sayısı ile daldırma hızının camın eğilme dayanımı ve elastik modülü üzerindeki etkilerini gözlemlemek amacıyla 3-nokta eğme testi yapılmıştır. 3-nokta eğme testi 2 mm/dk yükleme hızında 40 mm çeneler arası uzaklık koşulları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.45'te farklı daldırma sayılarında elde edilen ince filmler ile kaplanmış cam numunelerine ait eğilme dayanımı sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.45. 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 filmli 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.

Şekil 4.46 farklı daldırma sayılarında elde edilen ince filmler ile kaplanmış cam numunelerin elastik modül sonuçlarını göstermektedir.

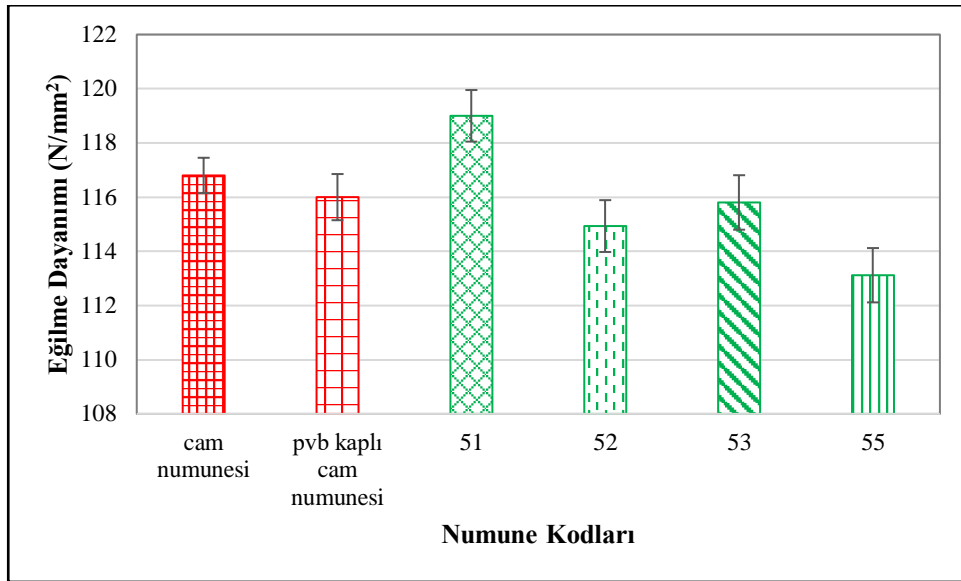


Şekil 4.46. Farklı daldırma sayılarında elde edilen ince filmler ile kaplanmış cam numunelerin elastik modül sonuçları.

Elastik modül değerleri eğilme dayanımı ile ters orantılı olarak değişme göstermiştir. Daldırma sayısı arttıkça elastik modül değerleri genel olarak artış

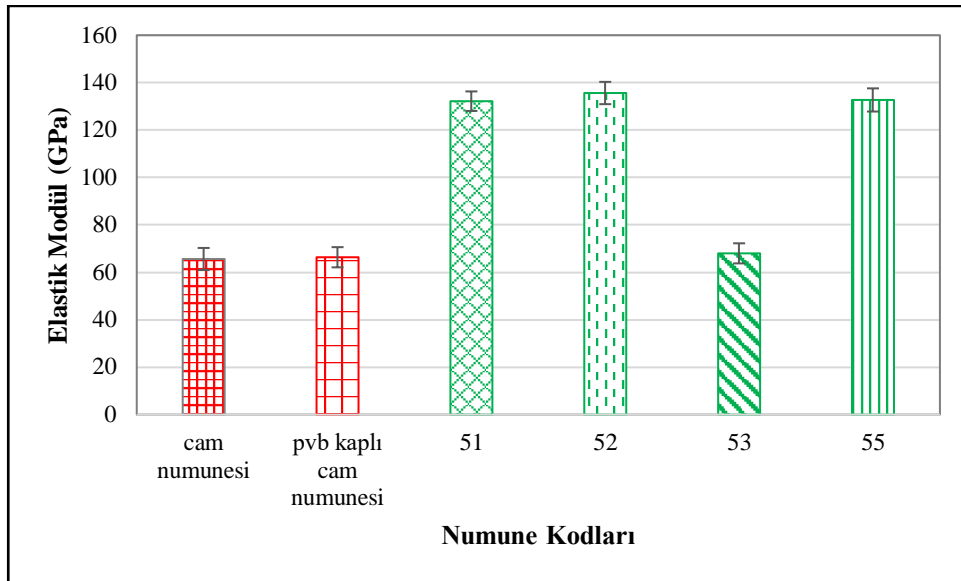
göstermiştir. Kaplanmamış cama göre kıyaslama yapıldığında elastik modül sonuçlarında 5 ve 10 kez daldırma sonucunda yaklaşık %4 artma meydana gelirken, 20 kez daldırma sonucunda %7,14; 30 kez daldırma sonucunda %8,45 ve 50 kez daldırma sonucunda ise %7,74 oranında artış meydana gelmiştir.

5 kez daldırarak farklı daldırma hızlarında yapılan kaplamalar ile elde edilmiş cam numunelerin eğilme dayanımı sonuçları Şekil 4.47’de gösterilmiştir.



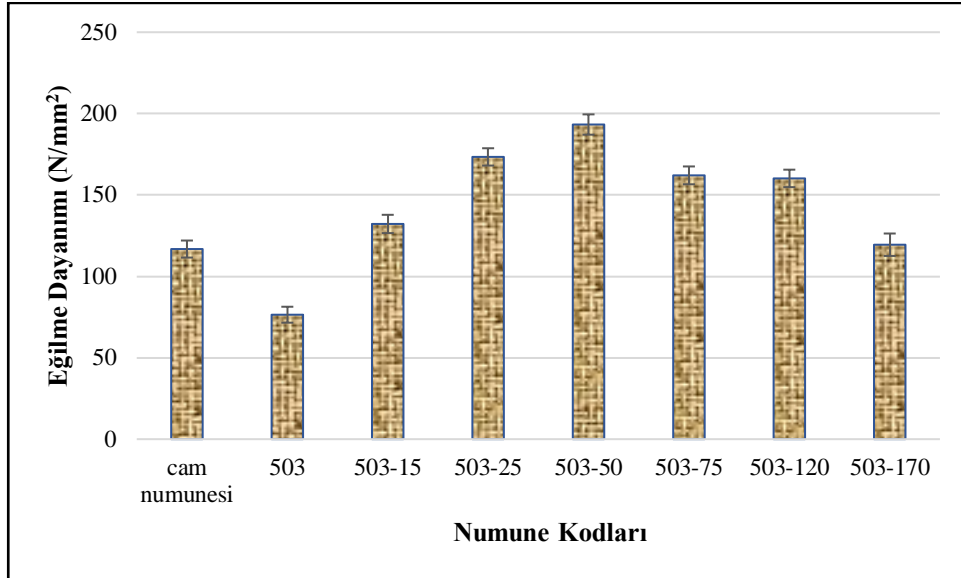
Şekil 4.47. 5 kez daldırarak farklı daldırma hızlarında yapılan kaplamalar ile elde edilmiş cam numunelerin eğilme dayanımı sonuçları.

Şekil 4.47’de 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. Şekil 4.48, 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.

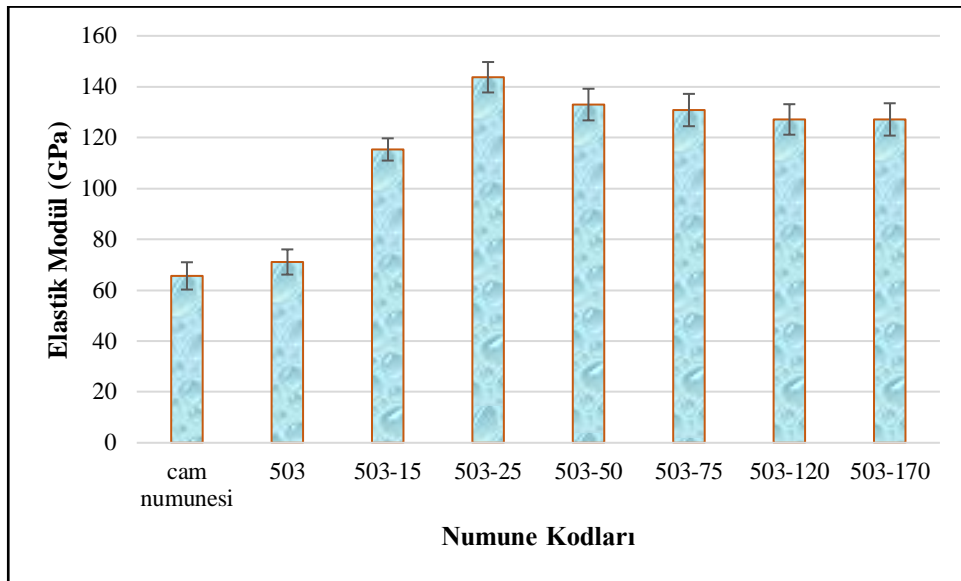


Şekil 4.48. 5 kez daldırarak farklı daldırma hızlarında yapılan kaplamalar ile elde edilmiş cam numunelerin elastik modül sonuçları.

Daldırma sayısında da görüldüğü gibi eğilme dayanımı ile elastik modül sonuçları ters orantılı olarak değişmiştir. Şekil 4.49, 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 ışınması 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.



Şekil 4.49. 50 kez daldırılarak oluşturulmuş BNNSs ile kaplı camın farklı UV bozunma sürelerinde eğilme dayanımı sonuçları.



Şekil 4.50. 50 kez daldırılarak oluşturulmuş BNNSs ile kaplı camın farklı UV bozunma sürelerinde elastik modül sonuçları.

Şekil 4.50, 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

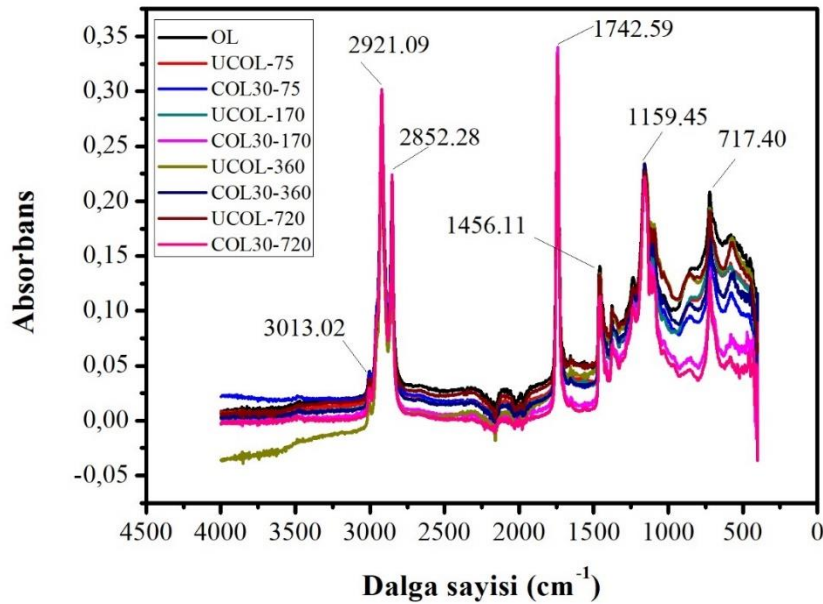
dayanımı sonuçlarına paralel olarak, camın elastik modülü 25 saatlik UV radyasyonundan sonra azalmıştır.

4.4. UV Bozunma Testleri

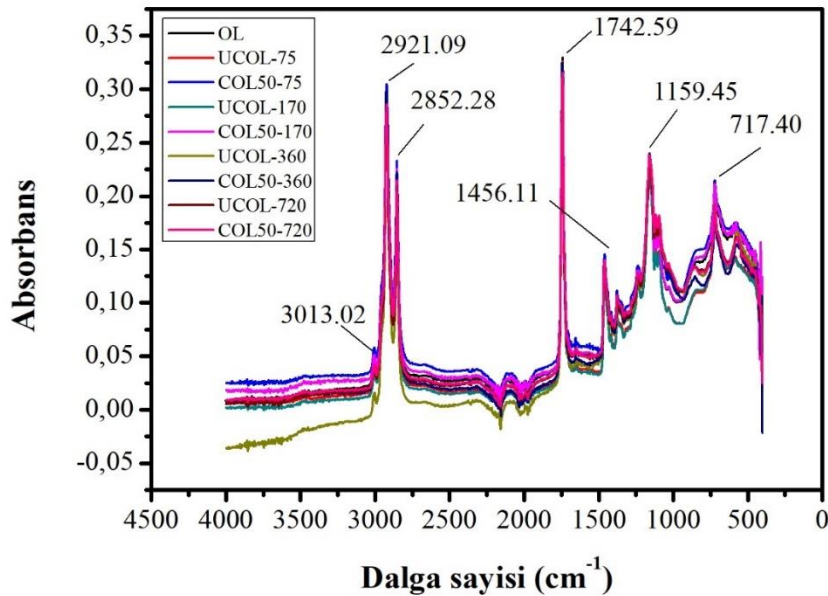
Zeytinyağı depolaması için en uygun ambalaj malzemesi olan şeffaf cam ambalajların içerisine konulmuş zeytinyağı numunesinin güneş ışığından etkilenmesini en aza indirmek amacıyla yapılan çalışmada BNNSs ile kaplanmış ve kaplanmamış cam deney tüpleri içerisindeki sızma ve riviera zeytinyağı örnekleri 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.

4.4.1. 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. Şekil 4.51 farklı UV bozunma sürelerinde 30 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisine konulmuş sızma zeytinyağlarının IR spektrumunu göstermektedir.



Şekil 4.51. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisine konulmuş sızma zeytinyağlarının IR spektrumu.



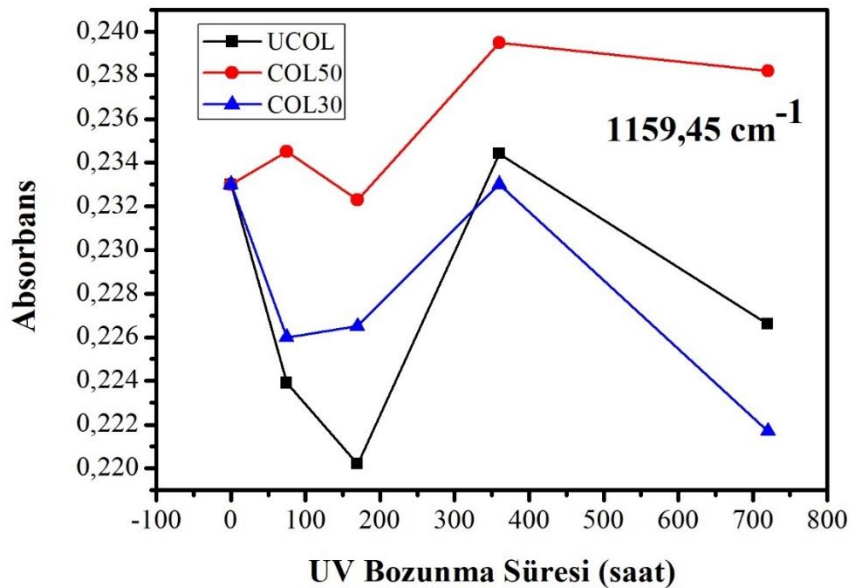
Şekil 4.52. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisine konulmuş sızma zeytinyağlarının IR spektrumu.

Zeytinyağının titreşimsel aktivitesinin tam bir karakterizasyonu yaygın olarak literatürde bildirilmiştir ve bantların analizi ayrıntılı bir şekilde yapılmıştır (Bicanic vd., 2001; Guillén ve Cabo, 2002). Şekil 4.51 ve 4.52'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 gözlemlendiği bir bölge iken (Lerma-García vd., 2010; Mossoba vd., 2007) diğeri ise 2800-3800 cm^{-1} 'de yağ asidi gerilme titreşimlerinin ve hidroperoksitlerin aktivitesinin gözlemlendiği bir bölgedir (Sinelli vd., 2007; Vlachos vd., 2006). 1742,59 cm^{-1} 'deki şiddetli emme bandı C = O ester karbonilini temsil eden titreşim emme bandının varlığını göstermektedir. Doymuş aldehit fonksiyonel gruplarının veya diğeri 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). 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.

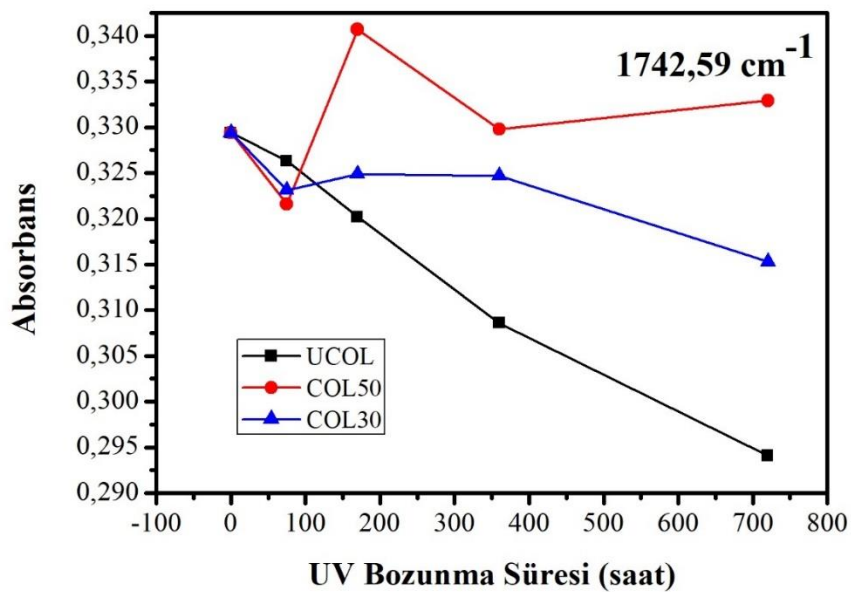
IR spektrumunda oksidasyona sebep olacak temel bant aralıkları seçilerek bu bant aralıklarında kaplanmış ve kaplanmamış numune arasındaki farklar ortaya konulmuştur.

Şekil 4.53 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.



Şekil 4.53. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki sızma zeytinyağlarının 1159,45 cm^{-1} dalga boyundaki absorbands 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.

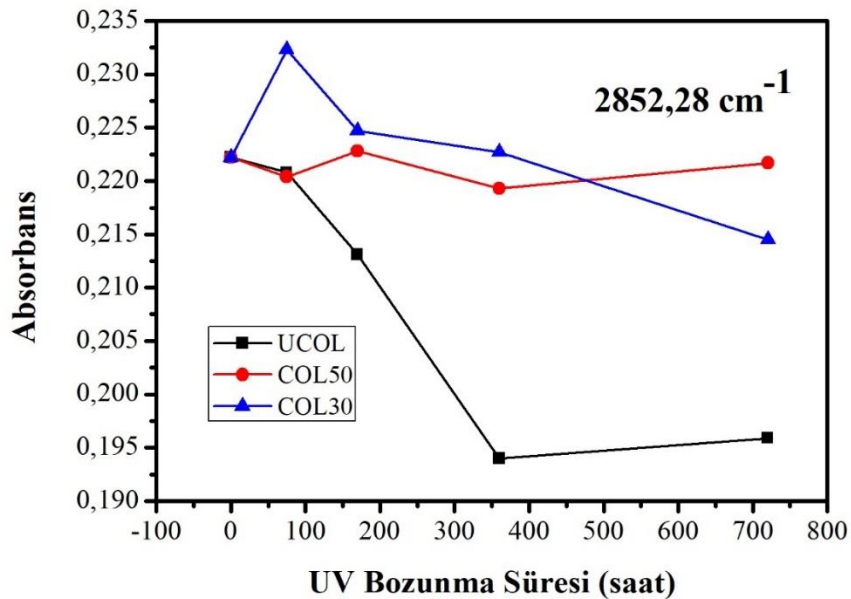


Şekil 4.54. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki sızma zeytinyağlarının 1742,59 cm^{-1} dalga boyundaki absorbands değerleri.

Şekil 4.54 ise diğer önemli oksidasyon gerilmesi olan 1742,59 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. Şekil 4.54'de 30 ve 50 kez kaplanmış ve kaplanmamış cam içerisindeki zeytinyağlarının bu dalga boyundaki

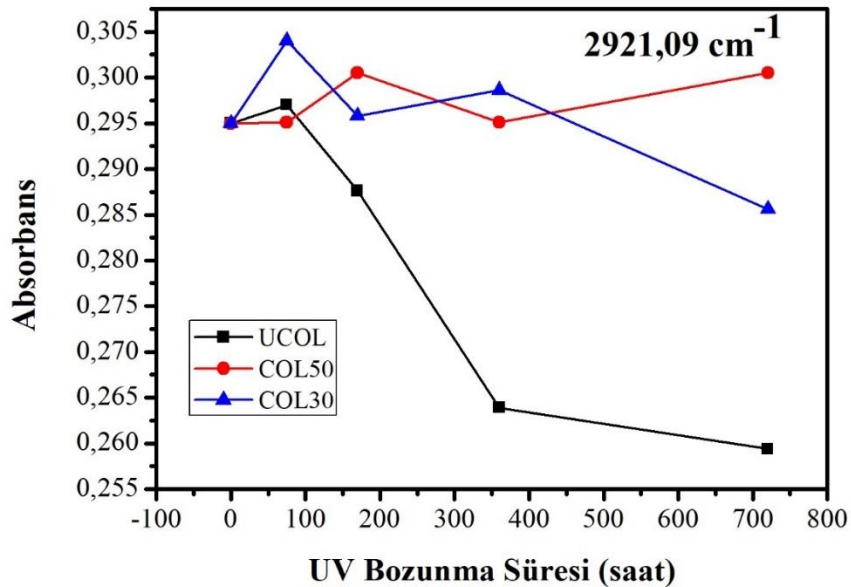
absorbans değerleri incelendiğinde 75 saat UV bozunması sonrasında kaplanmış cam içerisindeki numunelerin absorbans değerleri kaplanmamışa kıyasla çok az daha düşüktür. Fakat 170 saat UV bozunmasından sonra kaplanmamış cam içerisindeki numunenin absorbans değerleri keskin bir şekilde düşüş gösterirken 30 ve 50 kez kaplanmış cam içerisindeki numunenin absorbans değerleri 360 saatten sonra çok az bir düşüş göstermiştir. Bozunmaya uğramamış zeytinyağının absorbans 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 absorbans değeri 0,329'dur. UCOL numunesinin absorbans değeri bozunmamış zeytinyağı numunesi göre 720 saat sonunda %10,63 oranında azalarak 0,294'e düşmüştür. COL30 numunesi ise bozunmamış zeytinyağı numunesinin absorbans değerine göre %4,28 oranında bir azalma göstermiştir ve 0,315'e düşmüştür. COL50 numunesi ise bozunmamış zeytinyağı numunesinin absorbans 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 cm^{-1} aralığında da önemli oksidasyon bantları görülmektedir.



Şekil 4.55. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki sızma zeytinyağlarının 2852,28 cm^{-1} dalga boyundaki absorbands değerleri.

Şekil 4.55, 2852,28 cm^{-1} 'de kaplanmış ve kaplanmamış camların içerisindeki zeytinyağlarının absorbands değerlerini göstermektedir. Numuneler karşılaştırıldığında kaplama yapılmamış cam içerisindeki numunenin absorbands değeri 360 saat sonuna kadar azalma göstermiştir. 360 saatten sonra ise değer sabitlenmiştir. COL30 numunesine bakıldığında 75 saate kadar absorbands değeri artış gösterirken 170 saatten sonra foto-oksidasyon başlamıştır ve absorbands değerinde azalma görülmüştür. Bozunmaya uğramamış yağ numunesi ile karşılaştırma yapıldığında UCOL numunesinin absorbands 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 absorbands değerleri de BNNSs ile kaplanmış cam içerisindeki numunenin foto-oksidasyondan daha az etkilendiğini ortaya koymuştur.

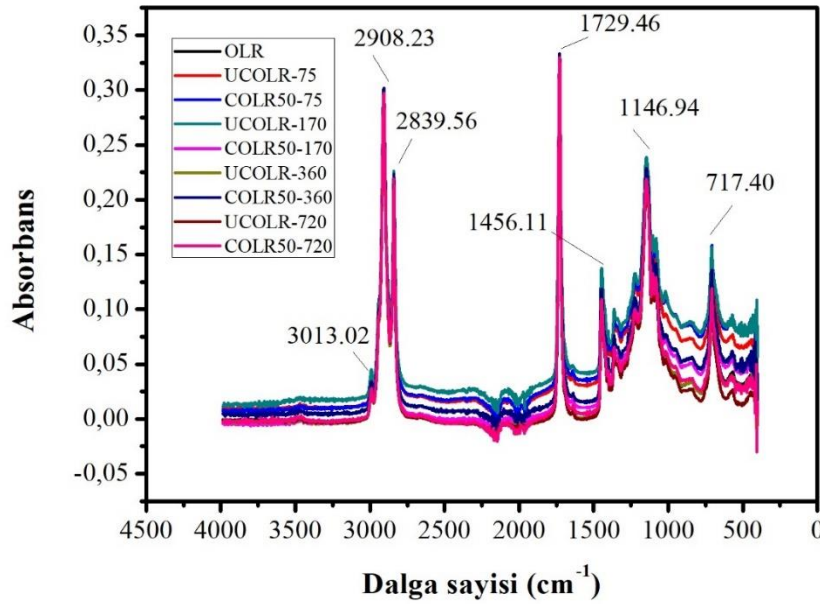


Şekil 4.56. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki sızma zeytinyağlarının 2921,09 cm^{-1} dalga boyundaki absorbands değerleri.

Şekil 4.56, 2852,28 cm^{-1} gibi önemli bir oksidasyon gerilmesine benzer olarak 2921,09 cm^{-1} 'deki absorbands değerlerini göstermektedir. Numuneler incelendiğinde

UCOL numunesinin absorbans 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 absorbans değerinde az bir düşüş meydana gelmiştir. Bozunmaya uğramamış yağ numunesi ile karşılaştırma yapıldığında UCOL numunesinde absorbans değeri 720 saat sonunda 0,295'ten 0,259'a düşerek %12,20 oranında azalmıştır. COL30 numunesinin 720 saat sonundaki absorbans 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.

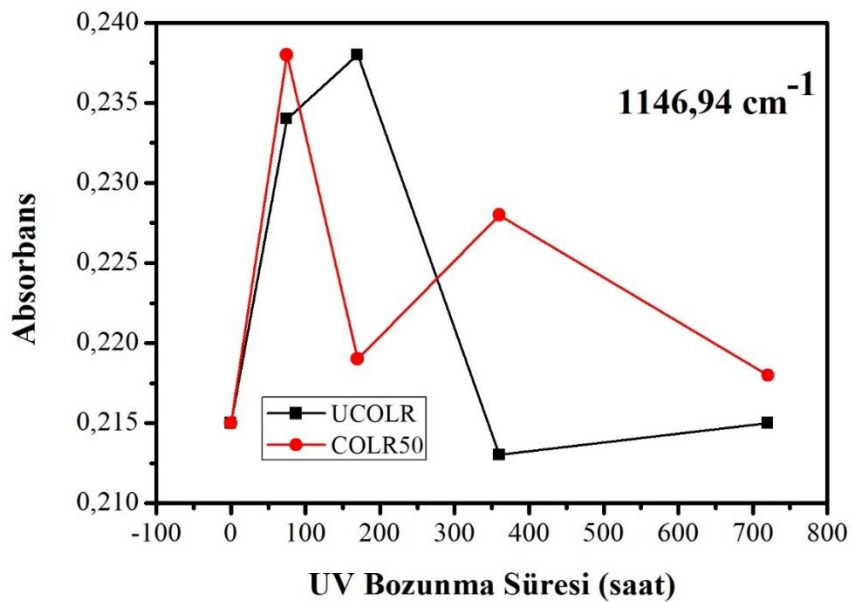
Şekil 4.57 ise farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisine konulmuş riviera zeytinyağlarının IR spektrumunu göstermektedir.



Şekil 4.57. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisine konulmuş riviera zeytinyağlarının IR spektrumu.

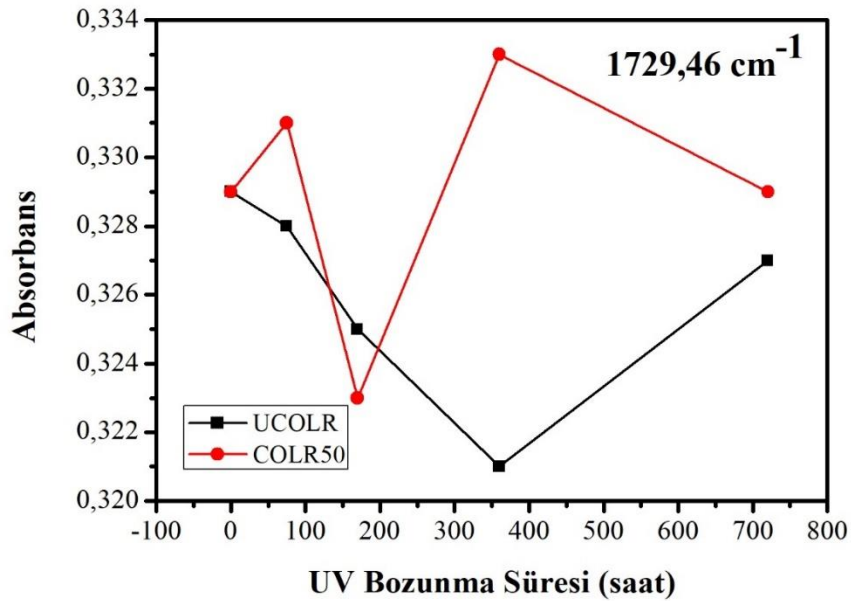
Şekil 4.57 incelendiğinde sızma zeytinyağının IR spektrumu ile oldukça benzerdir. Bazı temel oksidasyon gerilmelerinde kaymalar meydana gelmiştir. Sızma zeytinyağında 2921,09 cm⁻¹'de görülen gerilme riviera zeytinyağında 2908,23 cm⁻¹'de gözlenmiştir. 2852,28 cm⁻¹'de görülen gerilme ise riviera zeytinyağı için 2839,56 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). Şekil 4.58,4.59,4.60 ve 4.61 ise temel oksidasyon gerilmelerindeki absorpsiyon değerlerinin karşılaştırmasını içermektedir. Şekil 4.58'de $1146,94 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda kaplamalı ve kaplamasız cam içerisindeki riviera örneklerinin absorbans değerleri verilmiştir. İlk 75 saatlik UV bozunmasına kadar her iki durumda da absorbans değerlerinde artış görünürken 75 saat UV bozunmasından sonra COLR50 numunesinin absorbans değerleri düşmeye başlamıştır. UCOLR numunesindeki düşüş 170 saat UV bozunmasından sonra başlamıştır.



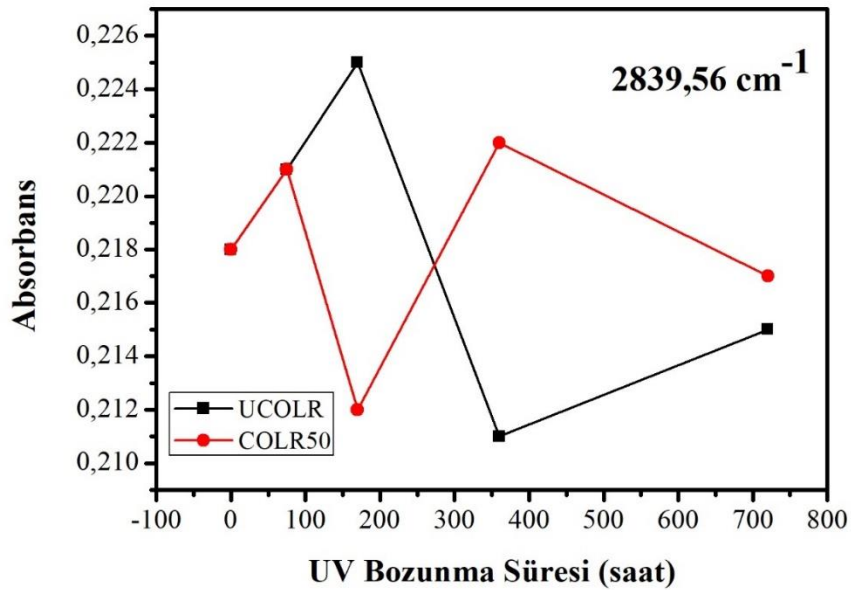
Şekil 4.58. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki riviera zeytinyağlarının $1146,94 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki absorbans değerleri.

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.



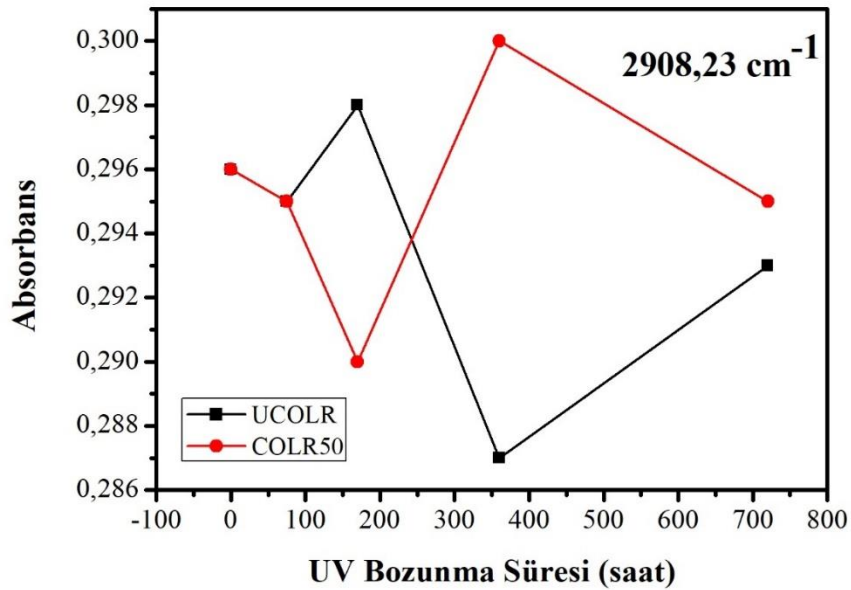
Şekil 4.59. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki riviera zeytinyağlarının $1729,46 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki absorbans değerleri.

Şekil 4.59'daki bant doymuş aldehit fonksiyonel gruplarının veya diğer ikincil oksidasyon ürünlerinin üretimini göstermektedir. Şekil 4.59'da 50 kez kaplanmış ve kaplanmamış cam içerisindeki zeytinyağlarının bu dalga boyundaki absorbans değerleri incelendiğinde 360 saatlik bozunmaya kadar UCOLR numunesinin absorbans değerleri azalma gösterirken COLR50 numunesinin absorbans 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 absorbans değerleri 720 saate kadar artış gösterse de, COLR50 numunesinin trendi incelendiğinde 720 saat UV bozunmasından sonra UCOLR numunesinin absorbans değerlerinin düşeceği görülmektedir. 720 saat UV bozunma sonucunda kaplanmış cam içerisindeki zeytinyağının bu dalga boyundaki absorbans değeri kaplanmamış cam içerisindeki zeytinyağına göre daha yüksektir.



Şekil 4.60. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki riviera zeytinyağlarının $2839,56 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki absorbans değerleri.

Yağ asidi gerilme titreşimlerinin ve hidroperoksitlerin aktivitesinin gözlemlendiği bir bölge olan $2800\text{-}2900 \text{ cm}^{-1}$ aralığında da önemli oksidasyon bantları görülmektedir. $2839,56 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki absorbans değerlerinin trendi $1729,46 \text{ cm}^{-1}$ 'deki ile benzerdir (Şekil 4.60). İlk 75 saatte absorbans değerleri artarken COLR50 numunesi için 75 saat ve UCOLR numunesi için 170 saat sonra bu değerler azalmaya başlamıştır. Gerçekleşen oksidasyon reaksiyonları absorbans değerlerinde zamanla artmaya ve azalmaya neden olmuştur.

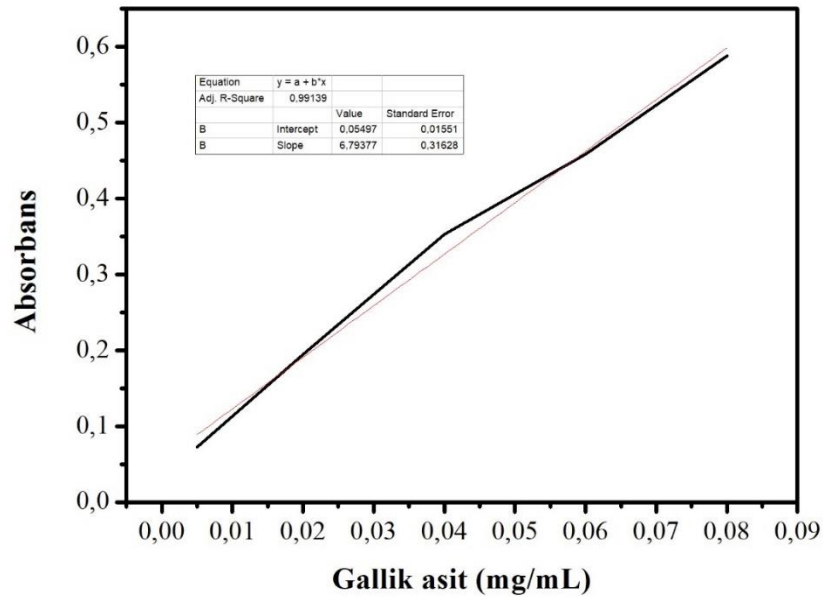


Şekil 4.61. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişeler içerisindeki riviera zeytinyağlarının 2908,23 cm^{-1} dalga boyundaki absorbans değerleri.

Şekil 4.61 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.

4.4.2. 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 Şekil 4.62'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.

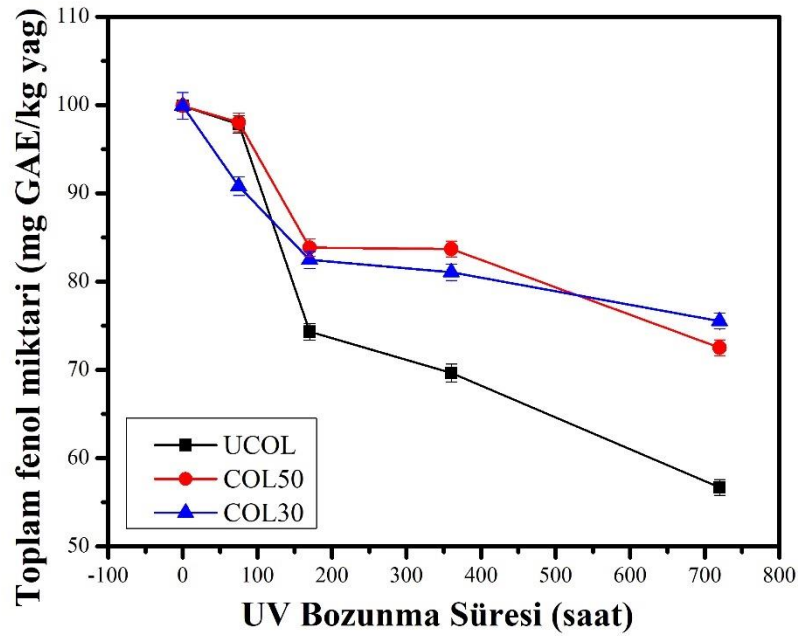


Şekil 4.62. Gallik asit kalibrasyon eğrisi.

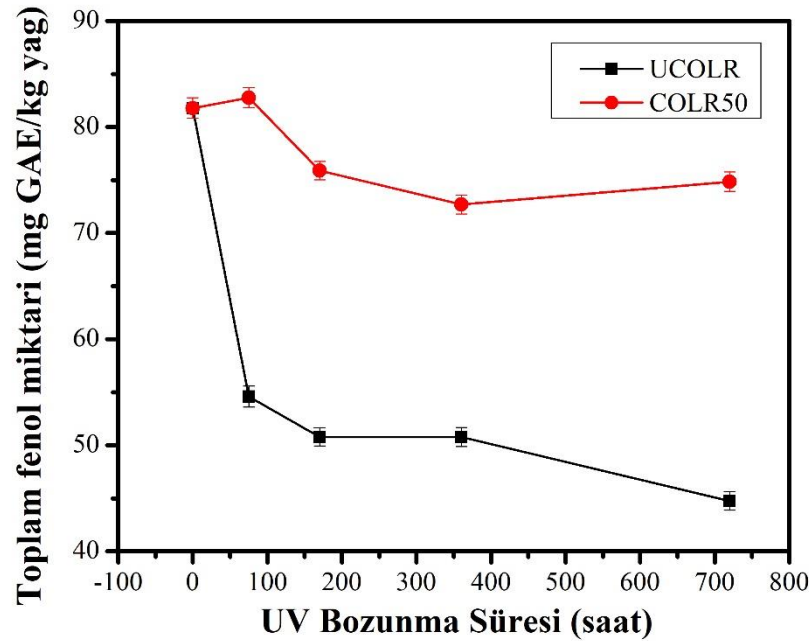
Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez daldırılarak kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağı örneklerinin toplam fenol içerikleri Şekil 4.63'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Şekil 4.63 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

çıkıştır. 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.



Şekil 4.63. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının karşılaştırmalı toplam fenol içerikleri.



Şekil 4.64. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının karşılaştırmalı toplam fenol içerikleri.

Şekil 4.64 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.

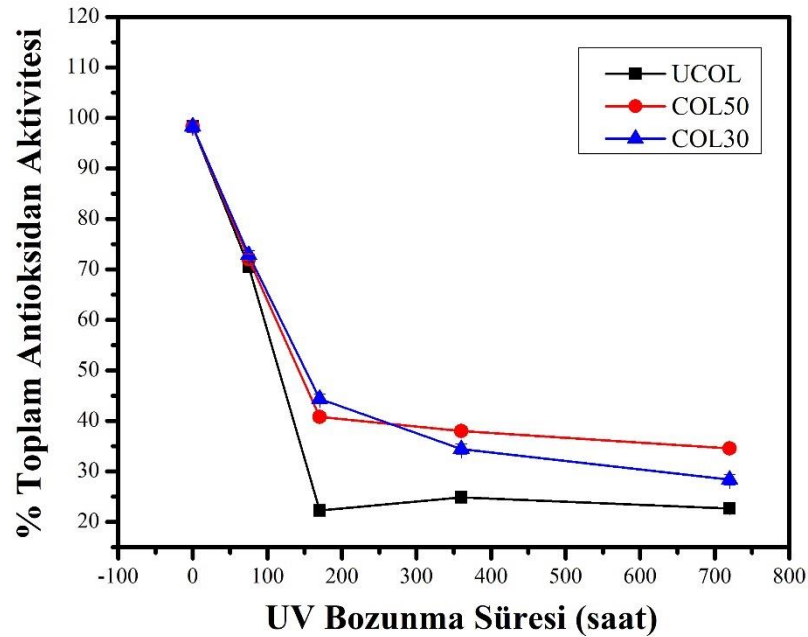
4.4.3. Zeytinyağı örneklerinin antioksidan giderim aktiviteleri

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 Şekil 4.65'te verilmiştir. UV bozunmasından önce zeytinyağının DPPH giderim

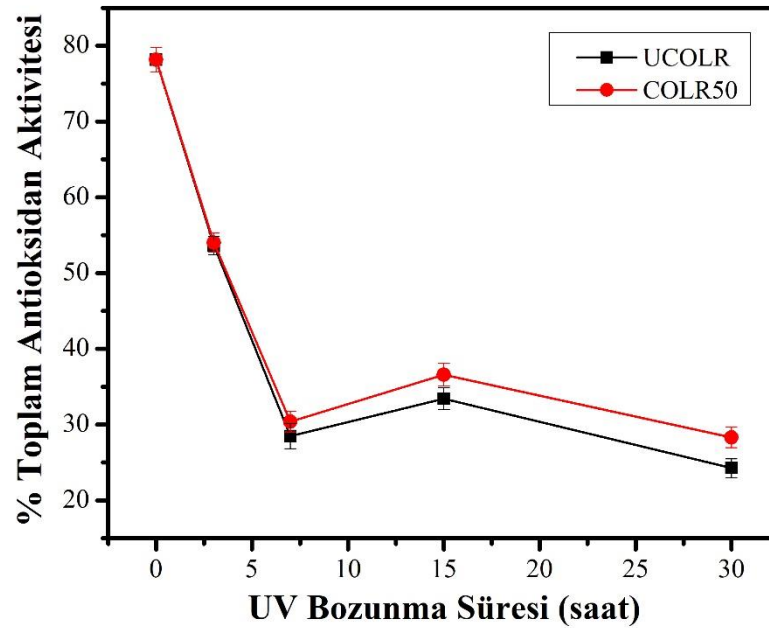
aktivitesi %98,256 iken 75 saatlik bir UV radyasyonundan sonra bu değer BNNSs kaplanmış ve kaplanmamış cam şişe örnekleri içerisindeki toplam fenol içeriğinin de azalmasıyla birlikte düşüş göstermiştir ve sırasıyla UCOL, COL30 ve COL50 kodlu örnekler için %70,501, %72,886 ve %72,015 olarak hesaplanmıştır. 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.



Şekil 4.65. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının karşılaştırmalı toplam antioksidan aktivitesi.

Şekil 4.66 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 içerisinedekine 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.



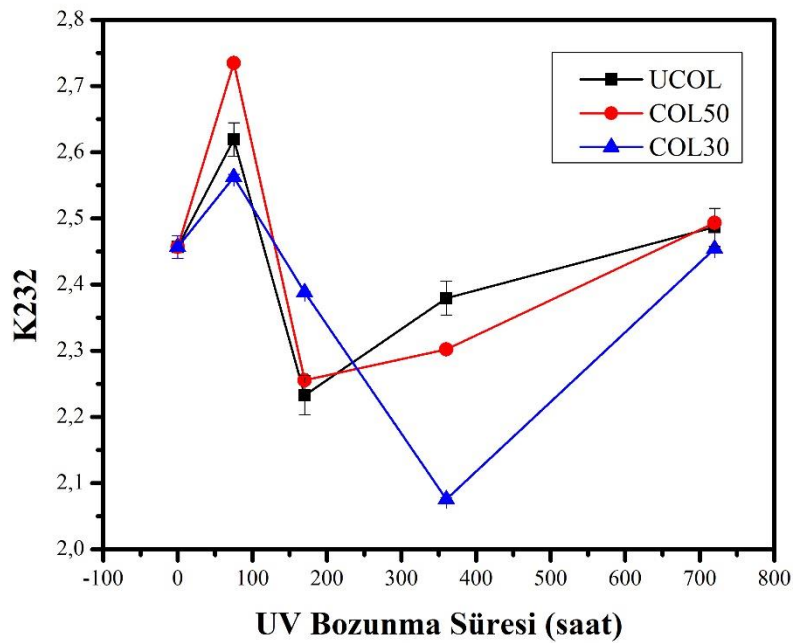
Şekil 4.66. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının karşılaştırmalı toplam antioksidan aktivitesi.

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

Şekil 4.67 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 saatte 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. 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).

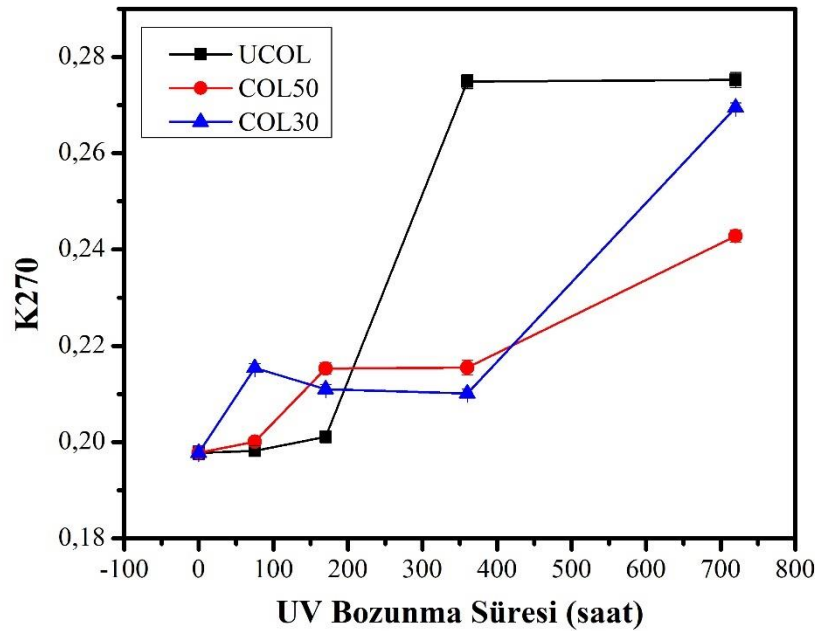
Bu durum yapılan kaplamanın oksidasyon bileşiklerinin oluşum süresini geciktirmede etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.67. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının karşılaştırmalı K232 değerleri.

Şekil 4.68 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

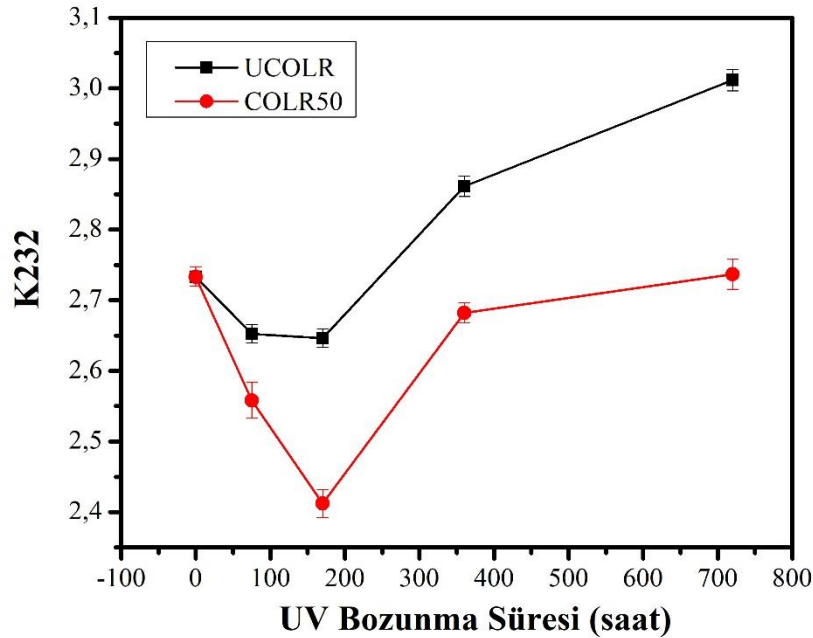
da K270 değerinde sırasıyla 30 ve 50 kez kaplama için %36,24 ve %22,75 oranında bir artış gözlenmiştir. COL30 numunesi UCOL'un 360 saatte ulaştığı K270 değerine 720 saat sonunda ulaşmıştır. 30 ve 50 kez kaplanmış cam tüpteki zeytinyağı numuneleri 400 saat sonra K270 değeri (0.22) sınırını aşarken, kaplanmamış 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.



Şekil 4.68. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının karşılaştırmalı K270 değerleri.

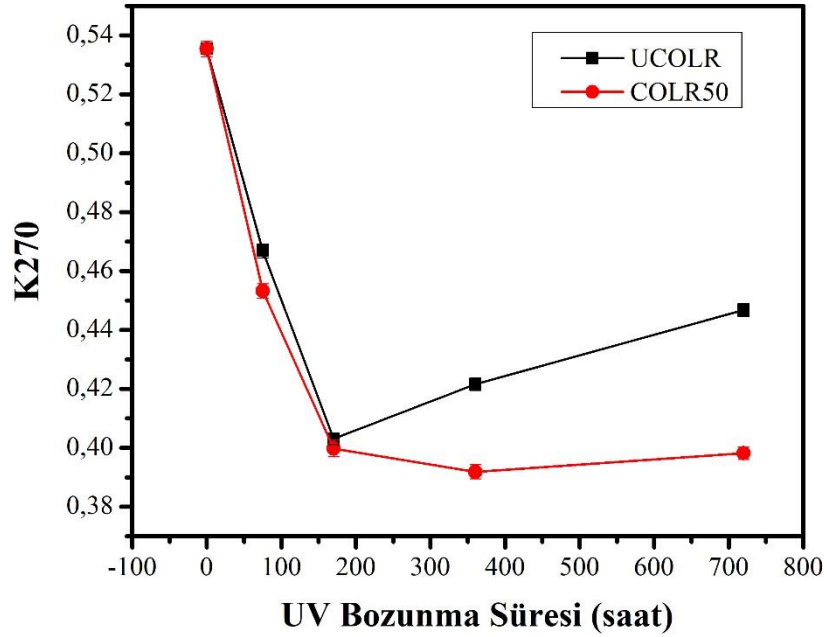
Şekil 4.69 farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez daldırılarak kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağı örneklerinin K232 değerlerini göstermektedir. Her iki numunede de 170 saatten sonra K232 değerleri önemli oranda artış göstermiştir. COLR50 numunesinin K232 değeri 360 saatten 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.



Şekil 4.69. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez daldırılarak kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının karşılaştırmalı K232 değerleri.

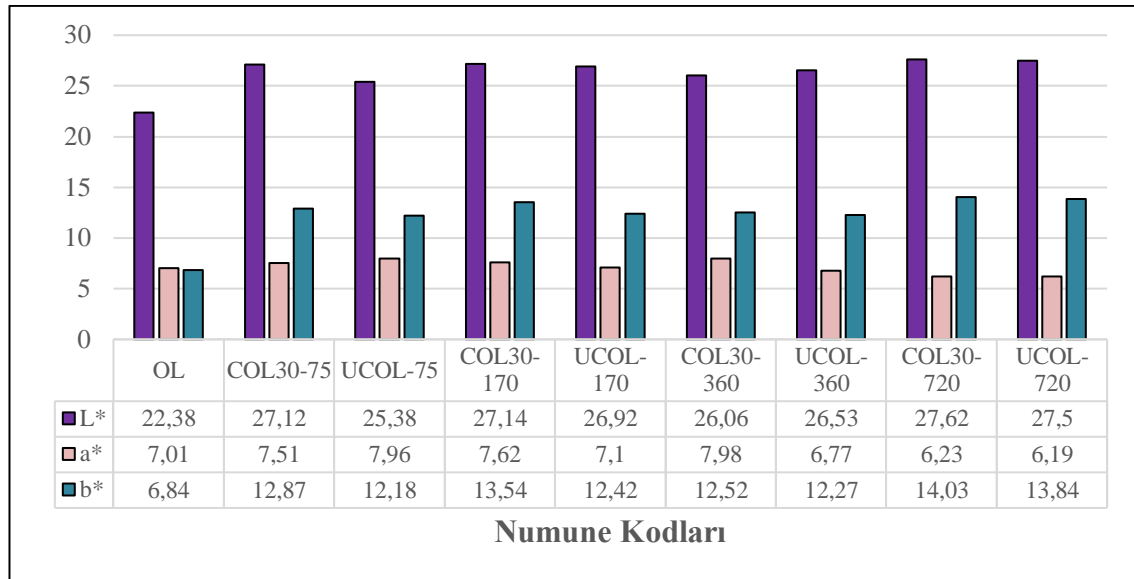
Şekil 4.70 ise farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez daldırılarak kaplanmış ve kaplanmamış cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağı örneklerinin K270 değerlerini göstermektedir. Grafik incelendiğinde UV bozunmasından önce riviera zeytinyağının K270 değeri 0,5354 iken UV bozunmasından sonra bu değerler her iki numune için de azalma göstermiştir. Şekil incelendiğinde 170 saatten sonra kaplamanın etkisini görmeyen 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.



Şekil 4.70. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının karşılaştırmalı K270 değerleri.

4.4.5. Zeytinyağı örneklerinin renk analiz sonuçları

Cihazın siyah ve beyaz renk kalibrasyonu yapıldıktan sonra, cam hücreye 60 mL yağ numunesi konmuştur ve yağ numunelerinin renk ölçümü, L^* , a^* ve b^* cinsinden belirlenmiştir. Yağ rengi, L^* , a^* , b^* için üç değerlerin ortalaması olarak rapor edilmiştir. L^* , a^* , b^* değerleri sırasıyla yağın parlaklık değeri; kırmızı ve yeşil rengi, sarı ve mavi rengini tanımlamaktadır.

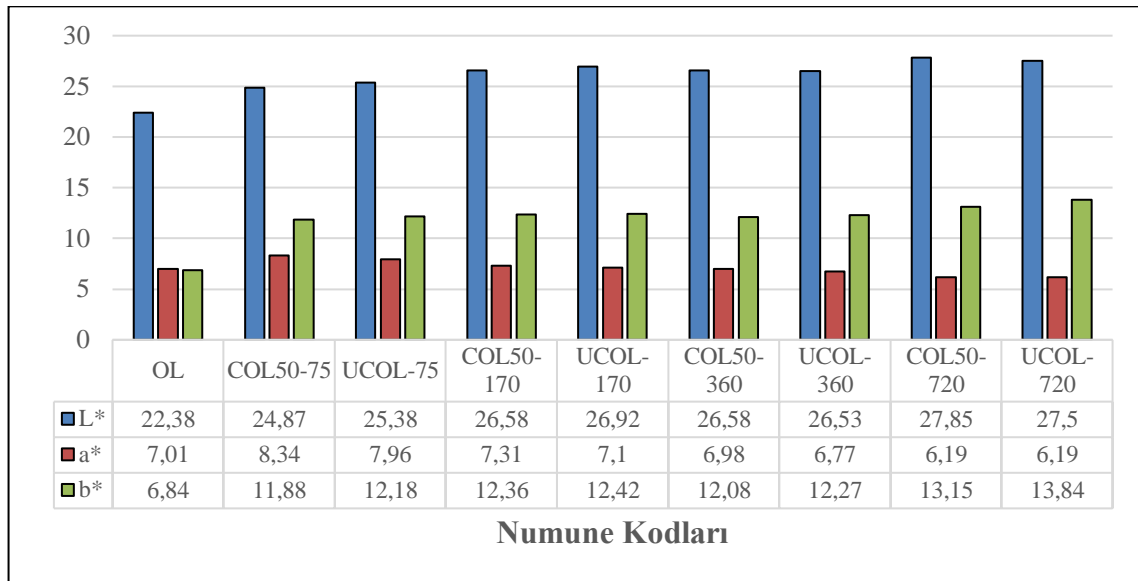


Şekil 4.71. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının L*, a* ve b* değerleri.

Şekil 4.71 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.

Şekil 4.72 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

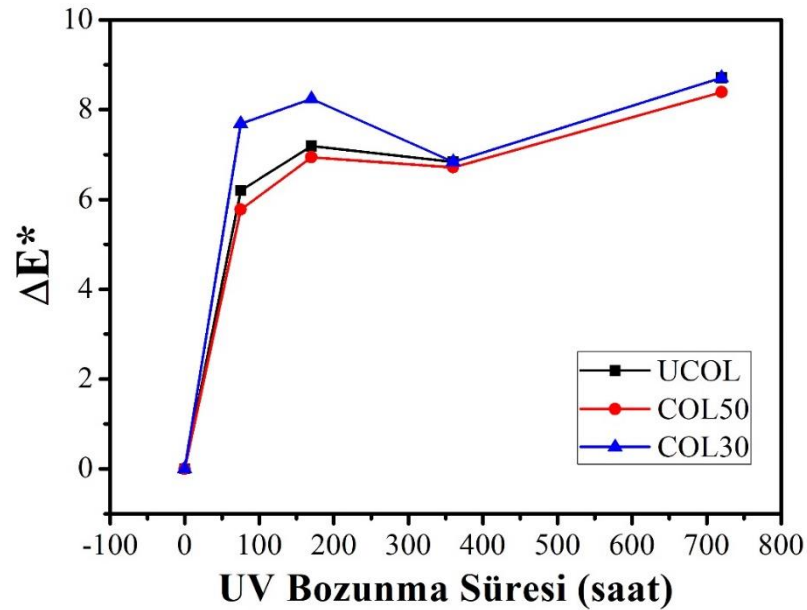
belirgin bir artış görülürken diğer bozunma günlerinde önemli ölçüde bir değişiklik gözlenmemiştir. b* değerleri ise UV bozunma süresi arttıkça artış göstermektedir.



Şekil 4.72. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının L*, a* ve b* değerleri.

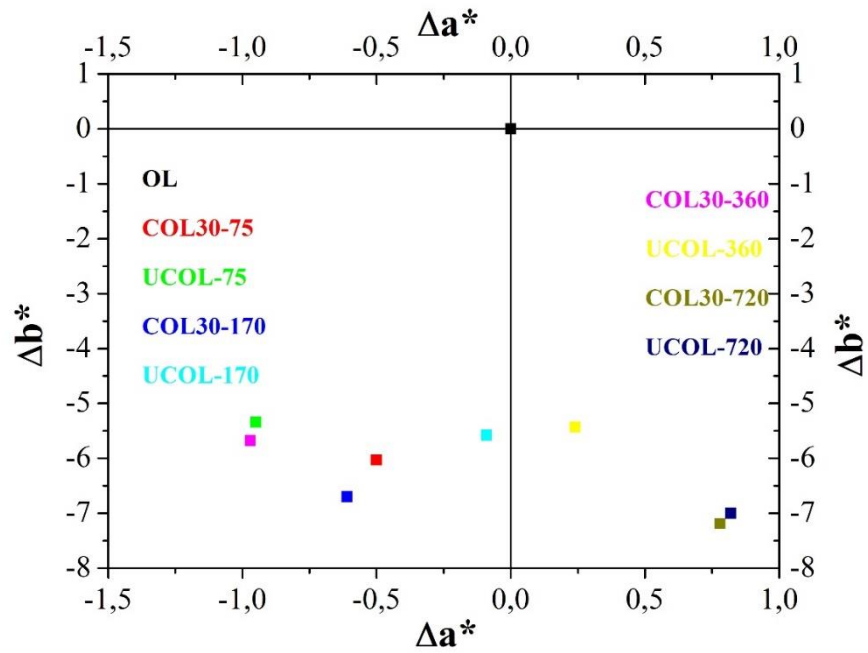
Zeytinyağının sarı ve mavi rengi bozunma süresi arttıkça artmıştır. En belirgin artış 720 saat sonrasında meydana gelmiştir. Kaplama yapılmamış şişe içerisindeki numunenin b* değeri UV bozunma öncesi duruma göre %50,57 oranında artarken BNNSs ile kaplanmış şişe içerisindeki numunenin b* değeri ise %47,98 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.



Şekil 4.73. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının karşılaştırmalı ΔE^* değerleri.

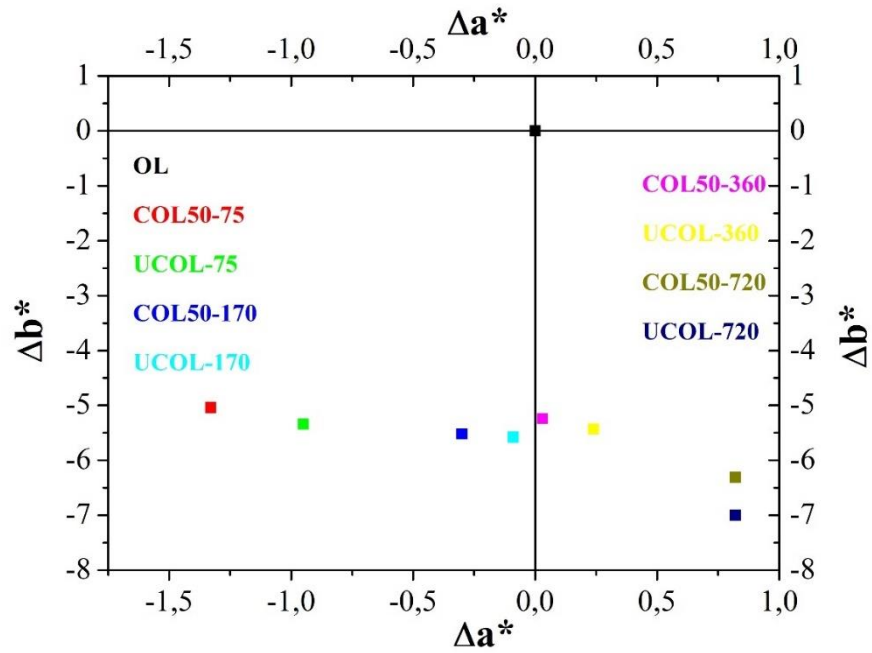
Şekil 4.73'te 30 ve 50 kez BNNSs kaplanmış cam içerisindeki numunelerin renk değişimi karşılaştırıldığında 50 kez kaplanan cam içerisindeki sızma zeytinyağlarının renk değişimi 30 kez BNNSs kaplanmış cam içerisindeki numunelerin renk değişimine göre daha azdır. 50 kez kaplanmış cam içerisinde zeytinyağı 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. Şekil 4.74 ise 30 kez kaplanmış şişe içerisindeki sızma zeytinyağlarının Δa^* ve Δb^* değerlerindeki değişimi göstermektedir.



Şekil 4.74. 30 kez kaplanmış şişe içerisindeki sızma zeytinyağlarının Δa^* ve Δb^* değerlerindeki değişim.

Şekil 4.74 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.

Şekil 4.75 ise 50 kez kaplanmış şişe içerisindeki sızma zeytinyağlarının Δa^* ve Δb^* değerlerindeki değişimi göstermektedir.



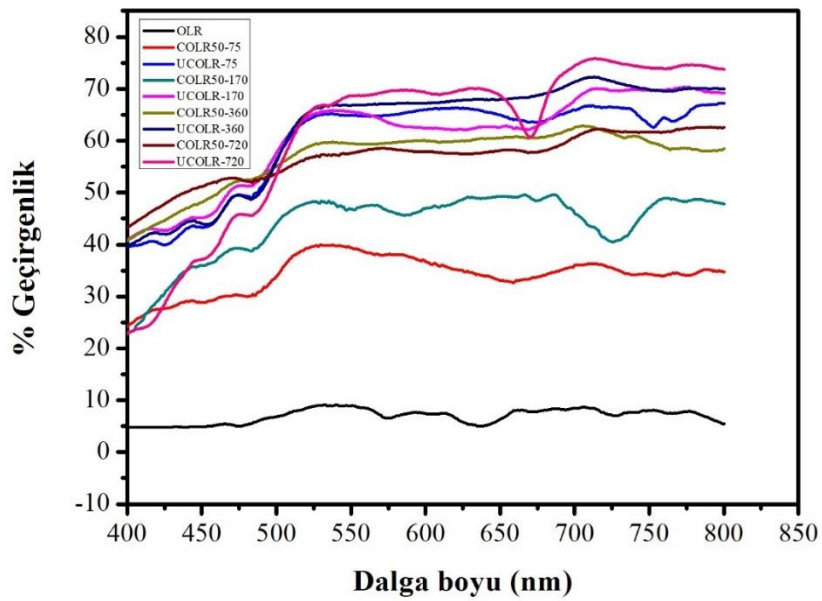
Şekil 4.75. 50 kez kaplanmış şişe içerisindeki sızma zeytinyağlarının Δa^* ve Δb^* değerlerindeki değişim.

Şekil 4.75 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 4.76 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 (Şekil 4.77). Belirli dalga boyu aralığında her bir numunenin % geçirgenlik değerleri grafiğe dökülmüştür. Koyu renkli numunelerde absorbansın yüksek buna karşılık geçirgenliğin ise düşük olması beklenmektedir. Şekil 4.77 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 4.76. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının renk görselleri.

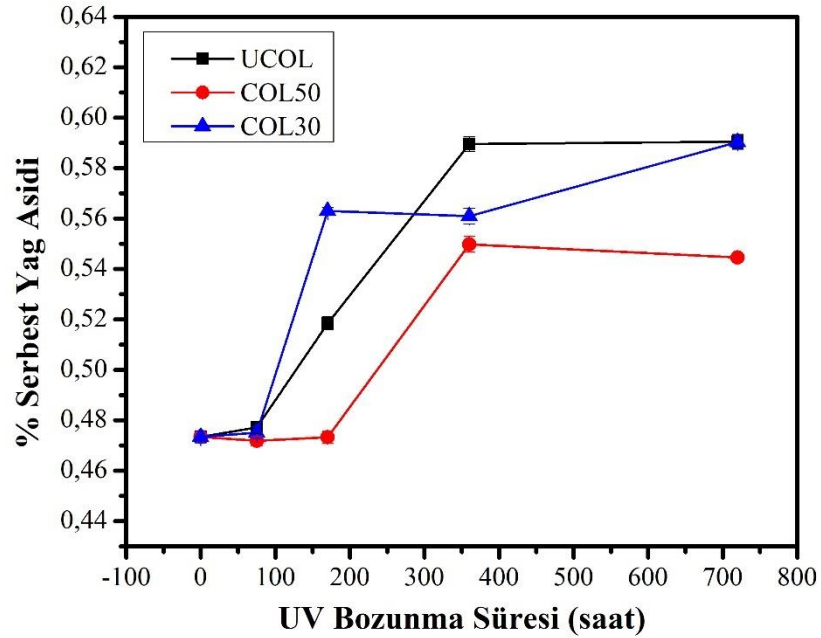


Şekil 4.77. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının optik geçirgenlik sonuçları.

4.4.6. Zeytinyağı örneklerinin serbest yağ asit miktarları

Şekil 4.78 farklı UV bozunma sürelerinde BNNSs 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

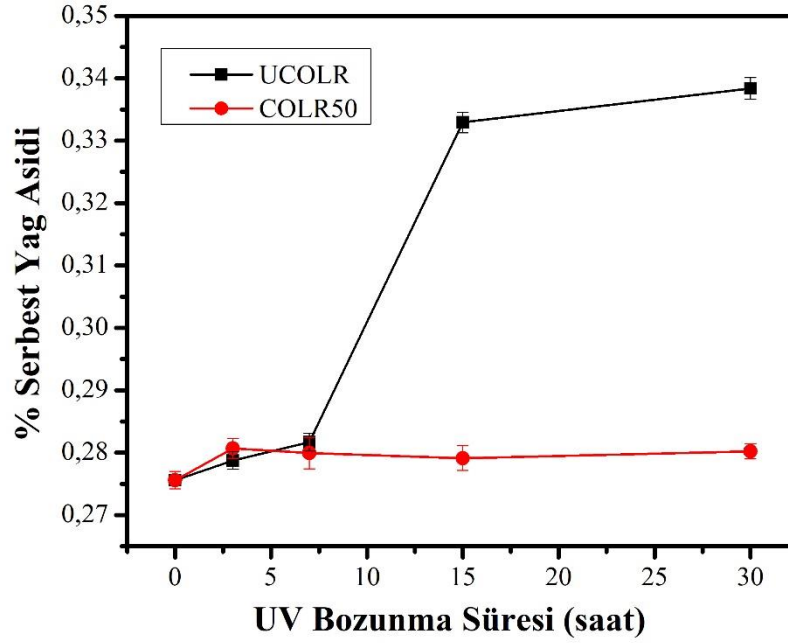
oranında artmıştır. Bu durumda 50 kez kaplamanın 30 kez kaplamaya ve kaplanmamış cama göre sızma zeytinyağının asitlik oranını korumada daha etkili olduğu söylenebilir.



Şekil 4.78. Farklı UV bozunma sürelerinde 30 ve 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki sızma zeytinyağlarının serbest yağ asidi değerlerinin karşılaştırılması.

Şekil 4.79 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). 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. Kaplanmamış cam içerisindeki zeytinyağlarının oksijen geçirgenliklerinin yüksek olması nedeniyle, trigliseritlerin okside olmasına neden olurlar (Pristouri vd. 2009). Yüksek oksijen konsantrasyonu, hidroperoksitlerin oluşumu ve

bozulmasını hızlandırarak, asitliğin artmasında etkisi olan karboksilik asitlerin oluşumunu sağlarlar (Velasco ve Dobarganes, 2002). BNNSs ile kaplanmamış şişe içerisindeki zeytinyağlarının UV bozunma sonrasında asitliklerinin artmasındaki temel sebeplerden biri de budur.



Şekil 4.79. Farklı UV bozunma sürelerinde 50 kez BNNSs kaplamalı ve kaplamasız cam şişelerin içerisindeki riviera zeytinyağlarının serbest yağ asidi değerlerinin karşılaştırılması.

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

Çizelge 4.2. Işınlama sürelerinde sürekli değişkenler için \pm 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 istatistikî açıdan anlamlı olduğu tespit edilmiştir ($P<0.05$).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Proje çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- ✓ Farklı sonikasyon sürelerinde (2, 4 ve 6 saat) elde edilmiş nanosheetlerin görüntüleri değerlendirildiğinde sonikasyon süresi arttıkça nanosheetlerin birbirinden uzaklaşarak tek tabaka halinde elde edildiği görülmektedir. 2 saatlik sonikasyon sonucunda bor nitrür nanosheetleri 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 nanosheetlerin kalınlıklarının 1-30 nm arasında değiştiği söylenebilir. Yanal boyutları ise 200-500 nm arasındadır. 2 nm'lik bir kalınlık nano tabakalarda yaklaşık 5 katmanı ifade etmektedir. Bu durumda en ince nanosheetlerin 5 katmandan oluştuğu söylenebilir. AFM analizi yapılan deneylerde bor nitrür nanosheetlerin 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 nanosheetlerin 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 nanosheetlerde 1372 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bunun sebebi bor nitrürün parçacık boyutunda meydana gelen azalma ve yapının tabaka olarak ayrılmasıdır. Bu durum bor nitrür nanosheetlerin başarılı eksfoliasyonunu doğrulamıştır.

- ✓ Farklı daldırma sayılarında hazırlanan ince filmlerin UV bozunma öncesi ve sonrası SEM görüntüleri incelenmiştir. Görüntüler incelendiğinde, bor nitrür nanosheet yapısı, UV bozunmasından önceki kaplamalarda PVB ile etkileşime girmiştir. Yapıda hem PVB ile etkileşime girmiş kısımlar hem de etkileşime girmemiş bor nitrür nanosheetleri görünmektedir. Bu durumda PVB'nin ısı işlem sonucunda yapıdan tamamen uzaklaştırılmadığı değerlendirilmiştir. 50 kez daldırarak kaplama sonucunda nanosheetlerin 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 nanosheet 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 ışınmasının 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 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 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 sabitleme 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.

6. KAYNAKLAR

Aguilar, J.O., Rodriguez-Lelis, J.M., Carrasco de la Fuente, M., López-Mata, C., Arellano-Cabrera, J.A., & Chan, F. (2012). Adhesion strength in laminated glazings containing multilayer solar control coatings. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 26, 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.

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., Ka, O.D.H., Luterotti, S., Bohren, A., Šikovec, M., & van Veldhuizen, B. (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.

Caponio, F., Sikorska, E., Pasqualone, A., & Gomes, T. (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.

Chen, S., Xu, R., Liu, J., Zou, X., Qiu, L., Kang, F., Liu, B., & Cheng, H-M. (2019). Simultaneous Production and Functionalization of Boron Nitride Nanosheets by Sugar-Assisted Mechanochemical Exfoliation. *Advanced Materials*, 31, 1804810.

Dabbou, S., Gharbi, I., Brahmi, F., Nakbi, A., & Hammami, M. (2011). Impact of packaging material and storage time on olive oil quality. *African Journal of Biotechnology*, 10, 16937-16947.

Deb, B., Bhattacharjee, B., Ganguly, A., & Pal, A. K. (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., Glushenkov, A.M., Hait, S.K., Hodgson, P., & Chen, Y. (2014). High-Efficient Production of Boron Nitride Nanosheets via an Optimized Ball Milling Process for Lubrication in Oil. *Scientific Reports*, 4 7288.

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

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.

Fan, D., Feng, J., Liu, J., Gao, T., Ye, Z., Chen, M., & Lv, X. (2016). Hexagonal Boron Nitride nanosheets exfoliated by Sodium Hypochlorite Ball Mill and their Potential Application in Catalysis. *Ceramics International*, 42(6), 7155-7163.

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, 16-25.

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, S., Zhu, J., Li, X., & Wei, B. (2017). Thin h-BN nanosheets synthesized using probe ultrasonication for dual functional applications. *Veruscript Functional Nanomaterials*, 1, #ON7EWL.

Hou, J., Li, G., Yang, N., Qin, L., Grami, M.E., Zhang, Q., Wang, N., & Qu, X. (2014). Preparation and characterization of surface modified boron nitride epoxy composites with enhanced thermal conductivity. *RSC Advances*, 4, 44282-44290.

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.

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.

Laachari, F., Maâtaoui, H., El Bergadi, F., Boukir, A., & Saad, I. (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*.

Lattemann, M., Sell, K., Ye, J., Persson, P.Å.O., & Ulrich, S. (2006). Stress reduction in nanocomposite coatings consisting of hexagonal and cubic boron nitride. *Surface & Coatings Technology*, *200*, 6459-6464.

Lei, W., Mochalin, V.N., Liu, D., Qin, S., Gogotsi, Y., & Chen, Y. (2015). Boron nitride colloidal solutions, ultralight aerogels and freestanding membranes through one-step exfoliation and functionalization. *Nature Communications*, *6*, 8849.

Lerma-García, M.J., Ramis-Ramos, G., Herrero-Martínez, J.M., & SimóAlfonso, E.F. (2010). Authentication of extra virgin olive oils by Fouriertransform infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, *118*(1), 78-83.

Li, L.H., Cervenka, J., Watanabe, K., Taniguchi, T., & Chen, Y. (2014). Strong Oxidation Resistance of Atomically Thin Boron Nitride Nanosheets, *ACS Nano*, *8*(2), 1457-1462.

Lii, D., Huang, J., Tsui, L., & Lee, S. (2002). Formation of BN films on carbon fibers by dip-coating. *Surface and Coatings Technology*, *150*, 269-276.

Lin, L., Liu, T., Zhang, Y., Sun, R., Zeng, W., & Wang, Z. (2016). Synthesis of boron nitride nanosheets with a few atomic layers and their gas-sensing performance. *Ceramics International*, *42*(1), 971-975.

Liu, J., Kutty, R.G., Zheng, Q., Eswariah, V., Sreejith, S., & Liu, Z. (2016). Hexagonal Boron Nitride Nanosheets as High-Performance Binder-Free Fire-Resistant Wood Coatings. *Small*, *13*, 1602456.

Liu, J., Kutty, R.G., Zheng, Q., Eswariah, V., Sreejith, S., & Liu, Z. (2016). Hexagonal Boron Nitride Nanosheets as High-Performance Binder-Free Fire-Resistant Wood Coatings. *Small*, *13*, 1602456.

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.

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, 53984-53995.

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

Montedoro, G., Servili, M., Baldioli, M., & Miniati, E. (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.

Mossoba, M.M., Milosevic, V., Milosevic, M., Kramer, J.K., & Azizian, H. (2007). Determination of total trans fats and oils by infrared spectroscopy for regulatory compliance. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 389(1), 87-92.

Muralidhar, S., Jagota, A., Bennison, S.J., & Saigal, S. (2000). Mechanical Behaviour in Tension of Cracked Glass Bridged by an Elastomeric Ligament. *Acta Materialia*, 48, 4577-4588.

Nguyen, C.V., Bartali, R., Crema, L., & Speranza, G. (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.

Paine, R.T., & Narula, C.K. (1990). Synthetic routes to boron nitride. *Chemical Reviews*, 90 (1), 73-91.

Pajeau, G., Agniel, Y., & Floriot, P. (2006). Verre d'emballage et protection UV. *Verre*, 12, 23-27.

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.

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.

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.

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, 199-219.

Sahni, K., Ashuri, M., Emani, S., Kaduk, J.A., Nemeth, K., & Shaw, L.L. (2018). On the synthesis of lithium boron nitride (Li_3BN_2). *Ceramics International*, 44, 7734-7740.

Sinelli, N., Cosio, M.S., Gigliotti, C., & Casiraghi, E. (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.

Smith, B.C. (2017). Alcohols—The Rest of the Story. *Spectroscopy*, 32(4), 19-23.

Termoss, H., Toury, B., Brioude, A., Dazard, J., Le Brusq, J., & Miele, P. (2007). High purity boron nitride thin films prepared by the PDCs route. *Surface & Coatings Technology*, 201, 7822-7828.

Vacca, V., Caro, A.D., Poiana, M., & Piga, A. (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.

Velasco, J., & Dobarganes, C. (2002). Oxidative stability of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104(9-10), 661-676.

Vlachos, N., Skopelitis, Y., Psaroudaki, M., Konstantinidou, V., Chatzilazarou, A., & Tegou, E. (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, L., Sun, C., Xu, L., & Qian, Y. (2011). Convenient synthesis and applications of gram scale boron nitride nanosheets. *Catalysis Science & Technology*, 1(7), 1119-1123.

Wang, L., Sun, C., Xu, L., & Qian, Y. (2011). Convenient synthesis and applications of gram scale boron nitride nanosheets. *Catalysis Science & Technology*, 1(7), 1119-1123.

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., Tang, Z., Xue, Q., Huang, Y., Huang, Y., Zhu, M., Pei, Z., Li, H., Jiang, H., Fu, C., & Zhi, C. (2016). Fabrication of Boron Nitride Nanosheets by Exfoliation. *The Chemical Record*, 16, 1204- 1215.

Xue, Y., Liu, Q., He, G., Xu, K., Jiang, L., Hu, X., & Hu, J. (2013). Excellent electrical conductivity of the exfoliated and fluorinated hexagonal boron nitride nanosheets. *Nanoscale Research Letters* 8, 49.

Yıldırım, G. (2009). *Effect of Storage Time on Olive Oil Quality*. Thesis of Master of Science, İzmir Institute of Technology, İzmir.

Yu, B., Xing, W., Guo, W., Qui, S., Wang, X., Lo, S., & Hu, Y. (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, 7330-7340.

Yuan, F., Jiao, W., Yang, F., Liu, W., Liu, J., Xu, Z., & Wang, R. (2017). Scalable exfoliation for large-size boron nitride nanosheets by low temperature thermal expansion-assisted ultrasonic exfoliation†. *Journal of Materials Chemistry C*, 5, 6359-6368.

Zhang, B., Wu, Q., Yu, H., Bulin, C., Sun, H., Li, R., Ge, X., & Xing, R. (2017). High-Efficient Liquid Exfoliation of Boron Nitride Nanosheets Using Aqueous Solution of Alkanolamine. *Nanoscale Research Letters*, 12, 596-603.

Zhang, B., Wu, Q., Yu, H., Bulin, C., Sun, H., Li, R., Ge, X., & Xing, R. (2017). High-Efficient Liquid Exfoliation of Boron Nitride Nanosheets Using Aqueous Solution of Alkanolamine. *Nanoscale Research Letters*, 12, 596-603.

Zhi, B.C., Bando, Y., Tang, C., Kuwahara, H., & Golberg, D. (2009). Large-Scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties. *Advanced Materials*, 21, 2889-2893.

EKLER**Proje için kullanılan bütçe ile ilgili açıklamalar**

Proje ile ilgili harcama kalemleri ayrıntılı olarak aşağıdaki tabloda sunulmuştur.

| Bütçe Kalemleri | Alım Nedeni ve Detaylar |
|---|---|
| <i>Kimyasal Malzeme Alımı</i> | |
| 1. Üre | Bor nitrür ince film oluşumundaki ilk deneme çalışmalarında kullanılmıştır. |
| 2. Gallik Asit | Toplam fenol analizinde kullanılmıştır. |
| 3. Sodyum Karbonat | Toplam fenol analizinde kullanılmıştır. |
| <i>Laboratuvar Sarf Malzeme ve Cihaz Alımı</i> | |
| 1. Ultrasonik Banyo | Bor nitrür nanosheetlerin eldesinde kullanılmıştır. |
| 2. Daldırma Ünitesi | Daldırma ünitesi bor nitrür nanosheet ince filmlerinin oluşumunda kullanılmıştır. Proje bütçesinin büyük kısmını kapsayan 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. |
| <i>Hizmet Alımları</i> | |
| 1. AFM Analizi | Bor nitür nanosheetlerin kalınlık ölçümlerinde kullanılmıştır. |
| 2. TEM-İnceleme ve Değerlendirme | Bor nitür nanosheetlerin tabaka sayısı analizi için kullanılmıştır. |

Doktora tez projesi kapsamında 1 poster ve 3 sözlü olmak üzere 4 adet bildiri sunulmuştur. Yine proje kapsamında 2 tane uluslararası dergide, 1 tane ulusal dergide olmak üzere 3 tane yayın basılmıştır.

Bildiriler:

1. Gokdai D., Akpınar Borazan A., Ay N. “Synthesis and Characterization of Boron Nitride Thin Films on Glass Substrate”, 2017 ICG Annual Meeting, 32nd Şişecam Glass Symposium, 22-25 October, 2017, İstanbul, Türkiye. (Poster-Özet Bildiri)
2. Gokdai D., Akpınar Borazan A., Ay N. “Effect of Glass Surface Treatment on Boron Nitride Thin Film Formation”, International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, 26-27 April 2018, Ankara, Türkiye. (Sözlü-Özet Bildiri).
3. Gokdai D., Akpınar Borazan A., Ay N. “THE EFFECTS OF UV EXPOSURE ON THE STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF BNSS THIN FILMS”, 3rd International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia, 17-19 September 2018, Kapadokya, Türkiye. (Sözlü-Tam metin bildiri).
4. Kuru D., Akpınar Borazan A., Ay N. “EFFECT OF UV IRRADIATION ON STORAGE OF RIVIERA OLIVE OIL IN GLASS BOTTLES COATED WITH BNSS/PVB MULTILAYER THIN FILM”, 4th International Conference on Material Science and Technology in Kızılcahamam, 18-20 October 2019, Ankara, Türkiye. (Sözlü-Tam metin bildiri).

Proje Kapsamında Yayınlanan Makaleler;

1. D. KURU, A. AKPINAR BORAZAN, and N. AY, “The Effect of Piranha and Silane Modifications on Boron Nitride Nanosheets (BNNs) Thin Film Formation,” *Cumhuriyet Science Journal*, vol. 40, no. 2, pp. 424–432, Jun. 2019.
2. D. KURU, A. AKPINAR BORAZAN, and N. AY, “Physical, Optical And Mechanical Properties Of Bnnss/PVB Coatings Under UV Irradiation”, *Emerging Materials Research*, vol. 9 no. 2, pp. 402-409.
3. D. KURU, A. AKPINAR BORAZAN, and N. AY, “Effect Of UV Irradiation On Storage Of Riviera Olive Oil In Glass Bottles Coated With Bnnss/PVB Multilayer Thin Film”, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, cilt 9, IMSTEC2019 Özel Sayısı, 39-46.