

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KETEN TOHUMU YAĞININ YAPISAL, ELEKTRONİK VE YALITIM
ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

Murat DOĞANER

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

2021

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KETEN TOHUMU YAĞININ YAPISAL, ELEKTRONİK VE YALITIM ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Murat DOĞANER

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sebla DİNÇER

Bu yüksek lisans çalışmasında, Soxhlet yöntemiyle elde edilen keten tohumu yağının kimyasal bileşimi FT-IR, UV-VIS ve GC-MS analizleri yapılarak belirlenmiştir. Yağ asidinin yüksek oranda içerdiği trigliserit molekül yapılarının orbital enerji hesaplamaları teorik olarak gerçekleştirilmiştir. Enerji hesaplamalarında DFT metodu, B3LYP ve B3PW91 fonksiyonellerinin 6-311+G(d,p) temel küme seti seviyesinde çalışılmıştır. Ayrıca keten tohumu yağında en yüksek oranda bulunduğu değerlendirilen $L_n-L_n-L_n$ trigliserit molekülünün elektronik geçişlerinin belirlenmesinde, TD-DFT metodu ile elde edilen veriler deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Teorik olarak elde edilen orbital enerji değerleri, deneysel olarak IEC 60156 standardına göre gerçekleştirilen delinme gerilimi ölçümleri ile değerlendirmeye alınmıştır.

Ocak 2021, 100 sayfa

Anahtar Kelimeler: Keten tohumu yağı, spektroskopi, elektronik yapı analizi, izolasyon yağları, trigliserit, delinme gerilimi, DFT

ABSTRACT

Master Thesis

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION ON STRUCTURAL, ELECTRONIC AND INSULATING PROPERTIES OF FLAXSEED OIL

Murat DOĞANER

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Sebla DİNÇER

In the present thesis, the chemical composition of flaxseed oil obtained by Soxhlet method is determined by FT-IR, UV-VIS and GC-MS analysis. Depending on the fatty acid composition, triglyceride molecular structures with significant amounts have been investigated by performing the theoretical orbital energy calculations. DFT method has been studied at the 6-311+G(d,p) basis set level of the B3LYP and B3PW91 functionals. In addition, Ln-Ln-Ln triglyceride molecule, which is considered to have the highest amount in flaxseed oil, is theoretically studied employing TD-DFT method to investigate the electronic transitions and compare with experimental data. The orbital energy values obtained theoretically are interpreted with the breakdown voltage measurements performed experimentally according to the IEC 60156 standard.

January 2021, 100 pages

Key Words: Flaxseed oil, spectroscopy, electronic structure analysis, insulating oils, triglyceride, breakdown voltage, DFT

TEŞEKKÜR

Bu tez konusunun ortaya çıkmasında ve yürütülmesinin her aşamasında yakın ilgisini gördüğüm, bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan, bana güç veren, her zaman destek olarak yardımlarını asla esirgemeyen, değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sebla DİNÇER'e (Organik Kimya Anabilim Dalı Başkanı) en kalbi duygularıyla saygı ve şükranlarımı sunarım.

Delinme geriliminin değerlendirilmesinde yorum ve katkılarını esirgemeyen Doç. Dr. Süleyman S. TEZCAN'a (Gazi Üniversitesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi) ve Dr. Hıdır DÜZKAYA'ya (Gazi Üniversitesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi) teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen laboratuvar arkadaşım, meslektaşım Kim. Seval İKİZOĞLU'na, tez sürecinde yardımlarını, sonsuz ilgi ve alakasını, manevi desteğini üzerimden hiç eksik etmeyen sevgili meslektaşım Kim. Gizem Nur YALÇINKAYA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Yaşamım ve eğitim hayatım boyunca, sonsuz sabır ve anlayışıyla üzerimde çok büyük emeği olan, maddi ve manevi her konuda bana destek ve güç veren sevgili ablam Seher DOĞANER'e sonsuz şükranlarımı sunarım.

Murat DOĞANER

Ankara, Ocak 2021

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	6
2.1 Yağlar	6
2.1.1 Bitkisel yağlar	7
2.2 Keten Tohumu Yağı.....	14
2.3 Ekstraksiyon	19
2.4 Ekstraksiyon Yöntemleri.....	21
2.4.1 Soxhlet ekstraksiyonu yöntemi	22
2.5 Transformatörler (Trafolar)	26
2.5.1 Trafo çeşitleri.....	29
2.5.2 Trafo arızaları	31
2.5.3 İzolasyon yağları.....	32
2.6 Hesaplamalı Kimya	41
2.6.1 Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT)	42
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	44
3.1 Materyal	44
3.2 Yöntem	45
3.2.1 Soxhlet ekstraksiyonu ve nem analizi.....	45
3.2.2 Analizler ve ölçümler	47
3.2.3 Delinme gerilimi ölçümleri	48
3.2.4 Teorik verilerin elde edilmesi.....	49
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	51

4.1 Soxhlet Ekstraksiyonu ve Nem Tayini	51
4.2 UV-VIS, FT-IR Spektrumları ve GC-MS Kromatogramı	54
4.2.1 UV-VIS spektrumlarının değerlendirilmesi	54
4.2.2 FT-IR spektrumunun değerlendirilmesi	57
4.2.3 GC-MS kromatogramının değerlendirilmesi	59
4.3 Teorik Araştırma Verilerinin Toplanması ve Değerlendirilmesi	62
4.3.1 Hesaplama ve değerlendirme sistematığı	62
4.3.2 Optimizasyon hesaplamaları	62
4.3.3 Moleküllerin enerji profillerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi	65
4.4 Delinme Geriliminin Belirlenmesi ve Değerlendirilmesi	76
5. SONUÇ	82
KAYNAKLAR	84
EKLER	95
EK 1 Trigliserit Molekül Yapıları	96
EK 2 Keten Tohumu Yağının Delinme Gerilimi Verileri	98
ÖZGEÇMİŞ	100

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

atm	Atmosfer
cm ⁻¹	Dalga sayısı
cSt	Santistokes
°C	Santigrat
C=C	Etilen
C=O	Karbonil
CO ₂	Karbondiyoksit
D	Debye
E	Enerji
eV	Elektronvolt
f	Osilatör gücü
Hz	Hertz
K	Kelvin
kHz	Kilohertz
kV	Kilovolt
nm	Nanometre
Ω	Ohm
λ	Dalga boyu

Kısaltmalar

AC	Alternatif Akım
AOAC	Resmi Tarım Kimyacıları Birliği
ASTM	Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
B ₁₂	Kobalamin (vitamin)
B3LYP	Becke'nin Lee-Yang ve Parr ile 3 parametrelili hibrit fonksiyonu
B3PW91	Becke'nin Perdew ile 3 parametrelili hibrit fonksiyonu
CSIRO	Ulusal Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Örgütü (Avustralya)

DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
FAO	Gıda ve Tarım Örgütü
FT-IR	Fourier Dönüşümlü-Kızılötesi
GC	Gaz Kromatografisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
HF	Hartree Fock
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbitali
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HTH	Yüksek Sıcaklığa Dayanıklı Hidrokarbonlar
IEC	Uluslararası Elektroteknik Komisyonu
ISO	Uluslararası Standartlar Teşkilatı
L	Linoleik Asit
LC	Sıvı Kromatografisi
Ln	α -Linolenik Asit
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbitali
MUFA	Tekli Doymamış Yağ Asidi
NIST	Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü (USA)
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
O	Oleik Asit
PCB	Poliklorlu Bifenil
PUFA	Çoklu Doymamış Yağ Asidi
SDG	Secoisolariciresinol Diglucoside
SECO	Secoisolariciresinol
tR	Tutunma süresi
UV-VIS	Mor ötesi-Görünür Bölge

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Elektrik dağıtım modeli	4
Şekil 2.1 Doğal kaynaklardaki yağ çeşitliliği	7
Şekil 2.2 Bazı uçucu yağ bileşenleri	8
Şekil 2.3 Triglicerit sentezi	8
Şekil 2.4 Yağ asitlerinde polaritenin değerlendirilmesi	9
Şekil 2.5 Bazı bitkilerin yağ asidi kompozisyonlarının karşılaştırmalı tablosu.....	10
Şekil 2.6 Karışık triglicerit yapısında molekül örnekleri	11
Şekil 2.7 Yağ asitlerinin esterifikasyon reaksiyonu	12
Şekil 2.8 Trigliceritlerde transesterifikasyon reaksiyonu.....	12
Şekil 2.9 Trigliceritlerin savunmasız bağ konumları	14
Şekil 2.10 Keten tohumu yağındaki lignan örnekleri.....	15
Şekil 2.11 Matriks ortamında hedeflenen bileşenin bulunma olasılığı konumları.....	20
Şekil 2.12 Ekstraksiyon yöntemleri tablosu.....	21
Şekil 2.13 Geleneksel Soxhlet ekstraksiyon düzeneneği	22
Şekil 2.14 Ultrason destekli Soxhlet ekstraksiyon düzeneneği	26
Şekil 2.15 Elektriğin üretiminden kullanımına kadar geçen süreçte trafoların önemi....	27
Şekil 2.16 Transformatör çalışma prensibi	28
Şekil 2.17 Trafo yağında şematik konveksiyon hareketi	30
Şekil 2.18 Trafo arızalarının yol açtığı maliyet tablosu	31
Şekil 2.19 Trafo arızalarının sınıflandırılması tablosu	32
Şekil 2.20 Farklı kimyasal yapıya sahip mineral yağlar	33
Şekil 2.21 Poliklorlu bifenil (PCB) molekülü.....	34
Şekil 2.22 Sentetik ester molekülü.....	34
Şekil 2.23 Triglicerit yapısındaki bitkisel yağ esteri molekülü.....	35
Şekil 2.24 İzolasyon yağlarında biyobozunurluk testi	38
Şekil 2.25 Çelik silindir içindeki bitkisel ve mineral yağın yaşlandırılması.....	39
Şekil 3.1 Ekstraksiyon ve süzme işlemleri.....	46
Şekil 3.2 Keten tohumu yağından çözücünün uzaklaştırılması	47
Şekil 4.1 Keten tohumu yağının karşılaştırmalı UV-VIS spektrumları	54
Şekil 4.2 Keten tohumunu yağına ait karşılaştırmalı FT-IR spektrumları	57

Şekil 4.3 GC-MS kromatogramındaki yağ asitleri ve antioksidan bileşen sinyalleri	59
Şekil 4.4 Keten tohumu yağındaki yağ asitlerinin kütle spektrumları	60
Şekil 4.5 Keten tohumu yağındaki antioksidan bileşenlerin kütle spektrumları.....	61
Şekil 4.6 Ln-Ln-O molekülünün optimizasyonu	64
Şekil 4.7 Ln-L-L molekülünün optimizasyonu	64
Şekil 4.8 Ln-Ln-Ln molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı	65
Şekil 4.9 Delinme gerilimi ölçümünde keten tohumu yağının temsili davranışı.....	69
Şekil 4.10 Ln-Ln-Ln molekülünün orbital gösterimleri ve DOS spektrumu	74
Şekil 4.11 Ln-Ln-Ln molekülünün ESP haritası.....	75
Şekil 4.12 Keten tohumu yağının %95 güven aralığındaki veri dağılımı	80



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Bazı yağ asidi türevlerinin genel yapısı, adlandırılması ve erime noktaları ..9	
Çizelge 2.2 Keten tohumunun kimyasal kompozisyonu..... 16	16
Çizelge 2.3 Keten tohumu yağının temel yağ asidi kompozisyonu 18	18
Çizelge 2.4 Keten tohumu yağı içerisindeki trigliserit kombinasyonları..... 18	18
Çizelge 2.5 Mineral yağlara karşı potansiyel alternatif yalıtkanların karşılaştırılması... 37	37
Çizelge 2.6 Bazı bitkisel yağların genel yağ içeriği..... 40	40
Çizelge 4.1 Soxhlet ekstraksiyonuna ait keten tohumu yağı verimi 52	52
Çizelge 4.2 Keten tohumu yağının deneysel UV-VIS spektrum verileri..... 55	55
Çizelge 4.3 Keten tohumu yağına ait FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi..... 58	58
Çizelge 4.4 Trigliseritlerin toplam enerji ve dipol moment hesaplamaları..... 67	67
Çizelge 4.5 Trigliseritlerin elektronik enerji değerleri tablosu 71	71
Çizelge 4.6 Ln-Ln-Ln molekülünün teorik UV-VIS spektrum verileri 73	73
Çizelge 4.7 Delinme geriliminin incelenmesinde kullanılan teorik parametreler..... 78	78
Çizelge 4.8 Delinme gerilimi ölçümünde kullanılan standartların temel parametreleri . 79	79
Çizelge 4.9 Keten tohumu yağının standartlara göre yaklaşık delinme gerilimleri 81	81

1. GİRİŞ

Doğal ürünler, canlı organizmalardan elde edilen kimyasal bileşikler olup, temelde farmakolojik ve biyolojik aktivite göstermelerinin yanı sıra bazı endüstriyel proseslerde de kullanılmaktadır. Bitkiler, türüne göre en fazla karbonhidrat, selüloz, yağ, protein, lignin, pektin gibi yüksek molekülü bileşenlerden meydana gelir. Kullanım alanlarına göre ilgili molekülün, oran olarak daha yüksek olduğu doğru bitkinin belirlenip yetiştirilmesi ve işlenerek hedef doğal ürünün elde edilmesi başlı başına ticari bir sektör oluşturmaktadır. Bununla birlikte, bazı bitkilerin hem gıda alanında hem de endüstriyel amaçlar doğrultusunda kullanımı gibi birden fazla alanda tüketimine rastlamakta mümkündür.

Bitkilerden elde edilebilen söz konusu moleküllerin doğadan izole edilebilmesi için farklı yöntemler vardır. Uygulanacak yöntem ve kullanılacak kimyasallar, hedeflenen bileşenin elde edilmesi sırasında, molekülde herhangi bir yapısal veya kimyasal değişime uğramasına yol açmayacak nitelikte olmalıdır. Buna ek olarak kullanılan kimyasal, elde edilmesi amaçlanan bileşenle uygun bir şekilde etkileşime girerek, bileşeni mümkünse tamamen ham maddeden uzaklaştırıp ayırabilmelidir.

Bu yöntemlerin başarısını kontrol etmek ve izole edilen bileşenin moleküler yapısının aydınlatılması amacını da içeren kalitatif ve/veya kantitatif analizlere tabi tutulması gerekmektedir. Böylece izole edilen bileşenin, 3 boyutlu yapısı belirlenerek, doğru uygulama alanlarında yer edinmesi sağlanabilir. Örneğin; farmasötik kimya alanında yapılacak bir çalışmada önleyici veya tedavi edici biyo aktif bir bileşenin moleküler yapısı belirlenerek, ilgili ilaç aktif ham maddesi olarak kullanımına imkân sağlanmış olacaktır.

Geçmişte basit kimyasal reaksiyonlar kullanılarak yapılan analizlerle moleküllerin kabaca iki boyutlu yapıları aydınlatılabilirken, günümüzde gelişen teknoloji sayesinde moleküllerin üç boyutlu (3D) yapıları belirlenebilmektedir. Spektroskopik analiz yöntemlerinden olan UV-VIS, FT-IR, NMR vb. kullanılarak genellikle kalitatif analizler yapılırken, kromatografik analiz yöntemlerinden olan GC, GC-MS, HPLC vb. ile genellikle kantitatif analizler yapılmaktadır. Bu analiz yöntemlerinden bazıları hem

kalitatif hem kantitatif analize imkân sağlamaktadır. Yapılan bir NMR çalışmasında kullanılacak uygun teknik(ler) ile molekülün hem üç boyutlu yapısı hem de numune içerisindeki konsantrasyonunu tayin etmenin mümkün olduğu bilinmektedir.

Doğal ürünlerden olan yağlar, bitkilerde depo maddesi olarak bulunduklarından, genellikle trigliserit yapılarındadırlar. Gliserin molekül iskeletine ester bağı ile bağlı bulunan yağ asitlerinin doğada birçok çeşidine rastlamak mümkündür. Yağ asitlerinin bu çeşitliliği sayesinde oluşabilecek trigliserit kombinasyonları da bir o kadar artmakta ve çeşitlilik göstermektedir.

Yağların oldukça çeşitli olması, farklı alanlarda kullanımlarına imkân sağlamaktadır. Örneğin sağlık alanında tedavi edici ve hastalık önleyici gıda olarak kullanımı bilinmektedir. Özellikle balıktan ve bazı bitkilerden elde edilebilen omega yağ asitlerinin insan sağlığı üzerinde olumlu birçok etkisi vardır. Kolesterolü ve tansiyonu düzenleyerek sağlığı artırmakta ve kalbe yardımcı olmaktadır. Bununla birlikte daha temel düzeyde yağların insanlar için gerekliliğine dair bir yaklaşım yapıldığında, hücrelerin bütünlüğünü sağlayan hücre zarındaki esas bileşenin yağlar olduğu söylenebilir. Benzer şekilde beyin gri maddesindeki temel bileşen de lipitlerden oluşmaktadır. Buna ek olarak beyindeki özellikle hafıza merkezinin güçlendirilmesi amacıyla B₁₂ gibi vitaminlerle, omega yağ asitlerinin birlikte tüketilmesi önerilmektedir.

Yağların diğer kullanım alanlarından biri olan kozmetik sektöründe ise temel kullanım amacı cildin kaybettiği nemin tekrar sağlanmasıdır. Bunun yanı sıra yara, yanık tedavisinde, ciltteki lekelerin giderilmesinde, kepeklenmenin önlenmesinde ve saçların sağlıklı hale getirilmesinde, egzama tedavisinde, mantar türü enfeksiyonların tedavisinde, cildin sıkılaştırılmasında ve kırışıklıkların azaltılmasında, cildin güneşten gelen UV ışınlarına karşı korumada kullanılabilmektedir. Preparatif olarak kozmetik ürünlerin üretiminde kullanılan kimyasal reçetelerde sıklıkla yer alan yağlar, genellikle yukarıdaki amaçlarla kullanılmasıyla birlikte ürünlerin kıvamının ve kokusunun ayarlanması amacıyla da kullanılabilmektedir.

Yağların, endüstride farklı amaçlarla kullanıldığı bilinmektedir. Örneğin mekanik hareketli aksamı olan bir makinenin parçaları arasındaki sürtünme kuvveti, yağlar sayesinde azaltılarak, parça ömrü uzatılabilmektedir. Bu parçalar arasındaki sürtünmeden

kaynaklı oluşan ısının dağıtılarak, yağın soğutucu özelliği de bir diğer tercih sebebini oluşturmaktadır. Ayrıca aksamlar arasındaki sürtünmenin minimuma indirilmesiyle makinenin harcamış olduğu enerji miktarı azaltılarak, enerji tasarrufu sağlanmaktadır.

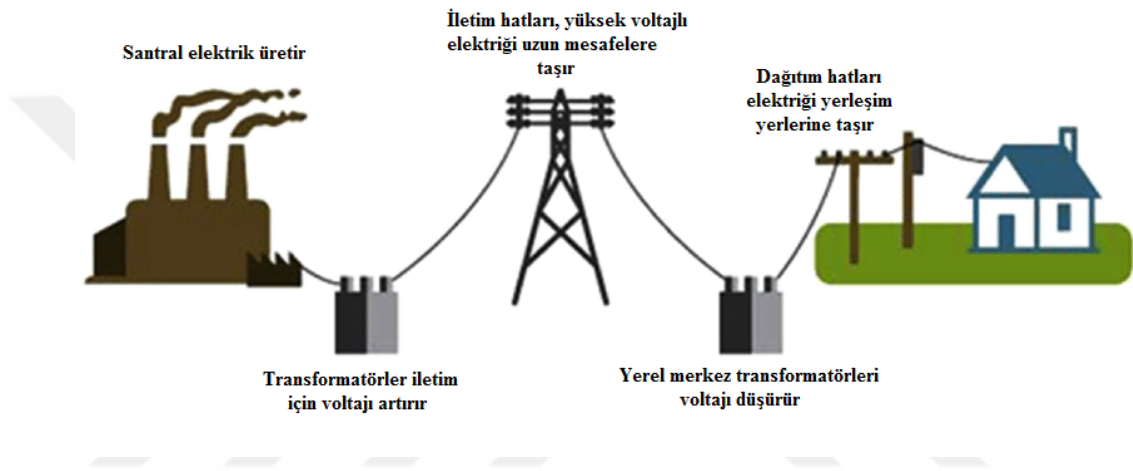
Sahip olduğu yüksek kaynama ve alevlenme noktası sayesinde yağların ısıtılmasıyla hazırlanan yağ banyolarında, genellikle 150-300 °C aralığında kimyasal çalışmalar yapılabilir. Sahip olduğu ısıyı çok düşük oranda kaybetmesi sayesinde, endüstriyel yani sürekliliği olan bir üretim tesisinde kullanımının tercih edilmesi, enerji tasarrufu açısından oldukça önemli bir parametredir. Yağ banyosu içerisinde gerçekleştirilen işlem, yağların ısıyı homojen olarak dağıtması sayesinde oldukça verimli ve düzgün olacaktır.

Endüstride yağların kullanımında büyük bir paya sahip olan bir diğer çalışma alanı yakıt sektörüdür. Ham petrolün rafinerizasyonu ile elde edilen ve günümüzde fazlasıyla tüketilen benzin, dizel gibi yakıtlara bir alternatif bitkisel yağlardır. Bitkisel yağlardan elde edilerek özellikle petrol kökenli dizel yakıtlara rakip olma yolunda, dünya çapında bilinen firmalar tarafından üzerinde oldukça yoğun çalışmalar yürütülen biyodizel yakıtların kullanımı büyük yatırımlarla gerçekleştirilmektedir. Örneğin bir uçak şirketi olan Boeing, bitkilerden ve hayvansal atık yağlardan elde edilen biyodizel yakıtı, petrol kökenli uçak yakıtıyla %15 oranında karıştırarak test uçuşunu başarıyla gerçekleştirmiştir. Dünya'daki petrol rezervlerinin kullanımına bir alternatif bulmak ve fosil yakıtların çevreye olan zararını önlemek için bitkisel yağların kullanımına geçilmesi doğru bir tercih olacaktır.

Bu tez çalışmasının da konusunu oluşturan, bitkisel yağların endüstride izolasyon amacıyla kullanılması, temeli eski olsa da gelişen teknoloji ile birlikte önü oldukça açık bir çalışma alanı olmuştur. Yağların dielektrik sabitinin ve sıvı soğutma sisteminde kullanılabilecek derecede viskozitesinin de düşük olması gibi bazı temel kriterleri karşılayabildiğinden izolasyon sıvısı olarak kullanılabilmektedir.

Günlük yaşamda ve endüstride enerjinin ana bileşeni olan elektriğin üretilmesi, akımın dengelenmesi, taşınması ve kullanılması aşamalarının tamamında elektronik bir yapı olan transformatörler kullanılmaktadır. Bu transformatörlerin boyutları yapılan işe ve üzerinden geçen yük miktarına bağlı olarak farklı boyutlarda ve güçte olabilmektedir.

Basit bir elektronik cihaz içerisinde voltajın uygun değere ayarlanması amacıyla küçük ve basit bir transformatör kullanılır. Ancak elektriğin yüksek gerilim hatları aracılığıyla şehirlerarası aktarılması ve tekrar normal bir voltaj değerine ayarlanmasında veya şehir içi elektrik hatlarından bir binaya, siteye bağlanan elektriğin voltajının uygun bir değere getirilebilmesi için trafolar kullanılması gerekmektedir. Söz konusu bu trafolar, transformatörlerin daha yüksek kapasiteli ve daha büyük versiyonlarıdır denilebilir.



Şekil 1.1 Elektrik dağıtım modeli (Siouti ve Ali 2019)

Trafolarda gelen akım değeri yüksek olmamasına rağmen voltaj çok yüksek olduğundan, voltajın düşürülüp akımın yükseltilmesi sırasında aksamalar üzerinde ısı açığa çıkmaktadır. Ortamda ısının homojen olarak dağıtılarak transformatörün arıza yaratmadan hızla soğutulması sağlanmalıdır. Bununla birlikte ortamda oluşacak arklara karşı ön almak gerektiğinden, kullanılan soğutma sıvısının elektriksel izolasyonu da sağlaması gerekmektedir. Trafolarda izolasyonun sağlanması ve soğutmanın gerçekleştirilebilmesi trafo tipine bağlı olarak kuru veya yağlı tip olabilmektedir. Burada kastedilen kuru tip trafolarda sarımların çevresinde herhangi bir sıvı yani yağ bulunmamasıdır. Sargılar cam elyaf destekli epoksi reçineler ile kaplanarak dış etkilere karşı yalıtılmıştır. Soğutma amacıyla ise özel gazlar veya fanlar yardımıyla atmosfer gazı (açık hava) kullanılmaktadır. Yağlı trafo tipinde ise izolasyon yağı tek başına veya içerisinde bazı kağıt türleri ile izolasyon güçlendirilerek katı destekli yağlı trafo yapılabilmektedir.

Trafolarda kullanılan izolasyon yağları günümüzde ağırlıklı olarak petrol kaynaklı olduğu için petrol şirketleri tarafından üretilmektedir. Üzerinde işlem yapılarak geliştirilen veya rafinerizasyon sonucunda elde edilen bu yağlara genel olarak mineral yağlar denilmektedir. Sektörde aynı isimle kullanılan ve sentetik olarak elde edilen ester ya da silikon türevi mineral yağların kullanımına da rastlamak mümkündür. Yağın okside olması, nemlenmesi gibi sorunlara bağlı olarak bu yağlar, trafolarda kullanıldıkça sahip olduğu bazı özelliklerini “yaşlanarak” kaybetmektedir. Buna bağlı olarak yağların sürekli yenilenmesi gerektiğinden, kullanım maliyeti artmaktadır. Yenileme işleminin yapılmaması halinde trafolarda arızalar meydana gelecek ve bakım onarım maliyetlerinde çok daha ciddi bir artışa sebep olacaktır.



2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Yağlar

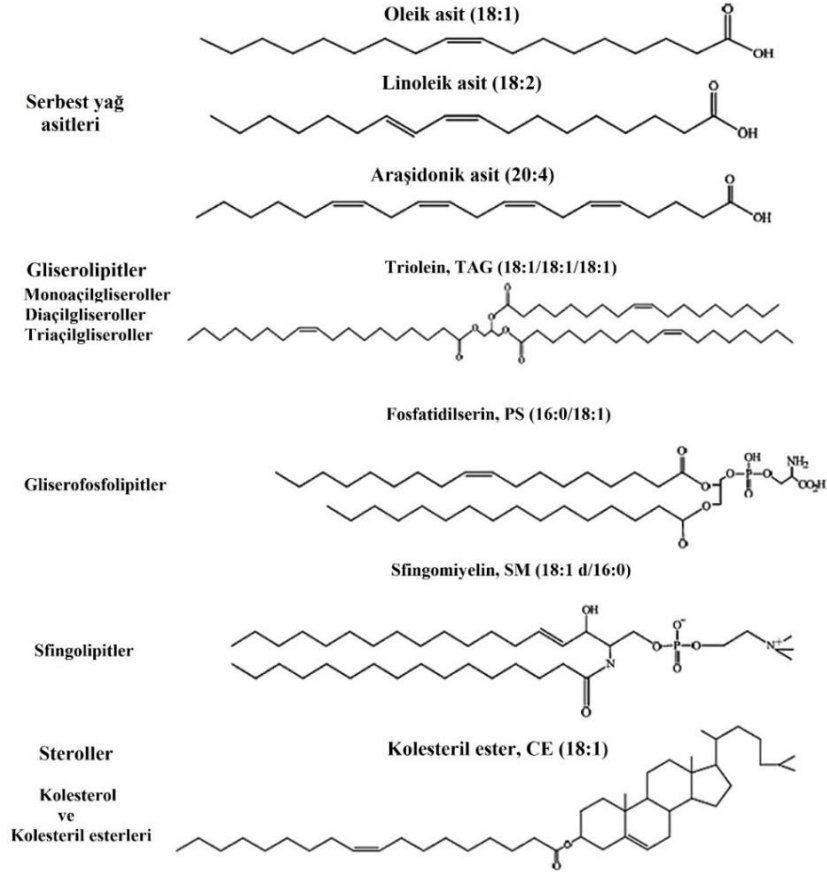
Doğal kaynaklardan elde edilen temel bileşenlerden biri olan yağlar (veya lipitler), bitkisel veya hayvansal kökenli oluşuna göre temelde iki sınıfa ayrılır. Bitkilerden elde edilen yağların, bitkinin yaprak, gövde, meyve veya tohumundan elde edilmesine bağlı olarak kimyasal içeriklerinin farklılık gösterdiği bilinmektedir. Yağlar, ortak özellikleri bakımından kimya alanında su içinde çözünmeyen ancak bazı organik çözücülerde çözünebilen organik maddeler olarak bu isim altında toplanmışlardır (Özdemir ve Denkbaş 2003). Kendi içinde farklı sınıflara ayrılması gereken yağlar, geniş bir yelpaze oluşturduğundan, bileşik sınıflarının ayrı ayrı kimyasal olarak incelenmesinin gerekliliği araştırma alanlarının sayısını oldukça artırmaktadır. Reaksiyon türüne göre yapılan bir sınıflandırmada; sabunlaşma reaksiyonu veren gliseritler, yağ asitleri, mumlar ve fosfatitlerin aksine, hidrokarbonlar, yüksek mol kütleli alkoller, antioksidanlar, steroller, renk maddeleri gibi sabunlaşma reaksiyonu vermeyen yağ türevleri de olduğu bilinmektedir. Yağlar, fiziksel halleri bakımından daha genel bakıldığında ise kimyasal yapısına bağlı olarak katı veya sıvı fazda olabilmektedir.

Günümüzde yağlar üzerine yapılan çalışmalarda bu moleküller, lipit kimyası kapsamında değerlendirilmekte ve yağ kompozisyonunu oluşturan yapı taşı bileşenleri bu alanın görüşleri doğrultusunda sınıflandırılmaktadır. Kimyagerler ve fizyologlar farklı bakış açılarına sahip oldukları için ortak bir sınıflandırma yapılamamaktadır. Yaygın olarak kabul gören Alman bilim insanları tarafından lipit olarak değerlendirilen bileşiklerin sınıflandırması şu şekildedir (Kayahan 2003):

- Basit lipitler: Gliseritler, sterol esterleri, mumlar ve triterpenik alkol esterleri.
- Fosfor ve azot içeren lipitler: Gliserin ve asetal fosfatitler, sfingomiyelinler.
- Bileşik oluşturmuş lipitler: Sakkarolipit türevleri ve lipoproteinler.
- Lipit benzeri olanlar: Lipovitaminler, lipokromlar, steroller, uzun hidrokarbon zincirleri ve antioksidanlar.

Tez kapsamında sıvı fazdaki bitkisel yağlardan olan keten tohumu yağının trigliserit yapısı üzerinden incelemelerde bulunulacaktır. Şekil 2.1’de verilen yağ çeşitliliğini ifade

eden moleküllerden, bazı serbest yağ asitleri ve triaçilgliserol (TAG) yapısındaki yağ çeşitleri keten tohumu yağının yapısının açıklanmasında detaylı olarak değerlendirilecektir.

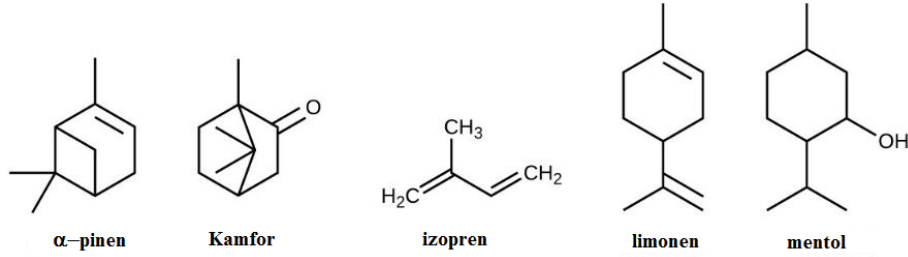


Şekil 2.1 Doğal kaynaklardaki yağ çeşitliliği

2.1.1 Bitkisel yağlar

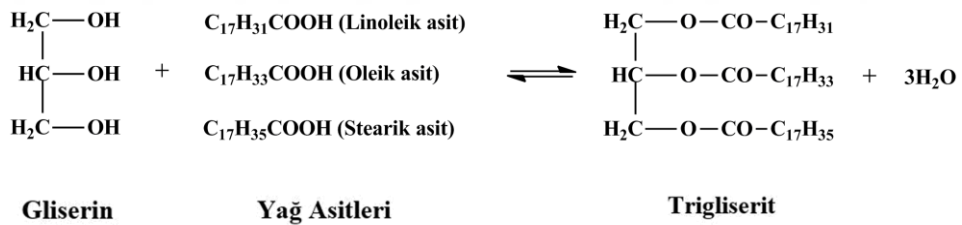
Bitkilerden elde edilen yağlar, genel olarak gliserit yapısında ya da serbest haldeki yağ asitleri olanlar ve esansiyel yağlar olarak farklılaştırılabilmektedir. Uçucu yağ bileşiminin temel moleküllerini izoprenler oluşturduğundan, bir araya gelmeleriyle (terpenler ve terpenoidler) molekül şekilleri alifatik düz zincirli veya dallanmış yapıda olabileceği gibi halkalı, köprülü vb. yapıda olabilmektedir (Şekil 2.2). Genellikle kozmetik ve ilaç sektörlerinde kullanılan bu yağların, bitki içerisindeki oranları oldukça düşüktür. Esansiyel yağların aksine gliserit yapısındaki yağların uygun bir bitkideki içeriği kütlece

yaklaşık yarısını oluşturabilmektedir. Yağların bu kadar yüksek verimle elde edilebilmesi, hem günlük kullanımda hem de birçok endüstri kolunda vazgeçilmez bir bileşik sınıfı haline gelmesini sağlamaktadır.



Şekil 2.2 Bazı uçucu yağ bileşenleri

Gliserit sınıfındaki yağların tamamı iki farklı temel fonksiyonel gruba sahip molekülün bir araya gelmesiyle oluşmuştur. Farklı karbon sayısı ve bağ yapılarına sahip yağ asitleri ($R-COOH$) ile gliserin ($C_3H_5(OH)_3$) molekülü arasında gerçekleşen tersinir reaksiyon sonucunda gliserit (açılglicerol) adı verilen ester türevleri oluşmuştur. Gliserine bağlı olan yağ asidi sayısı üçe ulaştığında, bitkilerde en yaygın görülen trigliserit (triaçılglicerol) adı verilen molekül oluşur (Şekil 2.3).

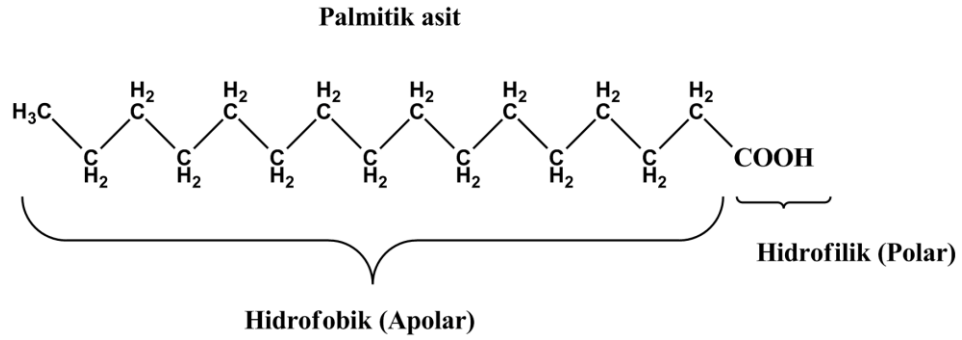


Şekil 2.3 Trigliserit sentezi

Trigliserit molekülünü oluşturan bileşenlerin mol kütleleri incelendiğinde, gliseril kökünün 41 gram ve yağ asitlerinin toplam mol kütlelerinin 650-970 gram aralığında olmasına bağlı olarak, trigliseritlerin reaksiyon verme eğilimlerini ve karakterlerini büyük ölçüde yağ asitlerinin etkilediği veya belirlediği söylenebilir.

Yağ asitleri, yapısında karboksilik asit gibi polar bir grup içeren fakat devamında oldukça uzun bir hidrokarbon zinciri barındıran bir moleküldür. Karboksilik asitler, genellikle polariteleri sebebiyle suda çözünebilen moleküllerdir. Ancak karboksil grubunun bağlı olduğu hidrokarbon yapısında zincirin uzamasıyla birlikte moleküldeki apolar kısmın

oranı artar ve molekülün kütleli ağırlığı hidrokarbonlardan geldiğinden, çözünürlük azalır.



Şekil 2.4 Yağ asitlerinde polaritenin değerlendirilmesi

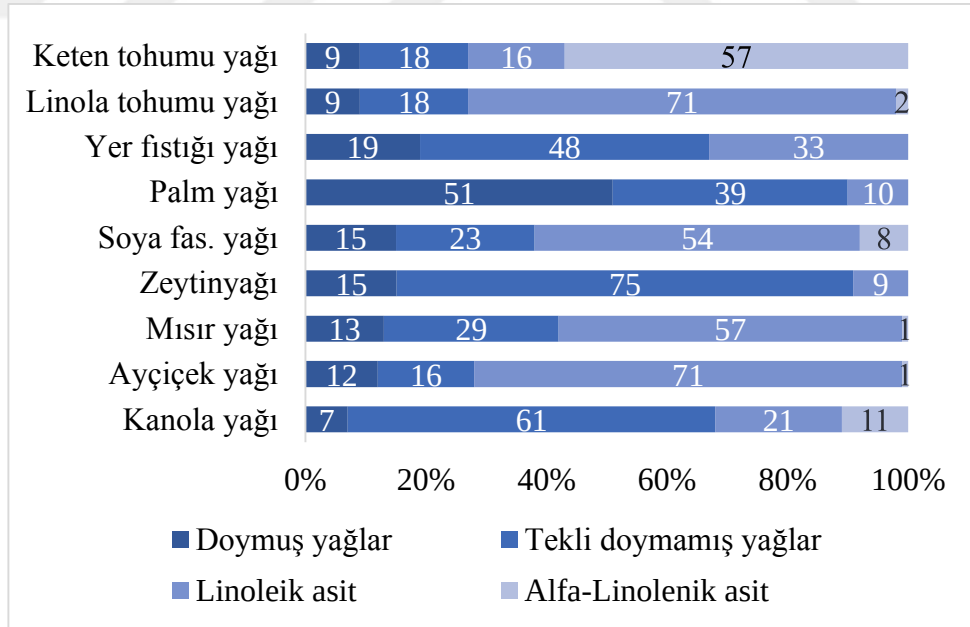
Bugüne kadar doğal olarak izole edilen yağ asitlerinin, yapıları açıklığa kavuşturulan 200’den fazla çeşidi olduğu bilinmektedir (Kayahan 2003). Yağ asitlerinde zinciri oluşturan karbonlar arasındaki bağ sayısının ve doymamışlık derecesinin artması veya azalması, fiziksel ve kimyasal farklılıklar göstermesine neden olmaktadır. Aynı karbon sayılı doymuş ve doymamış yağ asidi moleküllerinin, erime noktası, kaynama noktası, viskozitesi ve optik niceliklerinde de farklılıklar gösterdiği bilinmektedir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1 Bazı yağ asidi türevlerinin genel yapısı, adlandırılması ve erime noktaları (Phan vd. 2010, Altınsoy 2020)

Karbon zincir yapısı	Yağ molekülünün yaygın adı	Sistemik adı (temel fonk. grup cinsinden)	Erime noktası (°C)
(C16:0)	Palmitik asit	Heksidekanoik asit	62,9
(C18:0)	Stearik asit	Oktadekanoik asit	70,1
(C18:1)	Oleik asit	Oktadekenoik asit	13,4
(C18:2)	Linoleik asit	Oktadekadienoik asit	1-5
(C18:3)	α-Linolenik asit	Oktadekatrienoik asit	-11
-	Triolein	Trioleik asit gliserin esteri	-5,5
-	Trilinolein	Trilinoleik asit gliserin esteri	-13,1
-	Trilinolenin	Trilinolenik asit gliserin esteri	-24,2

Çizelge 2.1’de palmitik ve stearik asitin verileri dikkate alındığında, karbon sayısındaki artışa bağlı olarak erime noktası yükselirken, oleik ve stearik asit verileriyle ilgili olarak aynı karbon sayılı doymamışlık içeren yağ asitlerinde erime noktası azalmakta olduğu genellemesi yapılabilmektedir. Bir diğer bakış açısıyla, oleik asitin serbest yağ asidi olarak bulunduğu haldeki erime noktası ile triolein yapısındaki erime noktası arasındaki fark dikkat çekmektedir. Serbest yağ asidi halinde iken asidik protona ve kolaylıkla hidrojen bağı yapma yeteneğine sahip olan oleik asit, gliserin ile trigliserit yapısını oluşturarak ester molekül yapısına kavuştuğunda karboksil grubunun kimyasal çevresindeki farklılık sebebiyle erime noktası azalmıştır.

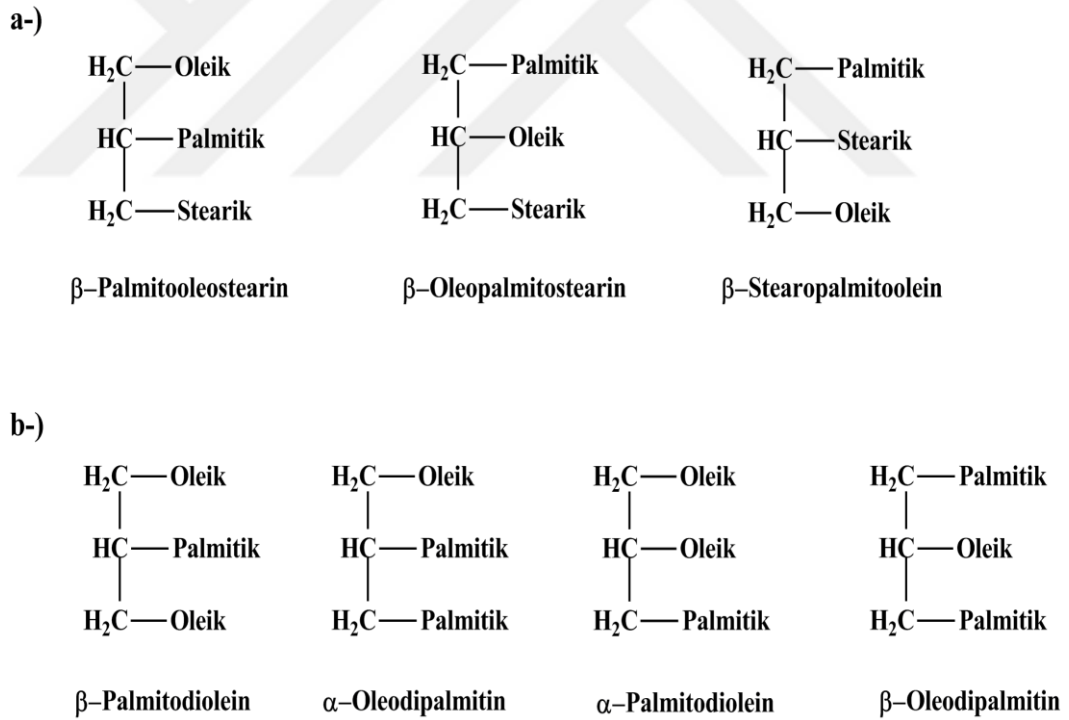
Erime noktası, yoğunluğu, viskozitesi gibi fiziksel parametrelerin belirlenmesi yalnızca molekülün yapı aydınlatılması için değil aynı zamanda bu yağların çeşitli kullanım alanlarına uygulanabilirlikleri bakımından araştırılmaktadır. Yağ moleküllerinde mol kütlelerinin yüksek olmasından, doymamışlığın molekül içerisindeki tam konumu ve yine doymamışlığa bağlı olarak geometrik izomeri gözlemlenmesi nedeniyle molekül yapısının doğru ve anlaşılabilir bir şekilde ifade edilmesi gerekmektedir.



Şekil 2.5 Bazı bitkilerin yağ asidi kompozisyonlarının karşılaştırmalı tablosu

Şekil 2.5’te bazı bitkisel yağların yağ asidi içeriklerinin ifadesinde tekli doymamış yağ asidi ayrıca belirtilirken, çoklu doymamış yağ asitleri olan linoleik ve alfa-linolenik asit ayrı ayrı belirtilmiştir (Morris 2007). Tabloda yer alan linola bitkisi, keten bitkisinin endüstriyel amaçla kullanımı için Avustralya’daki CSIRO devlet kurumu tarafından geliştirilmiş ve patentlenmiş bir ürün olduğu bilinmektedir (CRS 2005 ve Avust-Vic. 2020).

Trigliseritler, aynı tür yağ asitlerinin bir araya gelmesiyle basit trigliserit yapısına kavuşurken, yağ asitlerinden en az biri farklı olduğunda, karışık trigliserit olarak adlandırılmaktadır (Tekin 2018). Karışık trigliserit yapılarına örnek adlandırmalar şekil 2.6’da verilmiştir. Trigliserit molekülünde, yağ asitlerinin hepsi farklı olması durumunda üç izomer yapısı (Şekil 2.6.a), iki farklı yağ asidi olması durumunda ise dört izomer yapısı olduğu açıkça görülmektedir (Şekil 2.6.b).



Şekil 2.6 Karışık trigliserit yapısında molekül örnekleri

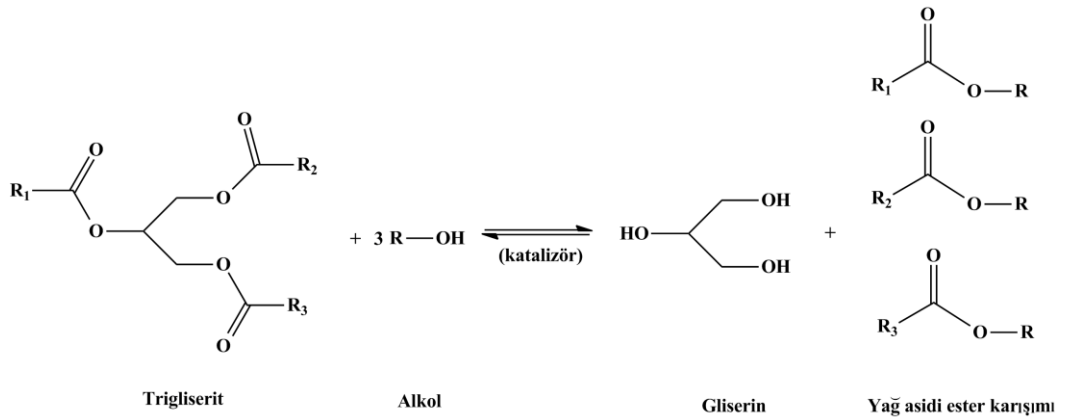
Endüstride birçok farklı alanda kullanılan bitkisel yağlar, izolasyon amaçlı olarak kullanımlarının yanı sıra günümüzde yenilenebilir enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaç sebebiyle biyodizel amaçlı olarak da kullanıldığı bilinmektedir. Bu amaçla elde edilen

bitkisel yağın, temel organik reaksiyonlardan biri olan esterleştirme veya transesterifikasyon olarak bilinen prosten geçmesi gerekmektedir. Transesterifikasyon reaksiyonunu katalizlemesi amacıyla alkaliler (Zhang vd. 2003 ve Demirbaş 2003), asitler (Furuta vd. 2004) veya enzimlerin (Oda vd. 2004) kullanılabildiği bilinmektedir. Genellikle asit veya alkali katalizli olarak gerçekleştirilen, alkollerin yağ asitleri ile reaksiyonunu temsil eden esterifikasyon reaksiyonu şekil 2.7’de verilmiştir. Reaksiyonda alkol olarak metanol veya etanol kullanılmaktadır. Yağ asidi molekülündeki R grubu herhangi bir yağ asidini temsil edebilir.



Şekil 2.7 Yağ asitlerinin esterifikasyon reaksiyonu

Bitkisel yağlarda yağ asitleri genellikle trigliserit yapısında bulunduğundan, esterleştirme reaksiyonu biraz daha kompleks hale gelmektedir. Şekil 2.8’de trigliserit yapısından transesterifikasyon ile biyodizel ester ürünlerinin oluşumu görülmektedir. Reaksiyonda kullanılan alkol için R ile ifade edilen hidrokarbon, metil grubunu temsil etmekte ve R₁, R₂ ve R₃ ile gösterilen yağ asidi hidrokarbonlarında zincir uzunluğu 15’ten 21’e kadar geniş bir aralıkta olabilmektedir (Silva 2017).



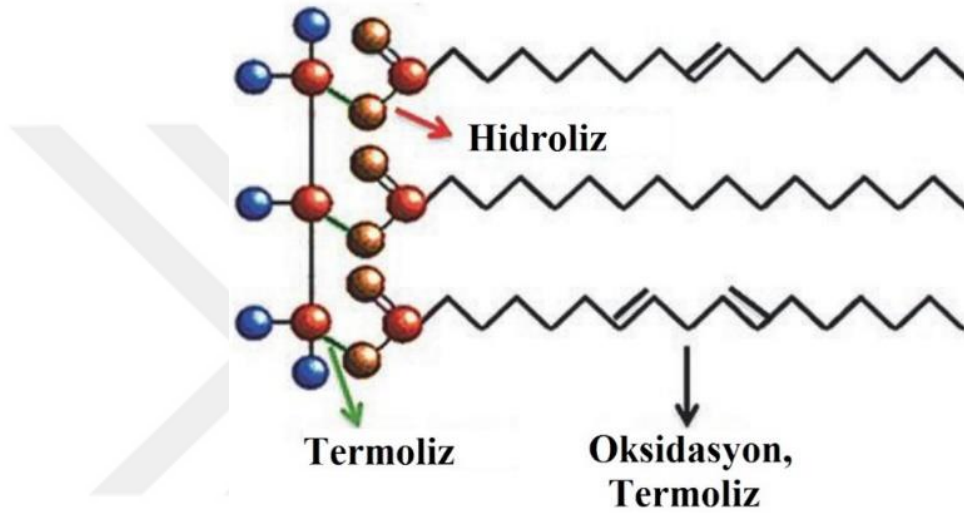
Şekil 2.8 Trigliseritlerde transesterifikasyon reaksiyonu

Endüstriyel amaçlı olarak üretilen yağların kaynakları oldukça çeşitlilik göstermektedir. İlk sırayı tarla bitkileri olarak değerlendirebileceğimiz bitkisel kaynaklı yağlar almasına rağmen, petrol kökenli olanlar ve kağıt üretimi sırasında kullanılan ağaçlardan elde edilen reçine veya tallol olarak adlandırılan tall yağ, benzer şekilde üst sıralarda yer almaktadır. İçeriğindeki reçinenin uzaklaştırılması ile yalnızca yağ asidi türevlerinden meydana gelen tall yağının, biyodizel olarak kullanımına dair çalışmaların yapıldığı bilinmektedir (Keskin vd. 2007). Yağ asidi içeriği bakımından toplam tall yağının yaklaşık yarısını oleik asit, yaklaşık %40 kadarını linoleik asit temsil etmesine rağmen, bu dağılımın ağacın türüne, depoda bekletildiği süreye, üretim prosesine, ağacın yetiştirildiği coğrafi ve iklim şartlarına bağlı olarak farklılık gösterdiği bildirilmiştir (Sharma ve Bakhshi 1991).

Biyodizel amaçlı kullanılan yağların aksine, bitkisel yağların tamamı kimyasal işlemler yapılarak kullanılmamaktadır. Doğal trigliserit yapısı gereği sahip olduğu fiziksel ve elektriksel özelliklerinin bozunmadan kullanılabilmesi büyük önem arz edebilmektedir. Bitkisel yağlarda moleküler bozunmaya sebep olabilecek birkaç temel unsur vardır. Nem, açık hava (oksijen), ısı ve ışıktan büyük ölçüde korunmuş olan trigliserit yapılarında bozunma reaksiyonları oldukça düşük oranlarda veya hiç gerçekleşmemektedir. Bu sayede ister gıda amacıyla ister endüstriyel amaçla olsun uzun süreler boyunca molekül yapısını bozunmadan korumak mümkündür. Bunun nedeni bitkisel yağların elde edilmeleri sırasında yağ içeriğinde bazı antioksidan bileşiklerin çözünmüş olarak bulunmasıdır.

Bitkisel yağların kararlılıklarını trafo yağı olarak kullanımları dahil olmak üzere, bazı endüstriyel koşullar altında inceleyen Gomna vd. (2019), bitkisel yağları %95 oranında temsil eden trigliseritlerin bozunabilecekleri molekül noktalarına dikkat çekmektedir (Şekil 2.9). Benzer şekilde Liu vd. (2020) tarafından yapılan simülasyon çalışmasında da izolasyon amacıyla trafolarda kullanılan bitkisel yağların bozunması değerlendirilmiştir. Trafolarda izolasyonun anlık olarak ortadan kalktığı ark oluşumu esnasında çok yüksek sıcaklıklara ulaşıldığından 3000 K'de triolein molekülünün bozunması mekanistik olarak değerlendirilmiş ve simülasyon sonucu radikaller aracılığıyla oluşacak gazın ağırlıklı olarak etilen olacağı belirtilmiştir.

Yağ asitlerinde ve trigliserit yapılarında doymamışlık sayısının fazla olması, yağın oksidasyonu bakımından aktivasyon enerjisini düşüreceği, doymuşluk oranının fazla olmasının ise aktivasyon enerjisini yükselttiği bilinmektedir (Adhvaryu 2000). Trigliserit molekülünün yapısında bulunan ikili bağlara komşu allilik veya ikili bağların arasındaki bis-allilik metilen karbonlarının termal koşullarda veya oksijen varlığında, Diels-Alder reaksiyonu, peroksit oluşumu, uçucu, yanıcı gaz oluşumu vb. daha birçok reaksiyonda kilit rol oynadıkları Karak (2012) tarafından gösterilerek açıklanmıştır.



Şekil 2.9 Trigliseritlerin savunmasız bağ konumları

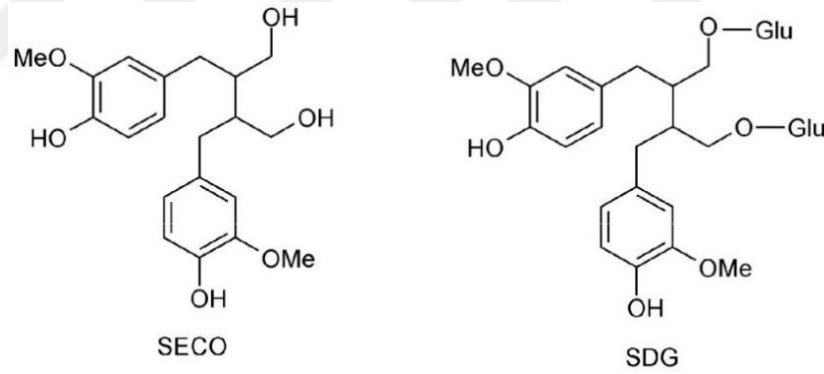
Keten tohumu yağı dahil olmak üzere bitkisel yağların yüksek oranda trigliseritlerden oluştuğu göz önüne alındığında, dimerleşme, polimerleşme, parçalanma, oksitlenme gibi reaksiyonlar verme eğilimleri antioksidan ilaveleri ile endüstriyel kullanımda kısmen giderilebilmektedir. Ticari olarak patentlenmiş bazı bitkisel yağ ürünlerinin izolasyon yağı olarak trafolarla kullanılabilmesini sağlamak amacıyla, antioksidan özellik gösteren bazı moleküllerin kullanıldığı bilinmektedir. Bu antioksidan moleküllerin elektriksel ve kimyasal yapılarının, yağın doğal yapısıyla uyumlu olacak şekilde eklenerek yağın geliştirildiği bilinmektedir (Oommen 2002).

2.2 Keten Tohumu Yağı

Keten bitkisi, bilimsel olarak kabul edilen adıyla Latince *Linum usitatissimum* yani “çok yararlı iplik” anlamına gelen isimle anılan, ketengillerden çiçeklenme bitkisi ailesinin bir

üyesidir (Konuklugil ve Bahadır 2004). Keten, Linaceae (13 cins ve 300 tür) familyasındaki ekonomik değeri olan tek türdür. *Linum* cinsinde dünyada 100, ülkemizde ise 38 türü bulunmaktadır. Bu türler arasından 12 tanesi endemiktir (Bozdemir 2007, Yıldırım ve Arslan 2013).

Bitkinin hem çiçeklenme sonrası oluşan tohumlarından gıda olarak faydalanılabilmesi, hem de gövde kısmını oluşturan uzun sapın eğrilmesiyle lif elde edilebilmesi bakımından oldukça faydalı bir bitkidir. Keten bitkisi yağ, protein ve lif açısından zengin bir bileşime sahiptir. İçeriğindeki fenolik bir bileşik olan *secoisolariciresinol diglucoside* (SDG) molekülü (Şekil 2.10), gıda olarak lignan ihtiyacında önemli katkı sağlamaktadır (Kazakova vd. 2016). Keten tohumu yağının antioksidan, fitoöstrojenik, antikarsinojenik ve kardiyoprotektif etkiler göstermesi, diğer benzer bileşiklerden olan tokoferollerden (E vitamini) ve fitosterollerden (kampesterol, stigmasterol, β -sitosterol) kaynaklanmaktadır (Yoshida ve Etsuo 2003, Kanmaz ve Ova 2012, Silva vd. 2020, Ghena ve Amany 2020).



Şekil 2.10 Keten tohumu yağındaki lignan örnekleri (SECO: *Secoisolariciresinol*)

Öte yandan keten tohumu yağı sahip olduğu yüksek alfa-linolenik asit içeriği sayesinde, insanlarda beyin ve sinir dokularının yapımı, kalp hastalıkları ve damar sertliklerini önleme, bağışıklık sistemini destekleme, tümör gelişimini ve yayılmasını önleme gibi etkilere de sahiptir (Hirano vd. 1991, Thomson vd. 1996, Leyva vd. 2010).

Gıda olarak keten tohumu ve yağının kullanımının yanı sıra, endüstride tohumun kendisinden daha değerli olan şeyin keten tohumu yağı olduğu da bilinmektedir. Boya, kaplama, vernik üretimi ve kozmetik sektörlerinde kullanılan keten tohumu yağıyla ilgili

patentler (Arnaud vd. 2004, Peterson ve Golas 2006, Balgude ve Sabnis 2014) bulunmaktadır. Keten tohumunun kimyasal kompozisyonu Morris (2007)'in kitabından derlenerek çizelge 2.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.2 Keten tohumunun kimyasal kompozisyonu

Bileşen	100 g keten tohumundaki miktarı
Karbonhidrat ^a	29 g
Protein	20 g
Toplam yağ	41 g
Linolenik asit	23 g
Diyet lif ^a	28 g
Lignanlar	10-2600 mg
Askorbik asit	0,50 mg
Tiyamin	0,53 mg
Riboflavin	0,23 mg
Niyasin	3,21 mg
Piridoksin	0,61 mg
Pantotenik asit	0,75 mg
Folik asit	112 mg
Biyotin	6 mg
α -Tokoferol ^b	7 mg
δ -Tokoferol ^b	10 mg
γ -Tokoferol ^b	552 mg
Kalsiyum	236 mg
Bakır	1 mg
Magnezyum	431 mg
Mangan	3 mg
Fosfor	622 mg
Potasyum	831 mg
Sodyum	27 mg
Çinko	4 mg

a: Karbonhidrat değeri (yalnızca 1 gramdır) nişasta içeriğini de kapsadığından, diyet lif ile birlikte toplam değeri verilmiştir. b: Tokoferollerin miktarları mg/kg cinsinden keten tohumu yağına aittir.

Kullanım amacına göre her bir kısmı ayrı bir değerli görülen keten tohumunun yetiştiriciliği dünyada büyük bir pazara sahiptir. Dünyadaki en büyük keten tohumu üreticisi olan Kanada, 2010 yılında yaklaşık yarım milyon ton üretim yaparak dünyadaki keten tohumu ticaretinin %80'ini karşılamıştır (FAO 2020).

Keten tohumuna çeşitli ekstraksiyon yöntemleri veya mekanik presleme gibi yöntemlerin uygulanmasıyla keten tohumu yağı elde edilebilmektedir. Arta kalan posa kısmı ise kimi zaman besicilikte küspe yemi olarak kullanılabilir. Tercihen keten tohumunun tamamının da besicilikte kullanılabilir olduğu bilinmektedir (Doreau ve Ferlay 2015).

Çizelge 2.2'de verilen değerler tohumun tamamının içeriği olduğundan, bazı bileşenlerin yağda çözünmemesi göz önünde bulundurulduğunda, keten tohumu yağının tüm bileşenleri içermediği anlaşılmaktadır. Öte yandan tohumdan elde edilen yüksek orandaki yağın korunması için doğal antioksidanlarla bir arada bulunuyor olması bir avantajdır. Bu sayede yağın oksidatif kararlılığını bir miktar artırmaktadır.

Keten tohumuna uygulanan süperkritik CO₂ ekstraksiyonu (Pradhan vd. 2010-A), ultrason ve enzim destekli ekstraksiyonu (Long vd. 2011), soğuk sıkım (Choo vd. 2007) ve enzim destekli soğuk sıkım (Anwar vd. 2013) ve Soxhlet ekstraksiyonu (Khattab ve Zeitoun 2013) yöntemlerinin kullanılarak yağının elde edildiği çeşitli çalışmalardan elde edilen veriler ve keten tohumu yağlarının karakteristik analizlerinin yapıldığı (Zhang vd. 2011, Guimaraes vd. 2013) literatür verileri kullanılarak çizelge 2.3'te sunulmuştur. Yağ bileşimindeki en zengin yağ asidinin alfa-linolenik asit olduğu ve ardından sırasıyla oleik asit, oldukça yakın bir oranla linoleik asit, stearik asit ve palmitik asit bulunduğu görülmektedir.

Çizelge 2.3'te belirtilen yağ asitleri, keten tohumu yağı içinde serbest halde oldukça düşük konsantrasyonlarda bulunmakta olup, farklı analiz yöntemleriyle trigliserit yapıları tespit edilebilmektedirler. Çizelge 2.4'te keten tohumu yağını oluşturan trigliserit türevlerinden ağırlıklı olanları, 10 farklı kaynaktan derlenerek verilmiştir. Genel olarak, keten tohumu yağını yaklaşık %20 oranında temsil eden trigliserit kombinasyonu Ln-Ln-Ln olarak belirlenmiştir.

Çizelge 2.3 Keten tohumu yağının temel yağ asidi kompozisyonu^a

Yağ Asidi	Molekül yapısı	Değer aralığı (%)
Palmitik asit (16:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	4,90-8,00
Stearik asit (18:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	2,24-4,59
Oleik asit (18:1, ω-9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	13,44-19,39
Linoleik asit (18:2, ω-6)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	12,25-17,44
α-Linolenik asit (18:3, ω-3)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	39,90-60,42

a: %1'den daha küçük değerlerdeki yağ asitlerine yer verilmemiştir.

Çizelge 2.4 Keten tohumu yağı içerisindeki trigliserit kombinasyonları (%w/w)

Trigliserit	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6	K-7	K-8	K-9	K-10
Ln-Ln-Ln	14,3	19,9	29,1	25,9	13,1	21,3	15,0	30,4	18,2	18,1
Ln-O-Ln	14,5	14,5	14,4	-	4,8	-	-	-	-	-
Ln-L-Ln	11,9	13,4	16,7	-	12,2	-	-	-	-	-
Ln-O-O	7,9	7,4	6,8	9,8	9,0	14,3	-	-	-	3,0
Ln-Ln-L	-	-	-	17,1	-	12,9	12,5	18,7	12,3	14,3
Ln-Ln-O	-	-	-	21,4	-	23,2	-	13,5	19,5	14,9
Ln-L-L	4,6	4,1	7,2	-	15,1	-	14,4	5,3	4,1	6,2

K-1: Lisa ve Holcapek, 2008; K-2: Lisa vd., 2007; K-3: Herchi vd., 2012; K-4: Mungure ve Birch, 2014; K-5: Tuberoso vd., 2007; K-6: Ghaleshahi vd., 2020; K-7: Nasa vd., 2013; K-8: Holcapek vd., 2003; K-9: Dutton ve Cannon, 1956; K-10: Vereshchagin ve Novitskaya, 1965.

Keten tohumu yağı bu özelliklerinin yanı sıra, elektriksel özellikleri bakımından değerlendirildiğinde; XIX. yy başlarında yapılan farklı ölçüm prosedürlerinin

uygulandığı çalışmalarda, yağın kimyasal kompozisyonunda yer alan çoklu doymamış yağ asidi seviyesinden kaynaklı olarak keten tohumu yağının iyi performans göstermediği şeklinde değerlendirilmiş olsa da, geçen zamana bağlı olarak çeşitliliğinin artması kimyasal kompozisyonunda değişiklikler meydana getirmiştir. Gelişen teknolojiyle birlikte, diğer bitkisel yağların izolasyon sıvısı olarak kullanıldığı gibi, keten tohumu yağının da bu alandaki kullanılabilirliğinin araştırıldığı sınırlı sayıda çalışma literatürde yer almaktadır. Bu bağlamda yapılabilecek araştırmaların başlangıç aşamasını içeren bu yüksek lisans tezinin konusu, keten tohumu yağının elektriksel özelliklerinin belirlenmesi üzerine olmuştur.

2.3 Ekstraksiyon

Ekstraksiyonun kökeni antik dönemlere dayandığından, bilimin ve teknolojinin gelişimiyle oldukça geliştirilerek, günümüzde oldukça çeşitli uygulama şekillerine dönüştürülmüştür. Yaygın bilinenin aksine ekstraksiyon, saflaştırma değil bir ayırma yöntemidir. Bilimsel olarak temeli Nernst Dağılım Yasası'yla açıklanmaktadır. Bu yasa, ekstrakte edilmesi istenilen bileşenin, mevcut ortamdan çözücü yardımıyla bir başka ortama alınması işleminin birden fazla kez yapılmasının gerekliliğini belirtmektedir. Farklı çözücü ortamlarında çözünebilen bileşenin, kantitatif miktarının belirlenmesi Nernst Dağılım Yasası'na göre aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$K_{B/A} = (m_B/V_B) / (m_A/V_A) = [C]_B / [C]_A$ eşitlikleri yazılabilir.

$K_{B/A}$: dağılma katsayısını, $[C]_A$ ve $[C]_B$: bileşenin, sırasıyla A ve B fazındaki derişimini, m_A ve m_B : bileşenin, sırasıyla A ve B fazındaki kütesini, V_A ve V_B : A ve B fazlarının hacimlerini ifade etmektedir.

Ortamdaki toplam maddenin kütesi m_T , uygulanan ekstraksiyon sayısı 1 olmak üzere;

$m_A + m_B = m_T$, $m_B^1 = m_T - m_A^1$ denklemi ilk eşitlikte yerine konulduğunda;

$K_{B/A} = (m_B/V_B) / (m_A/V_A) = [(m_T - m_A^1 / V_B) / (m_A/V_A)]$ ve

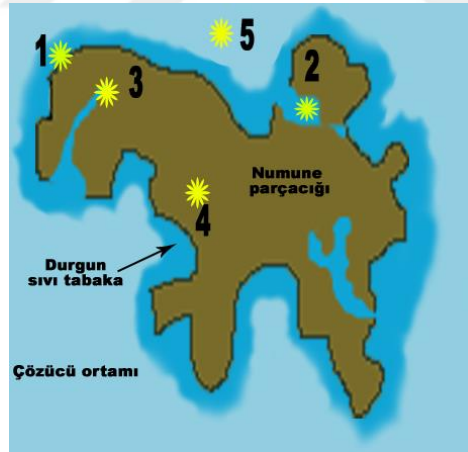
$m_A^1 = m_T [V_A / (V_B K_{B/A} + V_A)]^1$ olur. n ekstraksiyon sayısı için yeniden düzenlendiğinde;

$m_A^n = m_T [V_A / (V_B K_{B/A} + V_A)]^n$ eşitlikleri elde edilir.

Son eşitlikten de anlaşıldığı üzere, ekstraksiyon işleminin fazla miktarda çözücü ile bir kerede yapılması yerine, çözücüğü parçalara ayırarak birden fazla kez yapılması, ekstrakte edilecek madde miktarını artıracaktır.

Sentez kimyası, farmasötik kimya, petrol rafinerileri vb. alanlarda sıklıkla kullanılan sıvı-sıvı ya da katı-sıvı ekstraksiyonunda uygun çözücünün belirlenmesi temel sorunlardan biridir (Hanson 2013).

Genel olarak ekstraksiyondaki verimlilik ekstrakte edilmesi hedeflenen bileşenin türüne ve matriks içinde hedef bileşenin bulunduğu konuma bağlıdır. Waldeback (2005) yaptığı araştırmalarda heterojen bir numuneyi oluşturan parçacıkların, gözenekli olduğunu ve organik bir katman ile çevrelendiğini varsayan bir modelleme yaparak göstermiştir. Numune matriksindeki hedeflenen bileşenin konumunu tanımlamak için yapılan bu modellemeye göre (Şekil 2.11); ekstraksiyon sırasında hedef bileşenin, matriksin yüzeyinde ya da bir por içerisinde çözünmüş halde veya porun iç yüzeyinde adsorbe olabileceği veya matriks içerisinde kimyasal olarak bağlanmış olabileceği varsayılmıştır (Pawliszyn, 2003).



Şekil 2.11 Matriks ortamında hedeflenen bileşenin bulunma olasılığı konumları (Adobe Photoshop CS3 V10.0 ile oluşturulmuştur; hedef bileşen sarı yıldız şeklindedir.)

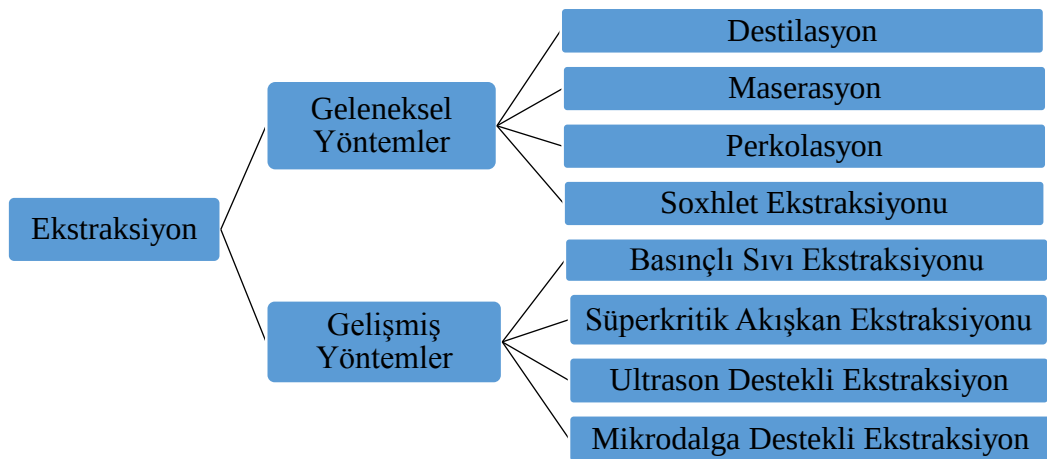
Bu modellemeye göre hedeflenen bileşenin ekstraksiyonu ve geri kazanımı bazı aşamalardan geçmesi gerekmektedir. Bu aşamalar sırasıyla; bileşenin, numune matriksi içindeki bulunduğu yerden desorpsiyonu, matriks-çözücü ara yüzeyine erişebilmek için matriksin organik kısmına difüzyonu, gözeneklerin iç kısımlarında bulunan çözücü ile

etkileşerek ekstraksiyon fazına geçmesi ve son olarak çözücünün uzaklaştırılarak hedeflenen bileşenin toplanması aşamaları gerçekleştirilmelidir (Camel 2001 ve Huie 2002).

Bitkisel ürünlerin ekstraksiyon süreçlerinde hız sınırlayan basamak, genel olarak hedeflenen bileşenin ekstraksiyon çözücüsü içerisindeki çözünmesi veya difüzyon adımları olarak belirtilmiştir (Ong vd. 2006).

2.4 Ekstraksiyon Yöntemleri

Günümüzde oldukça çeşitli ekstraksiyon yöntemleri mevcuttur. Geleneksel ve gelişmiş yöntemler şeklinde sınıflandırılabilir. Gelişmiş bazı yöntemlerin rutin kullanımları sınırlı olduğundan ve istenmeyen bazı olumsuz (kullanılan enerjinin termal enerjiye dönüşmesine bağlı olarak moleküler bozunma) etkilere de yol açabildiği için, yalnızca gelişmiş yöntemlerin geleneksel yöntemlere uygulanması bakımından Soxhlet ekstraksiyonu üzerinden incelenecektir. Öte yandan özellikle yağların elde edilmesi amacıyla, oldukça yüksek saflıkta ve kalitede soğuk sıkım gibi mekanik yöntemler kapsam dışı bırakılmıştır. İzole edilmesi hedeflenen bileşenlerin kimyasal özelliklerinden faydalanılarak gerçekleştirilen geleneksel ve gelişmiş ekstraksiyon çeşitleri şekil 2.12'deki gibi sınıflandırılabilir.



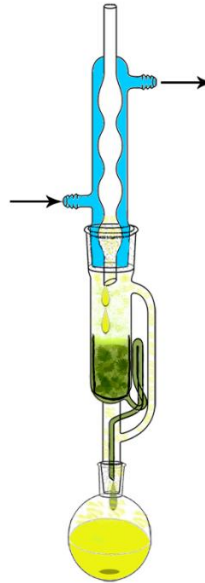
Şekil 2.12 Ekstraksiyon yöntemleri tablosu

Bu tez kapsamında, bitkisel yağların elde edilmesinde yaygın olarak kullanılan geleneksel Soxhlet ekstraksiyonu uygulanmıştır ve sadece bu yöntemin gelişimiyle ilgili literatür özeti verilecektir.

2.4.1 Soxhlet ekstraksiyonu yöntemi

Uzun yıllardan beri katı-sıvı ekstraksiyonlarında uygulanan Soxhlet yönteminde kullanılan Soxhlet cihazı oldukça basit bir tasarıma sahiptir. 1879 yılında Franz Ritter von Soxhlet tarafından tasarlanan bu cihazın literatürde yer aldığı ilk makalede süt yağının elde edilmesi amacıyla kullanımı önerilmiştir (Soxhlet 1879) ve zaman içerisinde, geniş ölçekte katı-sıvı ekstraksiyon işlemlerinde, özellikle doğal ürünlerdeki yağların ekstraksiyonu için kullanılan yaygın bir yöntem haline gelmiştir.

Genellikle katı ve yarı katı numuneler için uygun olan bu ekstraksiyon işleminde, numune oldukça küçük parçalara ayrılarak Soxhlet kartuşuna alınır (Şekil 2.13). Parçacık boyutunun aşırı küçültülmesinden (un veya toz kıvamında olmasından) kaçınılarak yapılan bu işlem sayesinde, numunenin yüzey alanı artırılarak çözücü ile daha fazla etkileşmesi sağlanmış olur. Literatürde, Soxhlet ekstraksiyonu uygulanacak olan numunenin hazırlanma aşamasını içeren birçok resmi metot vardır (US EPA Method 8100, US EPA Method 3540, AOAC Method 963.15, BS 4267, ISO 659-E).



Şekil 2.13 Geleneksel Soxhlet ekstraksiyon düzeneneği

(ChemDraw Pro 12.0.2.1076 ve Adobe Photoshop CS3 V10.0 kullanılarak oluşturulmuştur.)

Homojen bir ısıtma için karıştırıcı kullanımında ve sistemin açık hava ile dış çevresinin soğumasını engellemek için ısı izolasyonunun yapılmasında oldukça büyük fayda vardır. Balon içerisinde kaynamakta olan çözücü buharı, düz boru boyunca ilerleyip yükselerek geri soğutucu ile karşılaşır. Burada tekrar yoğunlaşarak numune üzerine damlayan çözücü, numune içerisinden süzülerek hedeflenen bileşenleri kendisiyle birlikte sürükler ve sıvı faza çekmiş olur. Gövde içerisinde yeterli miktarda bulunan ve belirli bir yüksekliğe sahip olan çözücü, ters U şeklindeki sifon borusunun kıvrım kısmını doldurup bir miktar aşar aşmaz kendiliğinden sifon yaparak gövdedeki tüm çözücüü tekrar balona nakleder. Balona taşınan çözücü ve ayrılması hedeflenen bileşen (bileşik), ısıtma devam ettiği için balon içerisinde kendiliğinden birbirinden ayrılırlar. Çünkü kullanılan çözücü genellikle izole edilmesi hedeflenen bileşenden daha düşük sıcaklıkta kaynamaktadır. İşlem boyunca yani sistemin durdurulmasına kadar sürekli olarak tekrar eden bu süreçte yalnızca temiz çözücünün buharlaşıp gövdeye tekrar yönlenmesi sayesinde numuneye sürekli olarak temiz çözücü ile ekstraksiyon uygulanmış olur. Defalarca kez bu durumun gerçekleşmesi, Nernst Dağılım Yasası'na da uyduğundan izole edilebilecek madde miktarını şiddetle artıracaktır.

Yöntemin en büyük avantajı ekstraksiyon süresi boyunca numunenin sürekli olarak temiz çözücüyle muamele edilmesidir. Bu sayede numunenin çözücü içerisine atılarak ekstrakte edilmesi (destilasyon) yöntemine göre daha yüksek verim sağlanır. Bununla birlikte ısıya direk maruz kalmayan fakat sıcak olan numunenin içeriğindeki yüksek ısıya karşı hassas bileşenlerin bozulmadan elde edilebilmesi diğer geleneksel yöntemlere göre bir üstünlük sağlamaktadır.

Güvenli bir ekstraksiyon düzeneği kurulduğunda, sistemin takibine gerek olmaması yani otomatik olarak sistem kapatılana kadar ekstraksiyona devam edilebiliyor olması, iş yükünü azaltarak kolaylık sağlamaktadır. Benzer şekilde ekstraksiyon işlemi sonrasında filtrasyon işlemine de ihtiyaç duyulmaması bir diğer kolaylıktır. Kullanılan ekipmanlar basit olduğundan oldukça ekonomiktir ve bu sayede birden fazla sistem eş zamanlı yürütülerek yüksek miktarda ürün eldesine imkân sağlar. Bu özelliğiyle diğer tüm yöntemlere büyük üstünlük sağlamaktadır. Öte yandan kullanılan çözücü miktarının çok olması ve bu çözücülerin genellikle organik çözücüler olması, geri kazanımlarının yapılamaması durumunda çevreye büyük zararlar vermesi bir dezavantajdır. Söz konusu

çözücülerin geri kazanımının yapılması için harcanacak enerji ve kaynak, yöntemin bir diğer dezavantajıdır. Özellikle numune miktarının kısıtlı olması durumunda birden fazla düzenek kurulamayacağından, ekstraksiyon süresinin uzatılması alternatifi tercih edilebilir. Bu durumda da ekstraksiyon işlemi hâlihazırda zaten oldukça uzun zaman aldığından, sürenin daha da uzatılması yönetime çok büyük bir dezavantaj kazandırır. Benzer şekilde ekstraksiyon çözücüsünün kaynama noktasının yüksek olması durumunda, ısıtma balonu içerisine toplanan ürünün uzun süreler boyunca ısıya maruz kalması, ısıya karşı hassas bileşenlerin bozulmasına yol açması da yöntemin dezavantajlarından biri sayılabilir.

Geçmişteki kullanımından bu yana, her yöntem gibi avantajlara ve dezavantajlara sahip olan Soxhlet ekstraksiyonunda, gelişen teknolojinin de katkısıyla yöntemin avantajları korunarak artırılırken, dezavantajların kısmen veya tamamen ortadan kaldırılması için çeşitli gelişmeler yaşanmıştır (De Castro ve Priego-Capote 2010). Bu gelişmeler, yüksek basınçlı Soxhlet ekstraksiyonu, otomatikleştirilmiş Soxhlet ekstraksiyonu, ultrason destekli Soxhlet ekstraksiyonu, mikrodalga destekli Soxhlet ekstraksiyonu gibi ekstraksiyon yöntemlerinin ortaya çıkmasını ve literatüre kazandırılmasını sağlamıştır.

Yüksek Basınçlı Soxhlet Ekstraksiyonu: Yüksek basınç altında Soxhlet ekstraktörlerinin silindir şeklindeki paslanmaz çelikten yapılmış otoklava yerleştirilmesiyle (Ndiomu ve Simpson 1988), süperkritik sıvı-Soxhlet ekstraktör tasarımlarıyla (Jennings 1979) ya da modifikasyonlarıyla yüksek basınçlı ortamda Soxhlet ekstraksiyonu yapılabilmektedir (Cuddeback ve Burg 1975).

Yüksek basınçlı Soxhlet ekstraksiyonunda sıcaklık, çözücünün kaynama noktası civarında olduğundan, çözücü olarak karbondioksit bile kullanılsa uygulanan basınç yüksek olduğundan çözücü genellikle sıvı fazdadır. Ekstraksiyon süresinin kısaltılması, daha az miktarlarda kullanılan çözücünün, numune ile daha fazla etkileşmesinin sağlanması, ortam koşullarında sıvı olmayan karbondioksit gibi gazların kullanılabilmesi yüksek basınçlı Soxhlet ekstraksiyon yönteminin avantajlarıdır.

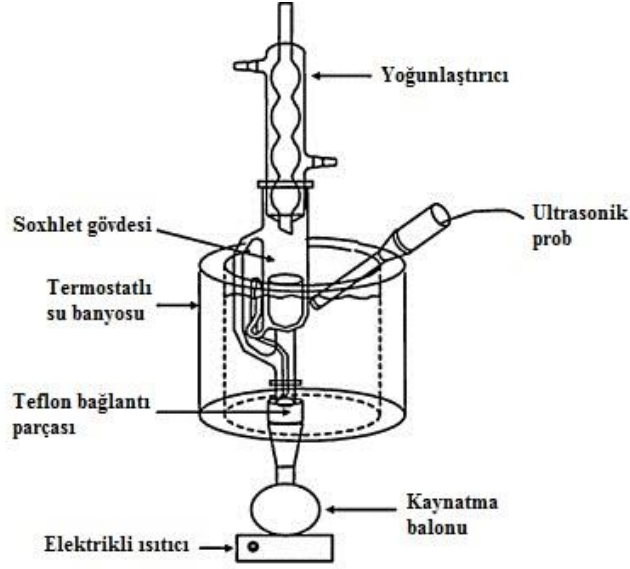
Otomatikleştirilmiş Soxhlet Ekstraksiyonu: Ekstraksiyon süresinin kısaltıldığı bir başka yöntem otomatikleştirilmiş Soxhlet ekstraksiyonudur. “Soxtec System HT” otomatik Soxhlet ekstraksiyon cihazı, ilk olarak Tecator tarafından tasarlanmıştır (1982). Bu cihaz

sayesinde temiz bir ortamda sistematik olarak çalışılmakta ve ürünün kontaminasyonu önleendiğinden daha çok ilaç ve kozmetik endüstrilerinde tercih edilen yöntem olmuştur.

Ultrason Destekli Soxhlet Ekstraksiyonu: Soxhlet ekstraksiyonunun geliştirilerek uygulandığı bir diğer yöntem, ultrason destekli Soxhlet ekstraksiyonudur. Ultrason, saniyede 20.000 (Hz) ve üzerinde titreşim gerçekleştirilerek ses dalgaları şeklinde üretilen bir enerji türüdür.

Ses dalgalarının ilerleyebilmesi için maddesel ortama ihtiyaç vardır. Dalgaların ilerlemesi esnasında ortamda gerçekleşen genişleme ve sıkıştırma döngüleri sırasında genişleme, molekülleri birbirinden uzaklaştırırken, sıkıştırma onları bir araya getirir. Sıvı ortamda gerçekleşen bu döngü esnasında kavitasyon kabarcıkları oluşur ve patlar (Suslick 1988). Bu kabarcıkların içi negatif basınç içermektedir. İçi buhar ve gaz dolu olan kavitasyon kabarcıklarının oluşması için belirli bir sıcaklıktaki çözücünün statik basıncının, kendi buhar basıncının altına düşmesi gerektiği (Koivula 2000) ve bu esnada çözücü ortamındaki diğer moleküllerin kenara çekilerek bir boşluk oluşturduğu (Sun 2005) rapor edilmiştir. Buna bağlı olarak bazı bölgelerde anlık olarak sıcaklığın 5000 K'e, basıncın 1000 atm'e varan değişimler göstermesi (Soria ve Villamiel 2010), özellikle 200-500 kHz frekans aralığında (Barbaso-Canovas vd. 2010) numune bileşenlerinin kimyasal olarak bozunmasına veya serbest radikaller üretmesine neden olabilmesi bu yöntemin dezavantajıdır.

Garcia ve De Castro (2004) tarafından tasarlanan ve uygulanan başarılı bir ultrason destekli Soxhlet ekstraksiyon cihazı şekil 2.14'te verilmiştir. Geliştirdikleri ultrason destekli Soxhlet ekstraksiyon cihazı ile yüksek oranda yağ içeren tohumlardan olan soya fasulyesi, ayçiçeği ve kanola tohumlarının yağlarının ekstraksiyonunu başarıyla gerçekleştirmişlerdir. Verim, geleneksel yöntemle elde edilen verimle kıyaslanarak (%99) hemen hemen aynı olduğu belirtilmesine rağmen, bu yöntem sayesinde Soxhlet ekstraksiyonun dezavantajı olan 12 saatlik ekstraksiyon süresini yaklaşık 90 dakikaya (30 sifon çevrimine) indirmeyi başarmışlardır.



Şekil 2.14 Ultrason destekli Soxhlet ekstraksiyon düzeneği

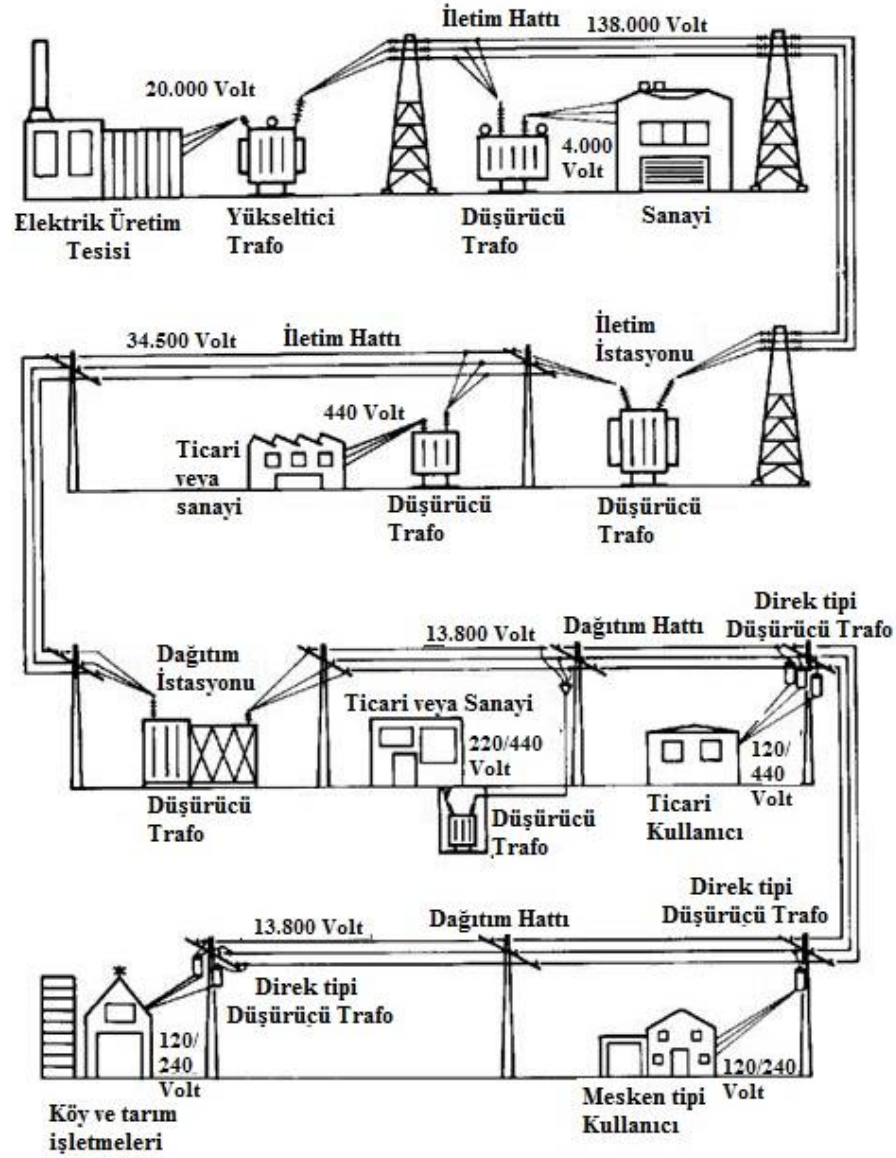
Odaklanmış Mikrodalga Destekli Soxhlet Ekstraksiyonu: Gelişen teknolojinin Soxhlet ekstraksiyonuna bir diğer katkısı odaklanmış mikrodalga destekli Soxhlet ekstraksiyonu yöntemidir. Garcia-Ayuso ve De Castro (1999) tarafından tasarlanmasıyla ve Prolabo (Paris) tarafından yapılan bir prototiple literatüre kazandırılmıştır yöntemidir. Geleneksel yöntemle, verim bakımından çok büyük bir üstünlük sağlamamasına rağmen, geleneksel yöntemin avantajlarını koruyarak ekstraksiyon süresini önemli ölçüde kısaltmıştır (Lopez-Bascon ve De Castro 2020).

2.5 Transformatörler (Trafolar)

Dünya nüfusunun artış hızına paralel olarak şiddetle artan enerji ihtiyacının karşılanması bakımından, elektrik enerjisinin kullanıcıya kaliteli ve güvenli bir şekilde ulaştırılması ile ilgili araştırmaların sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Elektrik enerjisinin üretiminden dağıtımına kadar geçen süreçte en önemli ekipmanlardan biri transformatörlerdir.

Transformatörlerin kullanım amacı, üzerinden geçen düşük akım, yüksek gerilim değerlerine sahip elektriği, frekansını değiştirmeden ve minimum enerji kaybıyla, yüksek akım, düşük gerilimli hale dönüştürmek veya bunun tam tersi şeklindeki dönüşümü sağlamaktır. Böyle bir işlevin tercih değil bir gereklilik olduğu bilinmektedir. Çünkü

elektriğin iletiminin yüksek verimle gerçekleştirilebilmesi için yüksek gerilim kullanılmalıdır. Öte yandan elektriğin üretimi ve tüketimi düşük gerilim ile gerçekleşmektedir.



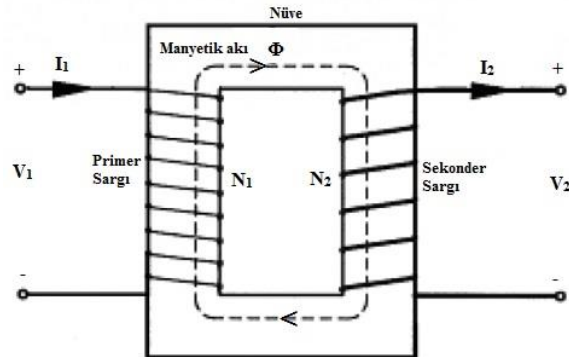
Şekil 2.15 Elektriğin üretiminden kullanımına kadar geçen süreçte trafoların önemi

Transformatörlerin iletim sistemlerinde kullanılmaması durumunda, elektrik santrallerinde üretilen elektriğin tüketicilere iletilmesi yalnızca çok kısa mesafelerde gerçekleşir. Bu durumda da her tüketim merkezine ait bir elektrik santrali kurulması söz konusu olur ve maliyeti sebebiyle elektrik, pek kullanışlı olmayan veya tercih edilmeyen

bir enerji türüne dönüşür. Transformatörlerin işlevselliğini, elektrik alanındaki ilk çalışmalarını 1831 yılında yapan İngiliz fizikçi Michael Faraday keşfetmiştir. Zaman içerisinde geliştirilerek, yüzyılın sonlarından itibaren değişken akımlı elektrik sistemleri tüm dünyada kullanılmaya başlanmıştır. Günümüz transformatörleri ilk yıllardaki haline göre taşıdığı güç bakımından 500 kat, gerilim bakımından ise 15 kat daha fazla kapasiteye sahiptir. Fiziki yapısı göz önüne alındığında ise güç birimi başına düşen ağırlığı 10 kat azaltılmışken, iletimde %99 civarında yüksek verim sağlanmıştır (Coltman 1988).

Cihazın temel çalışma prensibi elektromanyetik indüksiyona dayanmaktadır. Transformatörler, yüksek manyetik geçirgenliğe sahip, yüzeyleri pürüzsüz silisli çelik saclardan oluşan kapalı bir manyetik gövdeden (nüve) ve iki veya daha fazla sargının alüminyum veya bakır temelli iletken tellerin kullanılmasıyla oluşturulan yapıdır. Bu sistemde, akım giriş bağlantısının yapıldığı kısımdaki sargıya primer (birincil) sargı denilirken, farklı bir bakış açısıyla akım çeken çıkış bağlantısının yapıldığı sargıya sekonder (ikincil) sargı denilmektedir. Bu sargılar arasında doğrudan herhangi bir iletken malzeme yoktur. Primer sargı üzerinden geçen akımın oluşturduğu manyetik akı, nüve aracılığıyla sekonder sargı üzerinde bir akım oluşturur. Sargıların sayısına bağlı olarak transformatörün düşürücü veya yükseltici olduğunu belirlenebilir. Primer sargı sayısı, sekonder sargı sayısından büyükse, transformatör düşürücü olarak çalışırken, küçük olduğunda ise yükseltici olarak görev yapacaktır. Şekil 2.16'da düşürücü bir transformatör örneği verilmiştir. I_1 : Primer akım, I_2 : Sekonder akım, V_1 : Primer gerilim, V_2 : Sekonder gerilim, N_1 : Primer sargı sayısı, N_2 : Sekonder sargı sayısı olmak üzere, aşağıdaki eşitlik yardımıyla teorik olarak dönüştürme (çevirme) oranı hesaplanabilir.

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{I_2}{I_1}$$



Şekil 2.16 Transformatör çalışma prensibi

Yapılan teorik hesaplamalarda elde edilen çevirme oranları gerçek verilerle birebir örtüşmeyecektir. Çünkü sargıyı oluşturan iletken bakırın iç sargı direncinden, demir nüve üzerinde oluşan histerezis ve indüklenen girdap (eddy) akımlarına bağlı olarak güç kayıpları yaşanacaktır (Chandresena vd. 2006, Motalleb vd. 2008). Bu güç kayıplarını önlemek amacıyla kullanılan demir nüvenin birer yüzünün silisli sac levhalarla kaplanarak yalıtkanlık sağlanmaya çalışılmasına rağmen yine de beklenen %100 verim sağlanamayarak %99 civarında kalmıştır.

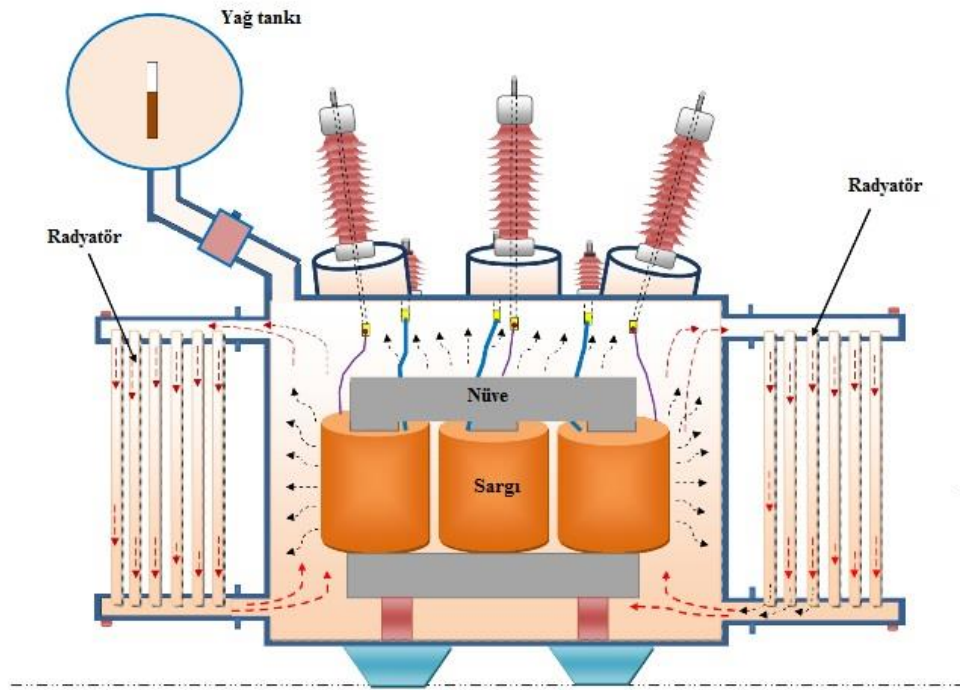
Bu tez kapsamında, trafolardaki temel yapı ve izolasyon bilgileri haricindeki, izolasyonun ortadan kalkarak delinmenin gerçekleşmesinin açıklandığı teorilere ayrıca yer verilmeyecektir. Günümüzde genel kabul gören kanal (veya köprü) mekanizmasına (Streamer), hesapsal verilerin delinme gerilimi ile ilişkisinin değerlendirmesini içeren bölümde değinilecektir.

2.5.1 Trafo çeşitleri

Trafolar, yapımında kullanılan malzemelere, fiziksel şekillerine veya kullanım amaçlarına bağlı olarak farklı şekillerde sınıflandırılır. Tez konusu kapsamında trafo sargıları arasındaki izolasyonun ve trafo soğutmasının sağlanma şekline göre yapılan sınıflandırma başlığı altında yağlı trafo tipi detaylı olarak incelenecektir.

Soğutma şekline göre transformatörler: Transformatörün çekirdek kısmında soğutmanın sağlanması için yağlı tip trafolarda yağ, kuru tip trafolarda gaz kullanılır. Soğutma işlemleri iki basamakta gerçekleşir. Öncelikle soğutmanın sağlanması için kullanılan gaz veya yağ ısıyı çekirdekten uzaklaştırır. Ardından ısınmış olan bu gaz veya yağ soğutulmak üzere radyatörlere taşınır. Taşınma işlemi kendiliğinden yürüyebileceği gibi zorlama yoluyla (pompa, vantilatör vs.) da gerçekleştirilebilir. Radyatöre ulaşan ısınmış haldeki soğutucu bileşen, radyatör yüzeyine temas etmekte olan açık hava sıcaklığıyla doğal olarak veya zorlama yoluyla daha düşük sıcaklıklara soğutulabilir. Açık havaya alternatif olarak bir su soğutmalı sistemde kullanılabilir. Trafolarda kullanılan yağların yüksek ısıya dayanımı ve ısıyı homojen bir şekilde dağıtabilme kabiliyetleri iyi olmasına rağmen, yeterli soğutma sağlanamaması durumunda trafo arıza verebilir.

Trafo çekirdeği çevresindeki ısıyı alan yağ molekülleri ısındıkça kinetik enerjisi artar ve yoğunluğu azalır. Bu durumda trafonun üst kısımlarına ve üst bağlantıdan radyatöre doğru hareket eder. Isınan yağ moleküllerinin yerini ise kinetik enerjisi daha düşük ve yoğunluğu daha yüksek olan soğuk yağ molekülleri alır. Sirkülasyon halinde devam eden hareketlilikte herhangi bir zorlama olmadığından kendiliğinden olağan bir şekilde (konveksiyon) gerçekleşir. Yüksek güçte çalışan trafolarda genellikle radyatördeki yağın sisteme gönderilerek konveksiyonun daha kolay sağlanabilmesi için bir pompa sistemi ve etkin bir soğutma için radyatör üzerinde bir vantilatör sistemi bulundurulması tercih edilir.



Şekil 2.17 Trafo yağında şematik konveksiyon hareketi (Anonim 2020)

Yalnızca soğutma değil aynı zamanda izolasyonu sağlamakla da görevli olan yağın, görevlerini yerine getirememesi durumunda trafo arıza vererek devre dışı kalabilir. Bu bakımdan trafonun iyi bir soğutma sistemine sahip olması, içerisindeki yağı iyi soğutarak ömrünü uzatacağından dolayı olarak trafonun da ömrünü uzatacaktır.

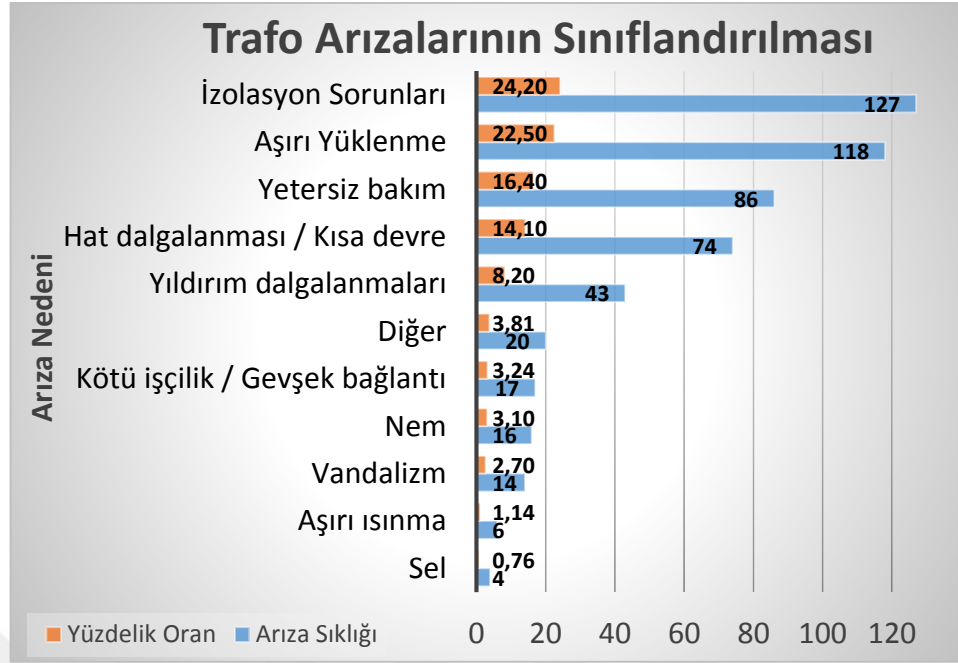
2.5.2 Trafo arızaları

İzolasyon ve soğutmadan görevli olan yağlar, trafolar için hayati bir öneme sahiptir. Petrol kökenli madeni yalıtım yağları uzun yıllardan bu yana, elektrik ekipmanlarında başarıyla kullanılan önemli bir izolasyon sıvısıdır. Bu mineral yağlar diğer yalıtım maddelerine göre daha ucuz olması ve yapı malzemesiyle iyi uyum sağlaması nedeniyle, günümüzde halen kullanım alanı bulmaktadır. Ancak gelişen teknoloji ile yerini yavaş yavaş yalıtım gazları ve bitkisel yağlar gibi farklı izolasyon maddelerine bırakmaktadır.

Trafo arızalarının nedenleri ve maliyetlerinin istatistiksel incelemesinden elde edilen sonuçlara göre (Bartley 2003, Amadi ve Izuegbunam 2016); en sık tekrarlanan, en büyük yüzde oranına sahip olan ve bunlara paralel olarak en yüksek maliyet kalemini oluşturan arıza çeşidi, izolasyon kaynaklıdır (Şekil 2.18, 2.19). Daha kararlı ve kaliteli izolasyon malzemesinin kullanımı ile ortaya çıkan bu maliyetin önüne geçilmesi mümkündür.

Arıza Nedeni	Arıza sayısı	Toplam Maliyet (\$)
İzolasyon Hatası	24	149.967.277
Belirlenemeyen	22	64.696.051
Dizayn / Malzeme / İşçilik	15	29.776.245
Yağ Kirliliği	4	11.836.367
Aşırı yükleme	5	8.568.768
Yangın / Patlama	3	8.045.771
Hat Dalgalanması	4	4.959.691
Yanlış Bakım / Çalıştırma	5	3.518.783
Sel	2	2.240.198
Gevşek Bağlantı	6	2.186.725
Yıldırım	3	657.935
Nem	1	175.000
Σ	94	286.628.811

Şekil 2.18 Trafo arızalarının yol açtığı maliyet tablosu (Bartley 2003)



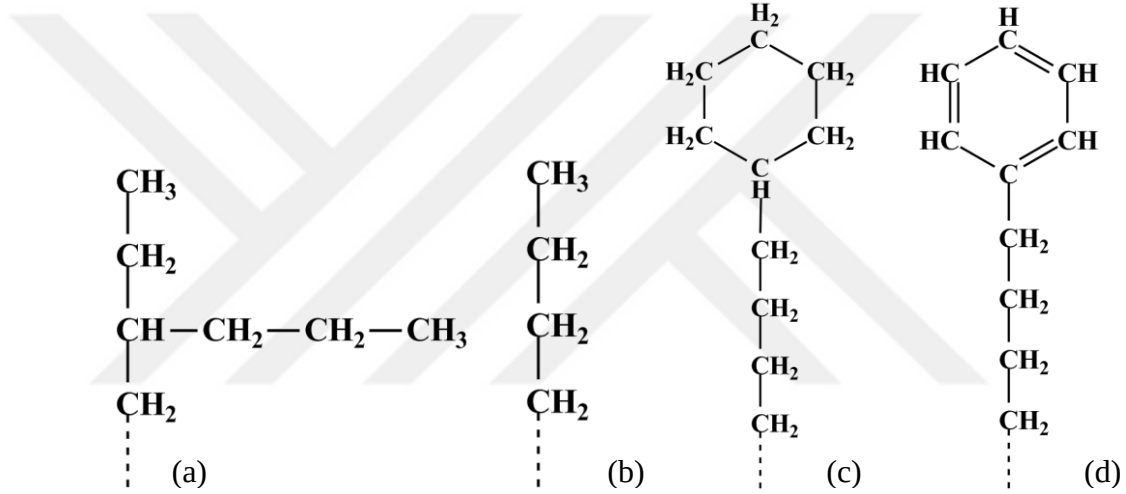
Şekil 2.19 Trafo arızalarının sınıflandırılması tablosu (Amadi ve Izuegbunam 2016)

Yukarıda açıklanan veriler ve literatürdeki diğer birçok çalışma gösteriyor ki, trafo arızalarının büyük çoğunluğu izolasyon kökenlidir. Bununda temeli kullanılan yağın fiziksel veya kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişikliklere dayanmaktadır. Temel olarak yalıtımın bozulmasında; oksidasyon, piroliz (ısı), asitlik ve nem olmak üzere dört ana unsur vardır ve izolasyon yağına bağlı olarak arıza tespitlerinde bu parametrelerin dikkate alınması, yağın ve trafonun ömrünü uzatacaktır.

2.5.3 İzolasyon yağları

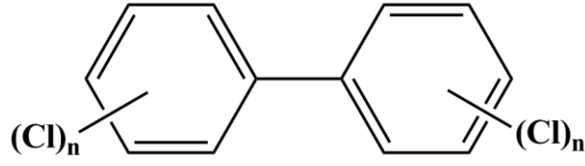
Transformatörlerin görevini tam olarak kaliteli bir şekilde yapabilmesi için kilit rolü üstlenen bileşen, transformatördeki soğutma ve izolasyondan sorumlu olan izolasyon yağlarıdır. Bu amaçla geçmişten günümüze çeşitli kimyasal yapıdaki ve fiziksel özelliklere sahip materyaller denenmiş, kimi zaman kullanıma geçmiştir. Transformatör teknolojisinin üretilmeye başlanmasından bu zamana kadarki süreçte izolasyon yağlarının gelişimi aşağıda kısaca özetlenmiştir (Rao vd. 2019).

İzolasyon ve soğutma amacıyla yağa daldırılmış trafoların üretiminden itibaren, petrol kökenli mineral yağlar tercih edilmiştir. Başlangıçta parafinik mineral yağ tercih edilmişken, zaman içerisinde yerini naftenik yapıdaki mineral yağa bırakmak zorunda kalmıştır. Bunun nedeni parafinik yağların yüksek akma noktasına sahip olmalarına bağlı olarak özellikle dünyanın bazı soğuk bölgelerinde kullanımında yaşanan sıkıntılardır (Rouse 1998). İlerleyen zamanda yaşanan trafo arızalarına bağlı olarak ortaya çıkan tabloda, aleve karşı oldukça düşük bir dirence sahip olan bu mineral yağ türevlerinden vazgeçilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu gibi sorunların üstesinden gelmek için alternatif çalışmalar yapılarak PCB'ler geliştirilmiştir.



Şekil 2.20 Farklı kimyasal yapıya sahip mineral yağlar: (a) ve (b) parafinik, (c) naftenik, (d) aromatik olmak üzere mineral yağlar temsili olarak gösterilmiştir.

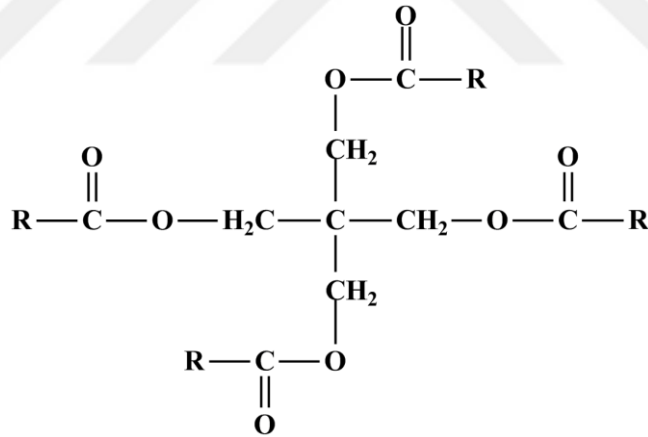
Açık aleve karşı yüksek direnç gösteren ve daha iyi dielektrik özelliklerine sahip olan PCB'lerin kullanımı, çevresel problemlerin ortaya çıkmasına kadar sürmüştür. Yüksek klor içeren yapısı sebebiyle organik çevre kirletici olarak değerlendirilerek eleştirilen PCB'lerin, yüksek ısı veya yanma durumlarında zararlı gaz saldığı tespit edilip toksik kimyasal sınıfına alınarak kullanımı yasaklanmıştır. Bu durum çevre dostu bir izolasyon sıvısının kullanımının gerekliliğini bir kez daha ortaya koymaktadır (Bartnikas 1994).



Şekil 2.21 Poliklorlu bifenil (PCB) molekülü

O dönemde alternatif olarak yüksek ısıya dayanıklı hidrokarbonlar (HTH) ve silikon yağları piyasaya sürülerek ihtiyacın karşılanması hedeflenmiştir. Ancak, viskozitelerinin çok yüksek olması trafo soğutma sistemlerinde köklü değişiklikler gerektirdiğinden ve bazı özel trafolarda çok yüksek maliyetlere sebep olduğundan pek tercih edilmemiştir.

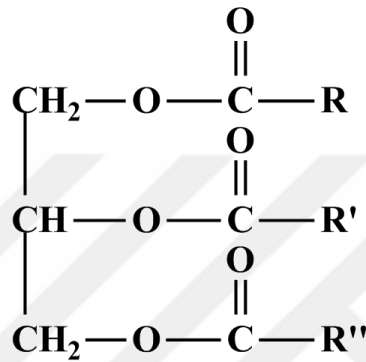
Sektör ihtiyacını karşılamak için 90'lı yılların başında tanıtılan bazı sentetik esterler, sahip olduğu özellikler ile ilgi odağı haline gelmiştir. Yüksek dielektrik dayanımı, yüksek alevlenme noktası, düşük viskozite ve biyolojik olarak parçalanabilir olması gibi özellikleri sayesinde, trafo yağı olarak kullanımında o döneme göre mükemmele yakın bir profile sahiptir (Berger vd. 1997).



Şekil 2.22 Sentetik ester molekülü (R grupları genellikle doymuş hidrokarbonlardan oluşmaktadır.)

Çevresel düzenlemelere de bağlı olarak, sürdürülebilir enerji ve yeşil teknolojilerin yaygınlaştırılması hedefiyle, bitkisel yağlar ve doğal esterler üzerinde çalışmalar yapılmıştır. 1999 ve 2001 yılları arasında ayçiçek yağı, kanola yağı ve soya fasulyesi yağı kökenli, trafolarda izolasyon yağı olarak kullanımlarını içeren ticari ürün patentleri alınmıştır: Oommen ve Claiborne (1999), Cannon ve Honary (1999), McShane vd. (2000).

Doğal esterlerin oksidatif kararlılıkları düşük olduğundan ilerleyen zamanla birlikte bu dezavantajı ortadan kaldırmak adına, nanopartiküller kullanılarak iyileştirme çalışmaları yapılmıştır. Bu iyileştirmelerin yeterli olmadığını düşünülerek bazı araştırmacılar tarafından, klasik mineral yağ ile bu doğal esterleri, bitkisel yağları karıştırarak kullanılması önerilmiştir (Fofana vd. 2002-May/Jun ve 2002-Jul/Aug). Karışım yağları olarak literatüre geçen bu sistemde mineral yağ ve sentetik esterlerin 80:20 karışım oranının trafolarla kullanım için uygun olduğu bildirilmiştir (Rao vd. 2016).



Şekil 2.23 Trigliserit yapısındaki bitkisel yağ esteri molekülü (R grupları doymuş veya doymamış yağ asitlerinden oluşabilmektedir.)

İzolasyon yağı olarak günümüzde halen yüksek oranda mineral yağlar kullanılıyor olmasına rağmen, üretiminin ham petrolden sağlanması ve petrol rezervlerinin artan enerji ihtiyacına bağlı olarak hızla tükeniyor olması göz önüne alındığında, alternatif izolasyon yağlarının iyi değerlendirilmesinin, geliştirilmesinin gerekliliği açıktır. Mineral yağların kullanımı, hem çevre hem de sağlık bakımından büyük risk teşkil etmektedir. Kullanıma bağlı olarak mineral yağların büyük bir kısmını temsil eden atık mineral yağlar doğa için bir tehdit oluşturmaktadır. Bitkisel yağlar ise biyolojik olarak tamamına yakını kendiliğinden bozunduğundan çevre dostu bir izolasyon yağı olma özelliğini korumaktadır. Mineral yağların içeriğindeki çok düşük konsantrasyonlarda bile olsa kanserojen, toksik özellikteki PCB varlığı çevre ve insan sağlığına zarar verirken, korozif kükürt içeriği trafonun kendisini de tehdit etmektedir.

Trafonun kendisini kullanılan yağ bakımından tehdit eden bir diğer durum, olası arıza ve yangın durumlarıdır. Kullanılan izolasyon yağının yol açacağı hasarın boyutu ve maliyeti iyi değerlendirilmelidir. Asano ve Page (2014)'in direk trafo tipinde izolasyon yağı olarak

mineral ve bitkisel yağı kullanarak simüle ettikleri, yüksek enerjili ark hatasında meydana gelen sonuçlar oldukça dikkat çekicidir. En yüksek enerji seviyesine ulaşıldığında, mineral yağ dolu olan trafonun kapağı patlayarak içindeki kızgın yağın atmosfer oksijeni ile etkileşmesi sonucu yangın çıkmıştır. Öte yandan yüksek oleik asit içeriğine sahip ayçiçek yağı dolu olan trafoda, enerji seviyesi en yüksek seviyeye geldiğinde, yalnızca kapak bir miktar esneyerek açılmış ve az miktardaki karbonize ve buharlaşmış yağ trafodan dışarı salınmış fakat yangın çıkmamıştır (Asano ve Page 2014).

Mineral yağların sahip olduğu dielektriksel performans geniş ölçekte sektör tarafından kabul görmesine rağmen, yüksek yalıtım seviyesine olan artan talep doğrultusunda, daha yüksek dielektrik özelliğe ve daha yüksek delinme gerilimi dayanımına sahip izolasyon sıvılarının gerekliliğini ortaya koymaktadır. Yüksek gerilim değerlerine ve ısıya karşı daha dayanıklı soğutma sıvılarına olan talep her geçen gün arttığından, bir zaman geldiğinde mineral yağlar yetersiz kalacağından alternatiflerin değerlendirilmesi yine ön plana çıkmaktadır. Bu bağlamda sürdürülebilir, yeşil izolasyon ve soğutma sıvısı teknolojilerinin geliştirilmesi, hem endüstrilerin ekonomik olarak büyümesi hem de çevre ve insan sağlığı bakımından anahtar rol oynamaktadır. Günümüz şartları içinde, bu rolü üstlenebilecek en uygun aday şüphesiz ki bitkisel yağlardır. Çizelge 2.5'te mineral yağlar, sentetik esterler ve bitkisel yağların, izolasyon yağı olarak kullanımları için gerekli olan temel özelliklerden bazıları karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Fofana 2013, Fernandez vd. 2013, Mehta vd. 2016).

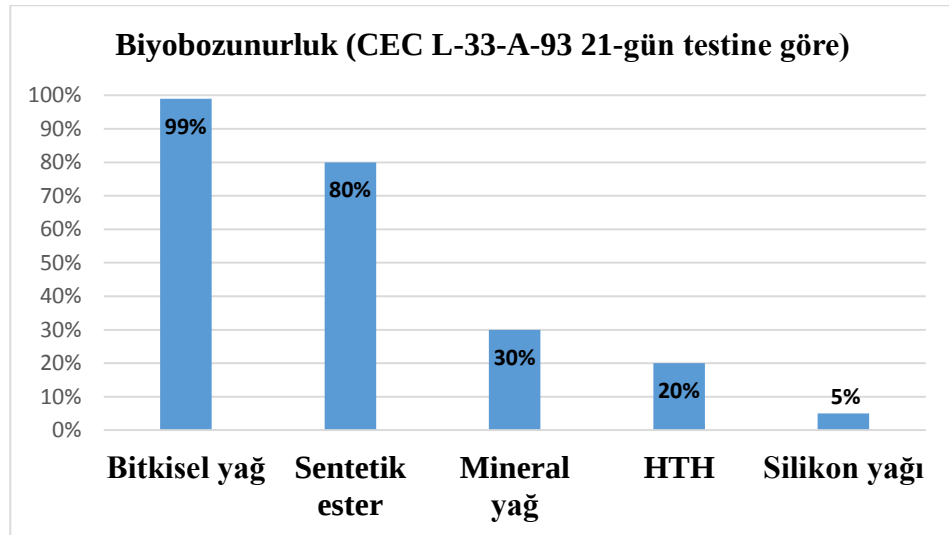
Sahip olduğu özellikler bakımından alternatif izolasyon sıvılarının mineral yağlara göre özellikle yalıtım özellikleri bakımından daha iyi performans sergilediği açıktır. Ancak, söz konusu alternatif izolasyon sıvılarının maliyeti endüstriyel kullanımında kısıtlamalara neden olmaktadır. Fosil yakıtların yoğun olarak kullanıldığı günümüzde yan ürün olarak elde edilen mineral yağlar diğerlerine göre oldukça uygun bir maliyete sahiptir. Bu yüzden de birincil tercih olmaktadır. Öte yandan sentetik esterlerin kullanımı, sahip olduğu özellikler bakımından tasarlanabildiği kadar mükemmel olmasına rağmen, maliyeti en yüksek izolasyon sıvılarından. Benzer şekilde yalıtım özellikleri oldukça iyi olan bitkisel yağların maliyeti, mineral yağlara göre daha yüksek olmasına rağmen sentetik esterlere göre oldukça uygundur. Sonuç olarak bu izolasyon sıvılarının kullanımı genel olarak değerlendirildiğinde, petrol türevi izolasyon yağları tükenmeye yüz

tutmuşken, devasa yatırımlarla sentetik ester geliştirmek yerine uygun yatırımlar yapılarak; sürdürülebilir, çevre dostu bitkisel yağların izolasyonda kullanımına imkan yaratılabilir. Böylelikle hem ekonomik hem çevresel kaygılar son bulacaktır.

Çizelge 2.5 Mineral yağlara karşı potansiyel alternatif yalıtkanların karşılaştırılması

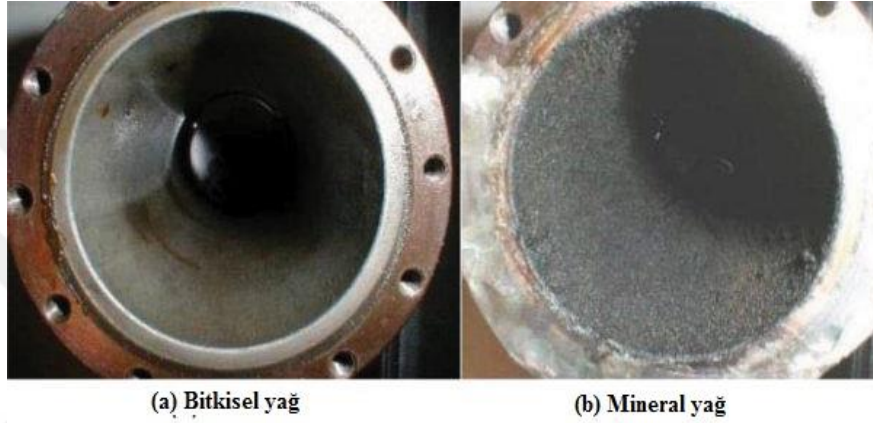
Özellik	Mineral yağ	Sentetik ester	Bitkisel yağlar
Doğal kimyasal yapısı	Naftenik, Parafinik	Diester, dimer asit, ester vb.	Trigliserit yapısında ester
Kullanılabilirlik	Gelecekte kriz beklenmekte	Bol	Bol
Asitlik (mgKOH/mg) ASTM D974	0,01	0,06-0,2	0,02
Renk ASTM D1500	Renksiz/şeffaf	Renksiz/şeffaf/ Açık yeşil	Açık sarı
Yoğunluk (kg/m ³) @20 °C ASTM D1298	0,83-0,89	0,90-1,00	0,87-0,92
Viskozite (cSt) @40 °C ASTM D445	3-16	14-29	16-50
Akma noktası (°C) ASTM D97	(-30) – (-63)	(-40) – (-60)	(-10) – (-33)
Parlama noktası (°C) ASTM D92	110-175	250-310	310-343
Alevlenme noktası (°C) ASTM D92	110-185	300-322	300-369
Özdirenç (Ω.m) ASTM D1169	10 ¹³	10 ¹³	10 ¹³ -10 ¹⁴
Delinme gerilimi (kV) ASTM D1816	45-55	75-80	80-85
Dielektrik sabiti IEC 60247	2,4 @25 °C 2,4 @90 °C	3,0-3,5 @20 °C 2,8-3,0 @90 °C	3,3 @25 °C 2,8 @90 °C

Bitkisel yağlar izolasyon sektörüne tanıtıldığında, trafolardaki yalıtım kağıtlarının bozulmasını önlediği için ümit verici bir gelişme olarak düşünülmüş ancak hak ettiği ilgiyi görmemiştir. Yalıtım kağıtlarının bozunmasını önlemesinin sebebi, trafo içerisindeki safsızlıkların öncelikle yağın kendisi ile etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. Bitkisel yağların biyolojik olarak bozunabiliyor olması, çevresel kaygıların önlenmesi bakımından avantaj olarak değerlendirilmesiyle birlikte, öte yandan düşük oksidatif kararlılığı sebebiyle dezavantaj olarak değerlendirilebilir. İzolasyon materyalinin zaman içerisinde sahip olduğu bazı özellikleri kaybetmesi ve/veya fiziksel olarak çeşitli değişikliklere uğrayarak yapısı bozulduğu için kullanılması hedeflenen materyalin yaşlandırma çalışmalarının yapılması gerekmektedir. İzolasyon yağlarının biyobozunurluk oranları şekil 2.24’te verilmiştir (Asano ve Page 2014). Trafo kağıtları bakımından bir tür bozunma önleyici ajan görevi üstlenen yağlar, sahip olduğu elektriksel özelliklerinde meydana gelen değişimlerle birlikte izolasyon ve soğutma sıvısı olma özelliklerini kaybetmektedirler. Bu sebeple pek tercih edilmeyen bitkisel yağların, çeşitli katkı maddeleri kullanılarak fiziksel ve elektriksel özelliklerinde değişiklikler yapılabilmektedir. İzolasyon yağı olarak bitkisel yağların kullanımı amacıyla kimyasal ve fiziksel özelliklerin araştırmalarına ilaveten yaşlandırma çalışmasının gerekliliği, katkı maddesi ilavelerinin gerekliliğinin kontrolü açısından son derece faydalı bir çalışma alanıdır.



Şekil 2.24 İzolasyon yağlarında biyobozunurluk testi

İzolasyon yağının trafoda etkin bir performans gösterebilmesi trafo bileşenleri ile uyumu ile yakından ilgilidir. Trafo bileşenlerindeki sargılarda kullanılan kraft kağıtlarının yaşlandırma çalışmalarını yapan McShane vd. (2001) mineral yağ yerine bitkisel yağların kullanımının selüloz bazlı bu kağıtlar üzerinde olumlu etkileri olduğunu belirtmiştir. Artan sıcaklık ve zamana bağlı olarak mineral yağ bulunan silindirin iç yüzeyi çamur türü karbon birikintileri ile kaplanmış olmasına rağmen, bitkisel yağ kullanılan silindirin temiz bir şekilde kaldığı bildirilmiştir (Şekil 2.25).



Şekil 2.25 Çelik silindir içindeki bitkisel ve mineral yağın yaşlandırılması (170 °C’de 4000 saat)

Sahip olduğu avantaj ve dezavantajlar göz önüne alındığında ham halinin kullanımında çok sık yenileme ve bakım yapılarak trafolarda bitkisel yağların kullanımı mümkündür. Ancak endüstriyel ölçekte bunu gerçekleştirebilmek maliyetli olduğundan ve geliştirilebilmesi için daha fazla veriye ihtiyaç duyulduğundan, literatürde bitkisel yağların izolasyon yağı olarak kullanımları oldukça yoğun olarak çalışılan bir konu olmuştur. Bu bağlamda bazı yağlı bitkiler ve bunların farklı kimyasal kompozisyona sahip olan diğer türleri çalışılmaktadır. İzolasyon yağını oluşturan ana bileşen yağ asitlerinin doymamışlıkları bakımından ayrılarak, bitkisel yağların kimyasal kompozisyonları çizelge 2.6’da özetlenmiştir (Asano ve Page 2014). Tabloda açıkça gösterilmemiş olan yağ asidi bileşenleri tez konusunu oluşturan keten tohumu yağının kompozisyonunda detaylı olarak açıklanmıştır. Bu alanda çalışılan fakat tabloda yer almayan hindistan cevizi, palm ve palm çekirdeği yağlarının kompozisyonlarında da toplam yağın kütlege yarısından fazlasının doymuş yağ asitlerinden oluştuğu Kano vd.

(2012) tarafından yapılan çalışmada gösterilmiştir. Ancak bu durum bitkisel yağlarda doymuş yağ asidi miktarındaki artışa bağlı olarak yalıtımda daha iyi performans sergileyeceği yanılgısına yol açmamalıdır. Çünkü bitkisel yağı oluşturan tek bileşen yağ asitleri değildir. Bu nedenle bitkisel yağlarda birçok parametrenin iyi değerlendirilmesi gerekmektedir.

Çizelge 2.6 Bazı bitkisel yağların genel yağ içeriği

Bitkisel yağ	Doymuş yağ asidi (%w/w)	Doymamış yağ asidi (%w/w)		
		Mono-	Di-	Tri-
Kanola yağı*	7.9	55.9	22.1	11.1
Mısır yağı	12.7	24.2	58	0.7
Pamuk yağı	25.8	17.8	51.8	0.2
Yerfıstığı yağı	13.6	17.8	51.8	0.2
Zeytinyağı	13.2	73.3	51.8	0.2
Aspir yağı	13.2	12.1	74.1	0.4
Aspir yağı (yüksek oleik)	6.1	75.3	14.2	-
Soya yağı	14.2	22.5	51	6.8
Ayçiçek yağı	10.5	19.6	65.7	-
Ayçiçek yağı (yüksek oleik)	9.2	80.8	8.4	0.2
*Yakın geçmişte %75'in üzerinde oleik asit içeriğine sahip kanola yağı geliştirilmiştir.				

Cigre (2010) araştırma grubunun yaptığı çalışmada bitkisel yağların Fransa, Brezilya, Avusturya, ABD, Macaristan, Hırvatistan, Japonya gibi farklı iklim tiplerine sahip pek çok ülkede dağıtım ve güç trafolarında kullanıldığını bildirmiştir. Mevcut olarak oldukça az sayıda trafoda bitkisel yağ kullanılıyor olsa da 2000'li yılların başından bu yana dünyanın farklı bölgelerinde bulunan trafolardaki kullanımları Ghani vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada belirtilmiştir. Söz konusu bu trafolarda kullanılan bitkisel yağların basit işlemlerle hazırlanmış veya ticari patent alınmasını gerektirecek kadar çeşitli proseslerden geçtiğinin ifade edilmesi, bitkisel yağların birçok özelliğiyle mineral yağlardan daha iyi performans sergileyebileceği gerçeğini değiştirmemektedir.

Bitkisel yağların trafo yağı olarak yaygın bir şekilde kullanımı için geliştirilmesi amacıyla çeşitli katkı maddelerinin eklenerek bazı özelliklerinin geliştirildiği bilinmektedir. Benzer

şekilde kimyasal yapısına bağlı olarak bazı bitkisel yağlar bir diğerine göre daha yüksek delinme gerilimine sahip olabilir. Rouabeh vd. (2019) tarafından yapılan bitkisel yağ çalışmasında, naftenik mineral yağa alternatif olarak ayçiçek yağı ve zeytinyağının özellikleri değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda, saf zeytinyağının delinme geriliminin ayçiçek yağına ve naftenik mineral yağa göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Naftenik mineral yağ ile oluşturdukları yağ karışımlarının incelemesiyle elde edilen sonuçlara göre, karışım içindeki bitkisel yağ oranının artışıyla delinme gerilimi de artış göstermiştir. Sonuç olarak, yarı yarıya yapılan karışımın yaşlandırma çalışmalarında daha iyi sonuç verdiği belirtilmiştir.

Mevcut mineral yağlara bitkisel yağ katkıları çalışmalarındaki performans istenilen düzeyde olmadığından, tamamen bitkisel yağlara katkı maddelerinin eklenerek kullanılmasıyla daha iyi performans elde edilebildiği bilinmektedir. Bu amaçla antioksidan özellik gösteren bazı katkı maddeleri üzerinde çalışmalar yapılıyor olmasının (Davari vd. 2013) yanı sıra bu alanda alınmış patentler de vardır (Patent 2012-Kore).

2.6 Hesaplamalı Kimya

Yeni nesil araştırma yöntemlerinden olan “Hesaplamalı Kimya”, kimya biliminin alt dallarından biri olarak günümüzde yer almaktadır. Deneysel çalışma laboratuvarlarında yapılan çalışmaların aksine yalnızca bilgisayar kullanılarak, bilgisayar ortamında simüle edilen moleküllerin incelemelerinin gerçekleştirildiği bir sistematik izlenmektedir. Bu sistematik kapsamında teorik olarak geliştirilen kuantum mekaniksel ve moleküler mekanik yaklaşımlardan faydalanılarak tasarlanmış bir dizi algoritma içeren yazılımlar kullanılmaktadır. Bu yazılımlar aracılığı ile simüle edilen molekülün reaksiyonu, reaksiyon mekanizmaları, moleküler ve atomik özellikleri, enerjisi, yapısal ve elektronik özellikleri hakkında gerçeğe en yakın sonuçların elde edilmesi amaçlanmaktadır.

Yazılımların çalışma algoritmaları, tek elektronlu sistemler (H atomu vb.) için kullanılan dalga fonksiyonları temel alınarak, çok elektronlu sistemlere bu fonksiyonların uygulanmasını takiben matematiksel olarak bu fonksiyonların çözümlerinin elde edilebilmesi temeline dayanmaktadır. Elde edilen verilerin kimyasal olarak

yorumlanabilmesi için temel teorik bilgilerin yanında mutlaka program bilgisine de sahip olunması gerekmektedir.

Hesaplamalı kimyada kullanılan fonksiyonlar her bir elektron için ayrı ayrı hesaplama yoluna gitmek yerine oluşturulan yapıya moleküler düzeyde yaklaşmaktadır. Bu sayede deneysel olarak çoğu zaman gerçekleştirilemeyen birçok yapısal gözlemin (kararsız yapılar, geçiş halleri, aktifleşmiş kompleksler vb.) yapılmasına olanak sağlayarak açıklanmasına katkıda bulunur.

Tez kapsamında yapılan hesaplamalarda, hesaplamalı kimyada kullanılan iki temel yaklaşımdan biri olan kuantum mekaniğinin, matematiksel yaklaşım yöntemlerinden Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory veya kısaca DFT) kullanılmıştır.

2.6.1 Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT)

Çok elektronlu dalga fonksiyonlarının, tek elektronlu orbitaller şeklinde değerlendirildiği ve sistemdeki elektron yoğunluğu ile dalga fonksiyonunun SCF (öz uyumlu alan) yaklaşımı ile bulunması bakımından Hartree Fock (HF) yaklaşımına benzer olan DFT yaklaşımında, eksiklikler giderilerek bu yöntem geliştirilmiştir (Kohn ve Sham 1965). Toplam enerji bakımından oldukça küçük bir fark oluşmasına rağmen, moleküler özelliklerin hesaplanmasında oldukça büyük bir öneme sahiptir.

Fonksiyon ve fonksiyonel tercihi: Özellikle kuantum mekaniği alanında yapılan hesaplamalarda sıklıkla tercih edilen saf DFT yöntemi ile hesaplama yapılabilmesi için molekül için doğru yaklaşım fonksiyonelinin ve temel küme setinin belirlenmesinin oldukça önemli olduğu bilinmektedir. Yüksek oranda doğru sonuçlara ulaşılmasını sağladığından kimyacıların sıklıkla tercih ettiği yaklaşım fonksiyonu Becke'nin üç parametrelili değişim (B3) fonksiyonudur (Becke 1993). Bu fonksiyonun ve Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonelinin bir arada kullanımı sağlayan B3LYP hibrit fonksiyonunun yanı sıra Perdew'in 1991'de önerdiği korelasyon fonksiyonelinin bir arada kullanıldığı B3PW91 hibrit fonksiyonu da sıklıkla tercih edilerek kullanılabilmektedir (Perdew ve Wang 1992).

Temel küme seti: Hesaplamalarda kullanılacak olan temel set, elde edilecek verilerin derinliğini ifade etmenin bir ölçüsü olmasının yanı sıra hesaplamalarda oluşturulan orbitallerin tipine (G:Gaussian, S:Slater) bağlı olarak kullanılan orbital fonksiyon kümeleri şeklinde de değerlendirilebilmektedir.

Polarizasyon ve difüzyon parametreleri: Temel set içinde kullanılan “+” ifadesi, çalışılan moleküle bağlı olarak hidrojen haricindeki atomlar için difüzyon fonksiyonlarının, “++” ifadesi ise moleküldeki tüm atomlar için difüzyon fonksiyonlarının hesaplanmasının gerektiğini belirtmek için kullanılmaktadır. Ek olarak parantez içerisinde belirtilen orbital harfleri yani (d,p) gibi ifadelerin temel sete eklenmesiyle moleküldeki polarizasyon fonksiyonlarının da dikkate alınarak yapılan hesaplama şeklidir. Kullanılan ifade yalnızca (d) ise hidrojen haricindeki karbon gibi atomlara ait polarizasyon fonksiyonu, ikisi birden yani (d,p) şeklinde ise tüm atomlara ait polarizasyon fonksiyonları hesaplamalara dahil edilmektedir. Benzer şekilde polarizasyon fonksiyonu parametresi, temel sette belirtilen tek veya çift yıldız (* veya **) ifadeleri ile de etkinleştirilebilmektedir.

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Ekstraksiyon ve nem tayini için kullanılan kimyasal ve materyaller:

Ekstraksiyon ve nem tayininde, ticari olan satılan Kanada menşeli keten tohumu (2 kg), Teknik Cam PC001 250 mL (Türkiye) Soxhlet aparatı, yoğunlaştırıcı kolon seti, kartuşu, 500 mL'lik Pyrex kaynatma balonu, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, Merck-petrol eteri (k.n.40-60°C), öğütücü, Buchi-Rotavapor R döner buharlaştırıcı, KNF-N810 Laboport vakum pompası olmak üzere gerekli kimyasal ve materyaller kullanılmıştır.

Spektroskopik ve kromatografik analizi için kullanılan cihazlar:

UV-VIS spektrumları, Perkin Elmer Lambda 35 UV-VIS spektrofotometre cihazı ile alınmıştır. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrofotometre cihazıyla kaydedilmiştir. GC-MS analizleri için, Shimadzu GCMS-QP2010Plus cihazı kullanılmıştır.

Delinme gerilimi ölçümü için kullanılan cihazlar:

Delinme gerilimi ölçümleri Baur DP0 60/2 marka, 60 kV'luk delinme gerilimi ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Teorik verilerin elde edilmesi amacıyla kullanılan yazılımlar:

Teorik hesaplamalar için Gaussian 09 Rev. A.02 ve GausView 5.0.8 paket programları ve orbital enerji diyagramları için GaussSum 3.0 kullanılmıştır.

3.2 Yöntem

3.2.1 Soxhlet ekstraksiyonu ve nem analizi

Numunenin hazırlanması ve nem içeriği tayini: Ekstraksiyon işleminden önce numunenin hazırlanması gerekmektedir. Ticari olarak satılan keten tohumu, ekstraksiyon esnasındaki verimi düşürmemesi için gerekli tanecik büyüklüğüne kadar öğütülmüştür.

Nem içeriğinin belirlenmesi, 3 gramlık öğütülmüş keten tohumu numunelerinin, Thiex (2009) tarafından açıklanan AOAC 930.15 prosedürü kapsamında 135 °C etüv sıcaklığında 2 saat süreyle ısıtılmasıyla belirlenmiştir. Ölçüm işlemi 3 numune için tekrarlanarak ortalama değer sonuç olarak bildirilmiştir.

Soxhlet ekstraksiyonu: Soxhlet ekstraksiyonu için uluslararası standartlardan olan AOAC (2000) dahilinde uygulanan Kulkarni vd. (2017) tarafından tarif edilen prosedür takip edilmiştir. Öğütülen numuneden 75 gram alınıp, hazırlanan kartuşa doldurularak, Soxhlet aparatına (gövdeye) yerleştirilmiştir. Prosedür kapsamında belirtilen petrol eteri çözücüsünden numune miktarının yaklaşık 5 katı olan 375-400 mL (1,5 sifona eşdeğer miktar) çözücü alınıp, gövdenin üst kısmından ilave edilerek ekstraktörden kaynatma balonuna ulaşması sağlanmıştır. Ekstraksiyon, petrol eterinin kaynama sıcaklığı (40-60 °C) olan yaklaşık 50-60 °C aralıkta yapılmıştır. Keten tohumu yağının elde edilmesinde kullanılan yöntemlerden biri olan Soxhlet ekstraksiyonunda verimin yüksek olabilmesi için ekstraksiyon süresinin (belirli bir seviyeye kadar) mümkün olduğunca uzun tutulmasında fayda olduğu bilinmektedir. Bu nedenle ekstraksiyon süresi 6-8 saat aralığında tutulmuştur (Şekil 3.1-sol).

Balon içerisindeki çözücü ve keten tohumu yağını (içinde birçok bileşen barındıran) içeren ekstrakt, vakumlu süzme işlemi ile süzölmüştür (Şekil 3.1-sağ). Süzülen ekstraktın ham hali, koyu kahverengi renkli büyük cam reaktif şişelerinde biriktirmek üzere toplanarak buzdolabında, 5 °C civarında karanlıkta saklanmıştır. Karanlıkta, çözücüsüyle birlikte soğukta saklanması nedeni, hava oksijeni ile mümkün derecede temasının kesilmesi ve ısı, ışık kaynaklarından herhangi biriyle etkileşmesinin önlenerek yağ bileşenlerinin katalitik bozunmaya uğramasını engellemektir. Öte yandan düzeneğin

gövde kısmında kalan keten tohumu posasının, havalandırılarak tamamen kurutulduktan sonra, tartımı alınmıştır.



Şekil 3.1 Ekstraksiyon ve süzme işlemleri

Yeterli miktarda keten tohumu ekstraktı toplamak için Soxhlet ekstraksiyonu tekrarlanmıştır ve delinme gerilimi testlerinde kullanılmak üzere çözücüsünden ayırma işlemine geçilmiştir. Çözücünün uzaklaştırılmasında döner buharlaştırıcı kullanılmıştır. Su banyosunun sıcaklığı, petrol eterinin vakum altında kaynama noktası sayılan 50 °C'ye ayarlanarak çözücü tamamen uzaklaştırılmıştır (Şekil 3.2).

Çeşitli bileşenler içeren ekstrakte edilmiş keten tohumu yağı, bitkisel tüm yağlarda olduğu gibi nem tutma özelliğine sahip olduğu bilindiğinden bir miktar su da içermektedir. Buna bağlı olarak 105 °C'ye önceden ısıtılmış etüvde 15 dakika süre ile ısıtılarak olası çözücü kalıntıları ve nem uzaklaştırılmıştır. Tüm bu işlemler sonucunda elde edilen saf keten tohumu yağı olarak hazırlanan numunenin analiz ve ölçümlerine geçilmiştir.



Şekil 3.2 Keten tohumu yağından çözücünün uzaklaştırılması

3.2.2 Analizler ve ölçümler

GC-MS Kromatografisi: Shimadzu GCMS-QP2010Plus cihazında yapılan analizler için koşullar aşağıda açıklanmıştır. Saf haldeki yağın bileşenlerinin tam analizi için herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan analiz gerçekleştirilmiştir. Uygun sıcaklık programlaması ve parametreleri sağlandıktan sonra numune, Teknokroma TRB-5MS 30m x 0.25mm x 0.25µm özellikteki kolona 1µl enjekte edilmiştir. Programlamada split oranı 1:20, kolonu bulunduran fırın sıcaklığı 40 °C, ara yüz ve enjeksiyon sıcaklığı 275 °C, taşıyıcı gaz Helyum için kolon akış hızı 1,78 mL/dk ve toplam akış hızı 93,8 mL/dk olarak ayarlanmıştır.

Sıcaklık programlaması başlangıcında fırın 40 °C'ye ayarlanarak 5 dakika bu sıcaklıkta kalmıştır. 10 °C'lik artışlarla 100 °C'ye yükseldiğinde 2 dakika bekletildikten sonra tekrar 10 °C'lik artışlarla 175 °C'ye kadar yükseltilip bu sıcaklıkta 2 dakika bekletilmiştir. Daha sonra 5 °C'lik artışlarla 250 °C'ye ulaşıldığında 2 dakika bekletildikten sonra tekrar 5

°C'lik artışlarla 300 °C'ye kadar sıcaklık artırılarak 5 dakika boyunca bu sıcaklıkta tutularak analiz tamamlanmıştır. Analiz toplamda 54 dakika sürmüştür.

Kütle ölçüm aralığı (m/z) 5-800 olup, iyonlaştırma potansiyeli 70 eV'tur. Elektronların elde edildiği filament, çift kat spiral sargı tipi renyumdan yapılmıştır. Dedektör, ikincil elektron çoğaltıcı tüp içeren kuadrapol kütle analizörüdür.

GC kolonundan çıkan moleküller MS cihazına aktararak burada iyonlaştırılır ve elde edilen m/z sinyalleri GC ile uyumlu bir şekilde kromatograma aktararak kaydedilmiştir. Piklere ait integrasyonlar yapıldıktan sonra bu sinyallerin doğru bir şekilde değerlendirilebilmesi için her bir pikin NIST ve WILEY kütüphanelerinden taramaları yapılarak en uygun molekül yapıları belirlenmiştir.

FT-IR ve UV-VIS Spektroskopisi: Spektroskopik analiz yöntemleri olarak FT-IR ve UV-VIS spektrofotometrelerinden yararlanılmıştır. Saf numunenin FT-IR analizinde 400-4000 cm⁻¹ aralığında 10 tarama sonucunda 32 cm⁻¹ ayırma gücü seviyesinde baseline düzeltilmesi yapılarak FT-IR analizi tamamlanmıştır. Bu analiz işlemi 4 numune için tekrarlanmıştır. Numunelerden elde edilen veriler karşılaştırmalı olarak değerlendirmek üzere birleştirilmiştir.

UV-VIS analizinde kalitatif bir çalışma yapıldığından yaklaşık 1:1 oranında petrol eteri ile seyreltme ön işlemi yapılarak hazırlanan numune, UV-VIS spektrofotometresine ait analiz hücreğine uygun miktarda konularak 200-800 nm dalga boyu aralığında tarama başlatılmıştır. Baseline düzeltilmesi yapıldıktan sonra sinyaller kaydedilmiştir. Her bir numune için tarama tamamlandıktan sonra, elde edilen dalga boyları ve absorpsiyon değerleri karşılaştırmalı olarak değerlendirmek üzere birleştirilmiştir.

3.2.3 Delinme gerilimi ölçümleri

IEC 60156 uluslararası standartları çerçevesinde, Rafiq vd. (2015) tarafından açıklanan ölçüm prosedürü takip edilmiştir. Prosedür kapsamında açıklanan ölçüm parametrelerine uygun olarak, oda sıcaklığına (25 °C) getirilen keten tohumu yağının delinme gerilimi şu şekilde belirlenmiştir:

-Numune, delinme gerilimi ölçüm cihazının haznesine prosedür kapsamında belirtilen sıcaklık koşullarında uygun miktarda (elektrotların üzerini kapatacak fakat ölçüm esnasında taşmayacak kadar boşluk bırakılarak) doldurulur ve 2 dakika beklenir.

-Uygun elektrot (mantar tipi) aralığı (2,5 mm) ve gerilim artış hızı (2 kV/s) ayarlanarak test başlatılır.

-Yalıtkanlığın ortadan kalkarak delinmenin gerçekleştiği anda cihazın gerilimi kesmesiyle test sonlandığından, kontrol/gösterge panelindeki değer not edilir.

-Ölçümler arasında ikişer dakika beklenmelidir. (Opsiyonel olarak numune yağı karıştırılarak homojenliği artırılabilir.)

-Sürenin dolmasıyla ölçümü tekrarlamak için yukarıdaki ikinci adımdan başlanarak aynı adımlar takip edilir.

-Yapılan ölçümler sonunda elde edilen veriler kaydedilir ve detaylı değerlendirmeye alınır.

Söz konusu bu ölçümler, farklı elektrot aralığına (1mm, 2,5 mm) bağlı olarak farklı gerilim artış oranlarında (0,5 kV/s, 2 kV/s, 3 kV/s) gerçekleştirilmiştir. Böylece IEC 60156'dan başka uluslararası geçerliliği kabul görülen diğer ölçüm standartları olan ASTM D1816, ASTM D877 prosedürlerine oldukça yakın bir ölçüm uygulaması yapılmıştır. IEC 60156 ve diğer ölçüm standartları karşılaştırmalı olarak değerlendirme bölümünde tablolştırılmıştır.

Sonuç olarak toplamda 36 ölçüm verisi elde edilmiş olup, istatistiksel hesaplamaları yapılarak delinme gerilimi sonucu belirlenmiştir. Benzer şekilde diğer standartlara göre yapılan ölçümlerle karşılaştırmak için uygun gerilim artış oranı ve elektrot aralığı gözetilerek, ilgili verilerin değerlendirmesi yapılmış ve sonuç belirlenmiştir.

3.2.4 Teorik verilerin elde edilmesi

Literatür verileri kapsamında keten tohumu yağının %95 oranında trigliseritlerden oluştuğu bilinmektedir (Gomna vd. 2019). Söz konusu trigliserit yapılarının keten tohumu için kombinasyonları literatür verileri kapsamında daha önce (Bölüm 2.2-Çizelge 2.4'te) özetlenmiş ve ayrıca yağ asidi kompozisyonları tez kapsamında yapılan GC-MS analiz

verileriyle de desteklenmiştir. Temel trigliserit kompozisyonunu oluşturan bu trigliserit kombinasyonları, hesaplamalı kimyada sıklıkla tercih edilen Gaussian09 paket programı kullanılarak teorik olarak incelenmiştir.

Teorik olarak çalışılacak moleküller belirlendikten sonra, bu moleküllere ait elde edilmesi hedeflenen veriler belirlenmiştir. Tez kapsamında, molekül geometrisi, en yüksek dolu molekül orbitalinin (HOMO) enerjisi, en düşük boş molekül orbitalinin (LUMO) enerjisi, molekülün toplam enerjisi, dipol momenti ve UV orbital geçişlerini içeren veriler değerlendirmek üzere incelenmiştir.

Teorik hesaplamalarda, söz konusu elde edilmesi hedeflenen verilerin kapsamı ve güvenilirliği bakımından 6-311+G (d,p) temel küme seti seviyesinde, DFT fonksiyonu esas alınarak farklı fonksiyonellerin irdelenebilmesi adına B3LYP ile B3PW91 fonksiyonelleri tercih edilmiş ve tüm moleküller bu şekilde çalışılmıştır. Hesaplamalar sonucundaki temel teorik verilerle ilgili hesaplamalar yapıldıktan sonra sonuç olarak elde edilen teorik ve deneysel veriler, literatür verileri ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Soxhlet Ekstraksiyonu ve Nem Tayini

Öğütülmüş keten tohumundan alınan numunelerin nem analizi AOAC 930.15 prosedürü kapsamında yapılmıştır. Üçer gramlık numunelerden uzaklaştırılan nem miktarları, 0,205 g, 0,202 g, 0,207 g olarak belirlenmiştir. Yapılan hesaplama sonucu elde edilen yüzdelik oranları sırasıyla, %6,83, %6,73, %6,90'dır. Nem analizi sonucu olarak bildirilen değer, yukarıdaki oranların aritmetik ortalamasıdır. Sonuç olarak kullanılan keten tohumunun nem içeriği $6,82 \pm 0,08$ olarak tespit edilmiştir.

Belirlenen nem oranı, Pradhan vd. (2010-B) tarafından bildirilen $6,85 \pm 0,14$ değerine oldukça yakındır. Öte yandan literatürde, nem içeriğinin %3-4 aralığında olduğu belirtilen çalışmalar olmasına rağmen saklama koşulları ve menşeinin de tohumdaki nem içeriği üzerinde etkili olduğunun bildirildiği birçok çalışma vardır (Coşkuner ve Karababa 2007, Barnwal vd. 2010, Affes vd. 2017).

Soxhlet ekstraksiyonunda, 75 g tartılarak gövdeye yerleştirilmek üzere kartuşa doldurulan öğütülmüş keten tohumlarının, petrol eteri ile 6-8 saat ekstraksiyon sonrası keten tohumu posasının tartımının alınmasıyla yağ içerikleri belirlenmiştir. Bitkisel ekstraksiyonlarda yağın verimi genellikle bu şekilde belirlenmektedir (Hernandez vd. 2017). Ekstraksiyon öncesi ve sonrası şeklinde keten tohumunun ağırlığı üzerinden hesaplanan verim çizelge 4.1'de tablolandırılmıştır.

Ekstraksiyon sonucu elde edilen yağ verimlerine ait genel tablo incelendiğinde, Soxhlet ekstraksiyonunun en büyük dezavantajlarından biri olduğu düşünülen zaman parametresinin verim üzerindeki etkisi görülmektedir. 5 set için harcanan toplam zamanın ortalaması 7 saat civarında olup, yaklaşık %32,17 verimle keten tohumu yağı elde edilmiştir.

Keten tohumu yağının ekstraksiyonu için Soxhlet ekstraksiyonunu tercih eden Hernandez vd. (2017), ortalama verim değerini %36,76 olarak, Piva vd. (2018) %36,01 olarak bildirmişlerdir.

Çizelge 4.1 Soxhlet ekstraksiyonuna ait keten tohumu yağı verimi*

Ekstraksiyon öncesi ağırlık (g) / (süre)	75 (6 saat)	75 (6 saat)	75 (8 saat)	75 (8 saat)	75 (8 saat)
Ekstraksiyon sonrası ağırlık (g)	53,22	51,15	49,87	50,93	49,19
Fark (g)	21,78	20,85	25,13	24,07	25,81
Verim Yağ (%g/g)	%29,04	%31,80	%33,51	%32,09	%34,41
Std. Sapma (s)	2,05				
Ortalama ($\bar{x}$)	%32,17				

*: Elde edilmesi hedeflenen yağ miktarı çok olduğundan yalnızca ilk 5 sete ait veriler tablolaştırılmıştır. Diğer setlere ait verilerin sonuç(ortalama) olarak verilen değere katkısı $\pm$ %1,38 aralığındadır.

Hernandez vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada ekstraksiyon süresi 6 saat ve çözücü olarak petrol eteri tercih edildiğinden oldukça yakın sonuç elde edilmiştir. Ancak aynı çalışmada tez kapsamındaki farklı bir keten tohumu çeşidi olan “öğütülmemiş altın keten tohumu” için elde edilen verim %53 olarak bildirilmiştir. Ayrıca ekstraksiyon sıcaklığı tez kapsamındaki ekstraksiyon çalışma sıcaklığından daha düşüktür (40 °C). Bu bilgiler ışığında verimin, tez kapsamında kullanılan keten tohumunun türüne bağlı olduğu değerlendirilebilir.

Piva vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada ise ekstraksiyon çözücüsü olarak n-heksan tercih edilmesine bağlı olarak daha yüksek sıcaklıkta (60-80 °C), 14 saat süreyle Soxhlet ekstraksiyonu yapılmasına rağmen, tez kapsamındaki yapılan ekstraksiyon verimine oldukça yakın bir verim elde edildiği bildirilmiştir. Çözücünün sahip olduğu çözme gücü, buhar basıncı, viskozitesi gibi parametreler düşünüldüğünde, sıcaklığın artmasının çözücü parametreleri üzerine iyileştirici etkisi göstermesi gerektiği düşünülebilir. Ayrıca n-heksanın petrol eterine göre daha yüksek viskoziteye sahip olduğu bilinmektedir. Çözücünün ekstraksiyon anındaki tüm bu özelliklerine rağmen buhar basıncının düşük, kaynama noktasının daha yüksek olduğundan, petrol eterine göre daha iyi bir çözücü özelliği göstermesini sağlayamadığı değerlendirilebilir. Ayrıca ekstraksiyon süresinin 14 saat gibi bir hayli uzun tutulmasına rağmen oldukça yakın sonuçlar elde edilmiş olması,

kullanılan çözücünün doğru belirlenmesinin ve ekstraksiyon süresinin çok fazla uzatılmaması gerektiğinin tespiti sağlamıştır.

Yapılan ekstraksiyon çalışmasında çizelge 4.1’de verilen ekstraksiyon süresinin artırılması ile az da olsa verime bir katkı sağlandığı görülmektedir. Ancak yapılan ön çalışmalarda ilk birkaç saatten sonra verime olan katkının sifon sayısı veya zamana bağlı olmayan bir korelasyonda azaldığı belirlenmiştir. Bunun nedeninin, matriks ortamındaki yağ moleküllerinin konsantrasyonuna da bağlı olarak, partikül gözeneklerine çözücünün difüzyonunun veya yağ molekülünün partikül yüzeyinden çözücü fazına difüzyonunun azalması yada her ikisinin birden olması şeklinde değerlendirilmiştir.

Numune parçacığı üzerinde hedef bileşenin herhangi bir konumunda bulunduğu varsayılan teorik modellemeler göz önüne alındığında böyle bir çıkarımda bulunulması kabul edilebilir düzeydedir.

Buna ek olarak çözücünün sahip olduğu viskozite, difüzyon katsayısı ve yoğunluk gibi fiziksel bazı parametrelerin sıcaklığa bağlı olarak değiştiği göz önüne alındığında ekstraksiyon sıcaklığının kullanılan çözücüye bağlı olarak bir miktar daha artırılabilceği değerlendirilmiştir. Böylece partikül içindeki yağ molekülünün ekstraksiyon verimi bir miktar artırılabilir. Ancak yağların termal kararlılığı çok yüksek olmadığından, aşırı ısı uygulanmasından kaçınılmasında fayda olacaktır.

Keten tohumu yağının trigliserit yapısındaki kimyasal kompozisyonu göz önünde bulundurulduğunda, ekstraksiyon için kullanılacak çözücünün polaritesi bir diğer önemli parametredir. Su, metanol, etanol gibi yüksek polariteye sahip bir çözücü kullanılması verimi düşürmesinin yanı sıra trigliserit yapısının hidrolizine neden olacağı bilindiğinden, apolar yapıda ve hedeflenen bileşenle kimyasal reaksiyona girmeyecek özellikteki petrol eteri gibi hidrokarbon bazlı çözücülerin kullanımının literatür verileri ile uyumlu olması bakımından, doğru bir tercih olduğu değerlendirilmiştir.

Keten tohumu yağının Soxhlet ekstraksiyonu kullanılarak elde edilmesi, genellikle tavsiye edilen bir yöntemdir. Prosedürün doğru şekilde işletilmesi halinde, literatür kapsamında yapılan diğer ekstraksiyon türlerinin birçoğuna göre hem daha yüksek verim hem de herhangi bir yapısal bozunmaya uğramamış saf yağın elde edilebildiği bir yöntem

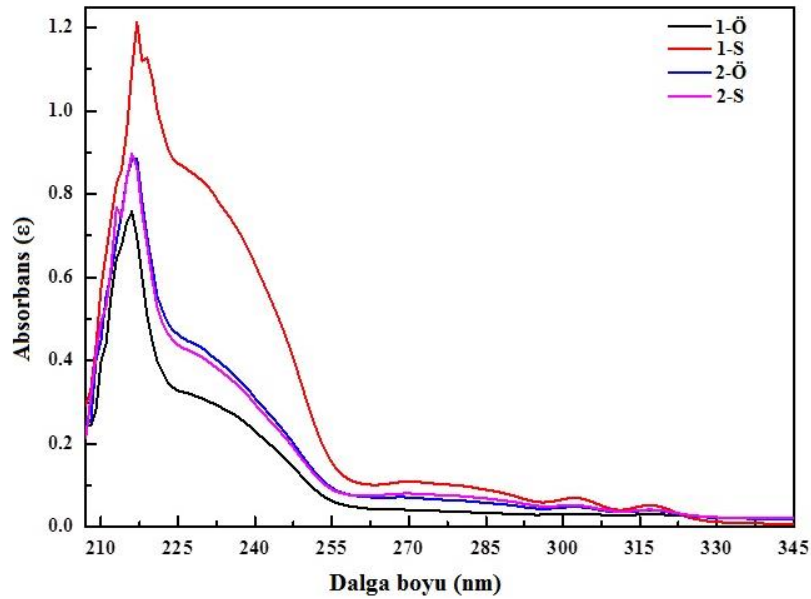
olarak değerlendirilebilir. Verim bakımından literatür verilerinin yanı sıra kimyasal kompozisyonu bakımından, gerçekleştirilen kromatografik ve spektroskopik analizler de bunu destekler niteliktedir.

4.2 UV-VIS, FT-IR Spektrumları ve GC-MS Kromatogramı

4.2.1 UV-VIS spektrumlarının değerlendirilmesi

Ekstraksiyon ve sonrasında çözücünün uzaklaştırılmasıyla elde edilen saf keten tohumu yağının, zamana ve delinme gerilimi ölçümlerine bağlı olarak kimyasal değişimin gözlemlenebilmesi için ayrı ayrı analizleri yapılmıştır.

UV-VIS analizlerinde absorpsiyon ve uyarılma enerjisinin konsantrasyona ve çözücüye olan bağıllığı göz önünde bulundurularak, aynı zamanda ekstraksiyon çözücüsü olan petrol eteri çözücü olarak tercih edilmiş ve 1:1 oranında seyreltme yapılarak spektrumlar alınmıştır. Petrol eteri bileşenlerinde herhangi bir fonksiyonel grup olmayıp doymuş hidrokarbonlardan oluştuğundan, 200-800 nm aralığında çalışılmıştır. Petrol eterine ilaveten doymuş yağ moleküllerine ait hidrokarbon absorpsiyon bantları 200 nm'den daha düşük değerde yer almaktadır (Gomez vd. 2011).



Şekil 4.1 Keten tohumu yağının karşılaştırmalı UV-VIS spektrumları

Spektrumda belirtilen indislemeler delinme gerilimine bağılı olarak yapılmıştır. Elde edilen saf keten tohumuna ait spektrum, ilk delinme gerilimi ölçümünden önce alındığından “1-Ö” olarak gösterilmiştir. Benzer şekilde kısaltmalarda belirtilen rakamla delinme gerilimi ölçüm sırası gösterilirken, ölçüm öncesi (Ö) ve ölçüm sonrası (S) olarak adlandırma yapılmıştır.

Spektrumdaki sinyallerin tam değerlerinin belirlenmesinde cihazın kaynak verileri esas alınarak, dalga boyu ve absorbens değerlerinin gerekli bölümü çizelge 4.2’de tablolastırılmıştır. Böylece maksimum absorbens değerine ait dalga boyunun belirlenmesi çok daha açıklanabilir bir seviyede tutulmuştur.

Çizelge 4.2 Keten tohumu yağının deneysel UV-VIS spektrum verileri

Dalga boyu (nm)	Numune (absorbans)			
	1-Ö	1-S	2-Ö	2-S
212	0,55878	0,74338	0,60873	0,62641
213	0,64442	0,82538	0,68759	0,76862
214	0,67625	0,85783	0,75199	0,74486
215	0,73254	0,9493	0,83937	0,83503
216	0,75790	1,0969	0,88101	0,89628
217	0,69677	1,2135	0,88537	0,86557
218	0,60212	1,1200	0,78476	0,75615
219	0,50708	1,1272	0,69587	0,67453
220	0,44621	1,0775	0,62588	0,59337

Şekil 4.1’de verilen UV spektrumuna genel olarak değerlendirildiğinde beklenen dalga boyu aralığında ve pik yapısında olduğu görülmektedir (Zhang vd. 2011, Spatari vd. 2017).

Bitkisel yağların karakteristik absorpsiyon bandı olarak değerlendirilen $\lambda_{\max}$ değeri 210-220 nm aralığında olup, genellikle moleküldeki etilenik (C=C) ve karbonil (C=O) kromoforlarının, sırasıyla $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini (omuz şeklinde 225 nm civarı) temsil etmektedirler (Spatari vd. 2017).

Deneysel olarak $\lambda_{\max}$ değeri, çizelge 4.2’de de görüldüğü üzere 216-217 nm olarak belirlenmiştir ve literatür verileri ile uyumluluk içindedir.

Benzer şekilde $\lambda_{\max}$ bandının yanında omuz olarak adlandırılan 230 nm civarından başlayıp, yaklaşık 260 nm civarına kadar uzanan geniş absorpsiyon bandı ya da bantları bitkisel yağlardaki konjuge doymamış yapıya dönüşümü ifade ettiği düşünülmektedir.

Özellikle saf haldeki ilk spektrumdan sonraki diğer üç spektrumda 260-320 nm aralığında gözlemlenen absorpsiyon bantlarının, delinme gerilimi ölçümlerinden sonra ortaya çıkmış olması, trigliserit yapısının yüksek elektriksel ve termal enerjiye maruz kalmasına bağlı olarak, moleküler değişime uğraması olarak değerlendirilebilir.

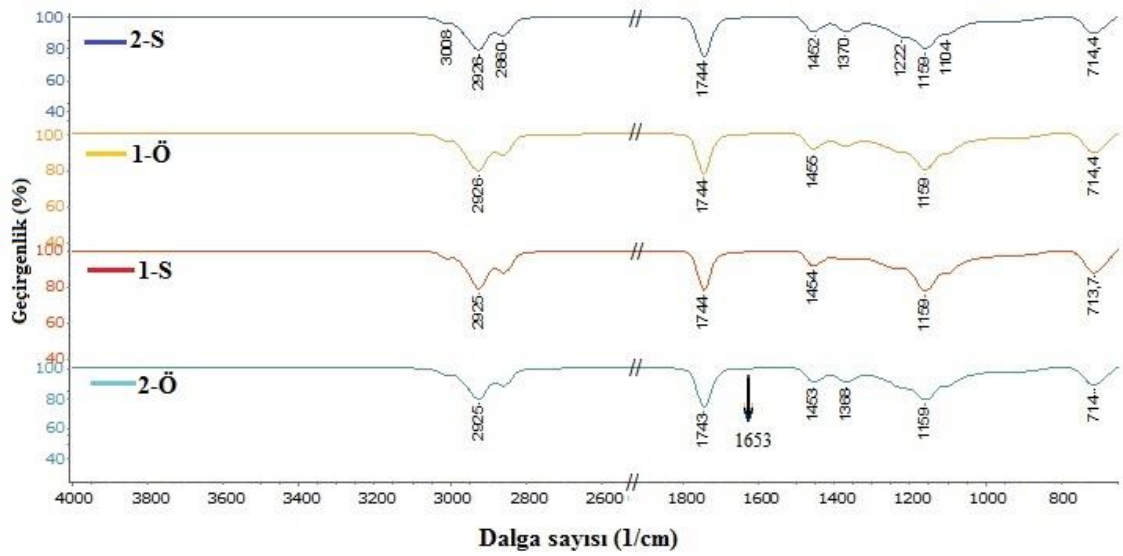
Söz konusu değişim, anlık yüksek enerjiyle birlikte yağ içerisinde çözünmüş olarak bulunduğu düşünülen atmosfer oksijeni veya bir miktar nemden kaynaklı okside olması ve/veya ikili bağların konjuge hale dönüşmesi olarak değerlendirilebilir.

Oluştugu düşünülen yeni yapılar, mevcut bileşen yağ asitlerinin izomerleri olduğundan herhangi net bir yapısal bozunma gözlemlenmiş veya ölçümlenmiş değildir. Söz konusu dönüşüm örneğin α -linolenik asitin, α -eleostearik asite (270 nm) dönüşmesi, linoleik asitin konjuge izomeri olan rumenik asite (232 nm) dönüşümü gibi değerlendirilebilir (Nzali vd. 2012). Ancak bu dönüşüm miktarları 260-320 nm aralığındaki absorpsiyon şiddetlerinden de anlaşıldığı üzere oldukça düşük konsantrasyonlardadır.

Öte yandan çizelge 4.2’de verilen numune 1-S verilerinden de anlaşıldığı üzere trigliserit yapısının, delinme gerilimi ölçümü esnasında aldığı enerjiyle absorbanı artıracak bir değişime uğradığı açıktır. Bu değişikliğin tam olarak belirlenebilmesi için çok daha detaylı analizlere ihtiyaç vardır. Sadece UV-VIS spektrumu üzerinden kesin olarak molekül yapısı belirlenemeyeceği gibi moleküldeki olası değişiklikler de net olarak belirlenememektedir. Ancak bir yaklaşım yapabilmek için teorik olarak olası mekanizmalar yukarıda açıklanmıştır.

4.2.2 FT-IR spektrumunun değerlendirilmesi

Keten tohumu yağına ait numunelerin FT-IR analizleri, yüksek hassasiyet ve tekrarlanabilirlik ile karakterize edilen bir teknik olan ATR ekipmanı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. UV-VIS spektrum analizinde olduğu gibi delinme gerilimi ölçümü öncesi (Ö) ve sonrası (S) şeklinde ölçüm sıra numarası ile adlandırma yapılmıştır. Taramalar sonucunda elde edilen titreşim pikleri, karşılaştırmalı spektrumlar olarak düzenlenerek şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 Keten tohumunu yağına ait karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

Spektrumlardan da görüldüğü üzere hemen hemen birebir örtüşen pikler elde edilmiştir. 1800-2600 cm^{-1} aralığında beklenildiği üzere hiçbir sinyal gözlemlenmeyen kısım dışarıda bırakılarak, spektrumların dalga sayısı eksenini birleştirilmiştir. Pik şiddetleri gözetilerek yapılan oranlamayla birlikte yalnızca gerekli olduğu değerlendirilen piklere ait dalga sayıları işaretlenmiştir. Detaylı incelemeyle belirlenen 1653 cm^{-1} sinyali, oldukça düşük şiddette bant şeklindedir. Söz konusu bu piklere ait detaylı veriler, literatürdeki çalışmalarla uyum içindedir ve genel değerlendirme çizelge 4.3’te özetlenmiştir (Berg vd. 2004, Christy ve Egeberg 2006, Sim ve Ting 2012).

Spektrumun değerlendirilmesinde, bitkisel yağların çok yüksek oranda trigliseritlerden oluştuğu göz önüne alındığında, keten tohumu yağına ait genel karakteristik pikler beklenildiği gibi gözlemlenmiştir.

Karakteristik olarak; 2900-3000 cm^{-1} aralığında hidrokarbon yapısındaki $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ hibritleşmeye sahip karbonların gerilme titreşim pikleri, 1744 cm^{-1} değerinde ester karboniline ait C=O bağı gerilme titreşim pikleri, 1653 cm^{-1} değerinde zayıf sinyal vermesinden ve ölçeklendirmeden kaynaklı olarak çok belirgin olmayan *cis*- C=C gerilme titreşim pikleri, 1150 cm^{-1} değerinde de ester yapısındaki C-O gerilme pikleri tam olarak gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.3 Keten tohumu yağına ait FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm^{-1})	Fonksiyonel grup ve titreşim şekli	Yoğunluk
3008	=CH gerilmesi (simetrik)	Çok zayıf
2926-2925	CH(-CH ₂ -) ve CH(-CH ₃) gerilme (asimetrik)	Güçlü
2860	CH(-CH ₂ -) gerilme (simetrik)	Orta
1744-1743	C=O (Trigliserit ester karbonili) gerilmesi	Güçlü
1653	C=C gerilmesi, <i>cis</i> RHC=CHR gerilmesi	Çok zayıf
1455-1452	-CH(-CH ₂ -, -CH ₃) eğilmesi	Orta
1370-1368	-CH (-CH ₃) simetrik eğilme, -CH ₂ - eğilme	Orta-zayıf
1222-1159-1104	C-O gerilmesi, -CH ₂ - gerilmesi, eğilmesi	Güçlü-orta
714-713	Düzlem dışı C-H eğilmesi	Orta

Yukarıdaki veriler ışığında, keten tohumu yağına herhangi kimyasal bir işlem yapılmamasına rağmen, olası serbest yağ asitlerine bağlı olarak 3400 cm^{-1} civarında karboksilik asit grubuna ait O-H sinyaline rastlanmamıştır. Bu durum keten tohumu yağının çok yüksek oranda trigliserit yapısındaki yağ asitlerinden oluştuğunu desteklemektedir.

FT-IR spektrumlarında 970 cm^{-1} civarında bulunan düşük şiddetteki piklerin yağ asitlerinin *trans*- C=C yapısını işaret ettiği bilinmektedir (Morillo 2020). Ancak belirtildiği gibi oldukça düşük konsantrasyonlarda olduğundan pik şiddeti neredeyse ayırt edilemeyecek seviyededir. Bu durum yağ asitlerinin olası izomer yapılarına dönüşümü göstermesi açısından değerlendirilebilir ancak FT-IR spektrumlarında dönüşüme dair fark oluşturabilecek düzeyde bir bilgi edinilememiştir.

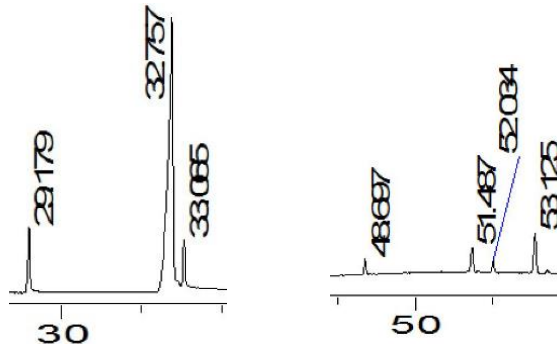
4.2.3 GC-MS kromatogramının değerlendirilmesi

Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen saf keten tohumu yağının cihaza doğrudan verilmesiyle gerçekleştirilen GC-MS analizi sonucunda, dedektörün tespit ettiği piklerin bilgisayar tarafından kaydedilmesiyle elde edilen kromatogramda, tüm yağ asitleri ve antioksidan özellikteki bileşenler kalitatif olarak belirlenmiştir.

Saf halde trigliserit yapısındaki yağ asitlerine ait sinyallerin oldukça yakın tR (retention time) değerlerinde çıktığı bilinmektedir. Beklenildiği gibi sürüklenmelerden ve kuyruklanmalardan kaynaklı olarak, yağ asitlerinin bazıları pikten ziyade bant şeklinde gözlemlenmiştir (Şekil 4.3-sol).

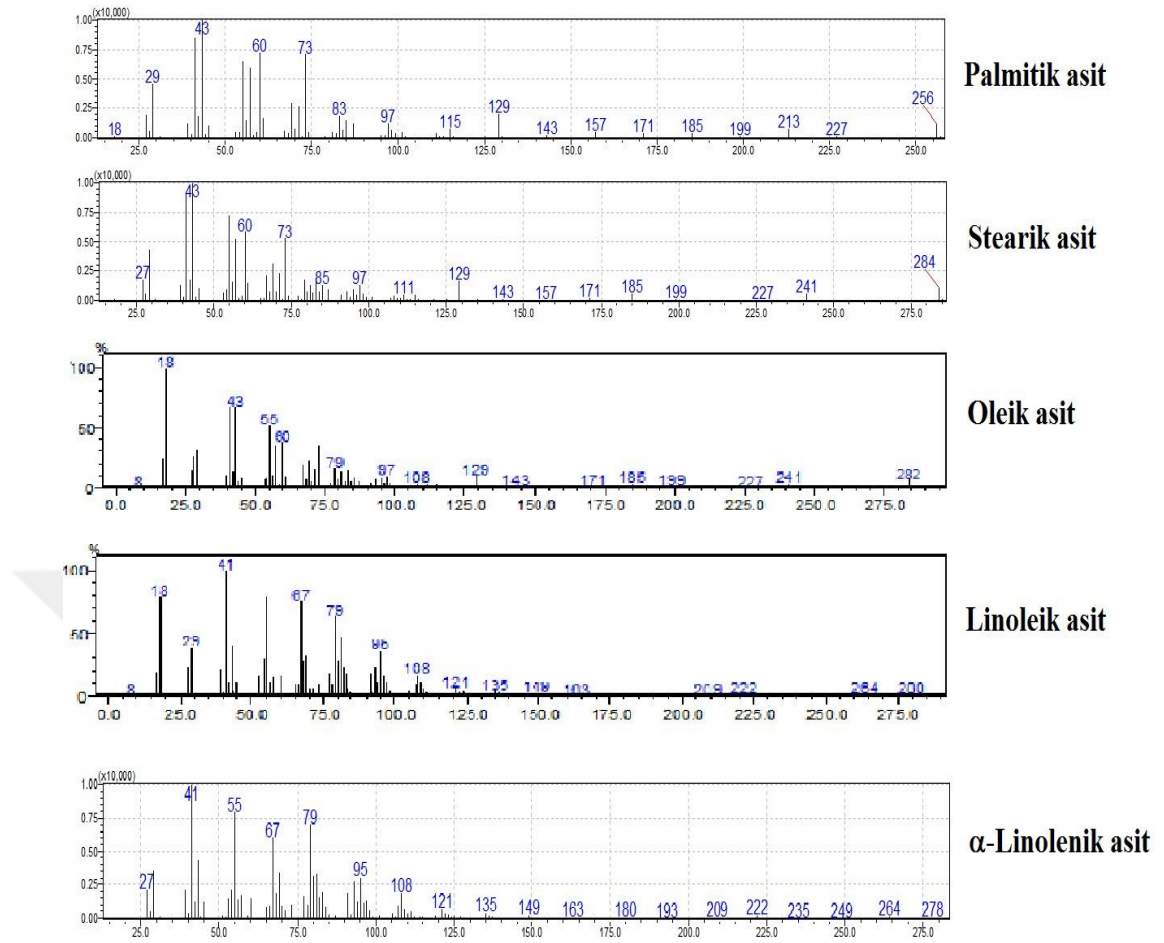
Özellikle yüksek oranda bulunan linoleik ve α -linolenik asitin bir arada omuz şeklinde sinyal vermesine (tR=32.757), oleik asitin sürüklenerek stearik asitle birlikte çıkmasına (tR=33.065) rağmen mol kütlesi daha düşük olan palmitik asitin (tR=29.179) diğer yağ asitlerinden ayrılarak tek başına çıktığı belirlenmiştir.

Ayrıca zayıf polaritedeki kolonda helyum akışı altında yapılan bu analizde, tR=48-53 dakika aralığındaki 4 sinyalin, keten tohumu yağı içindeki antioksidan özellik gösteren karakteristik moleküllere ait olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.3-sağ).



Şekil 4.3 GC-MS kromatogramındaki yağ asitleri ve antioksidan bileşen sinyalleri

Analiz sonucunda elde edilen tüm sinyaller elektronik kütüphanelerdeki veri tabanları önerisince, tR değerleri dikkate alınarak değerlendirilmiştir ve kütle spektrumları şekil 4.4'te sunulmuştur.



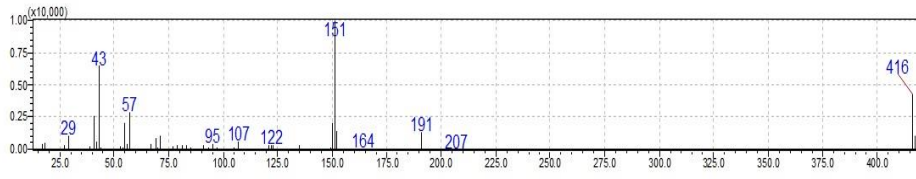
Şekil 4.4 Keten tohumu yağındaki yağ asitlerinin kütle spektrumları

Keten tohumu yağı içerisindeki yağ asitlerine ait sinyallerden yola çıkarak toplam alan hesaplandığında, yağın yaklaşık %42'lik kısmının sadece yağ asitlerinden oluştuğu belirlenmiştir.

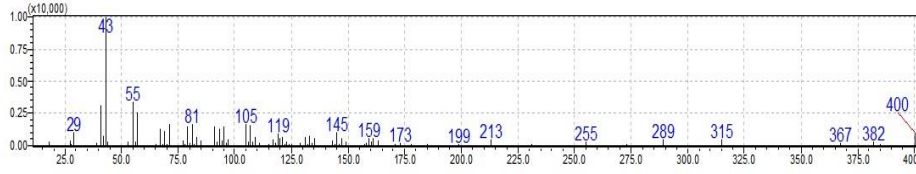
Gliserin, düşük orandaki diğer yağ asidi bileşenleri ve bazı aldehit ya da keton bazlı ürünler yaklaşık %30 olarak tespit edilmiştir.

Öte yandan yağın kompozisyonunda, antioksidan özellikteki tokoferol ve sterol türevleri diğer bileşenlerin %6,3 oranında bulunduğu belirlenmiştir.

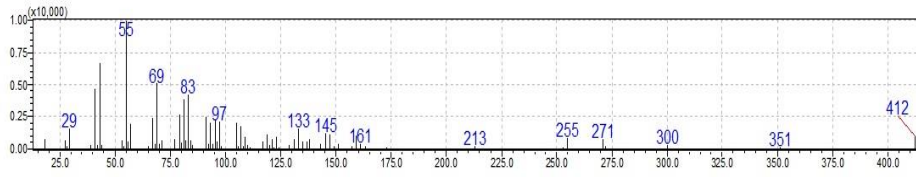
GC-MS analizi sonucunda gözlemlenen antioksidan özellikteki bu moleküllerin kütle spektrumları şekil 4.5'te sunulmuştur.



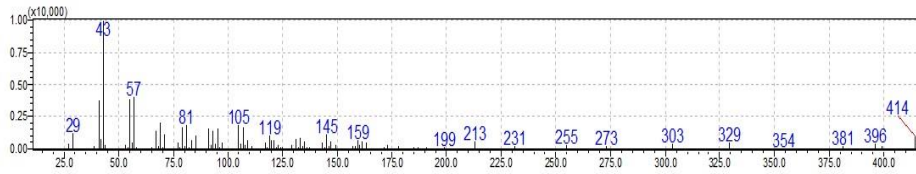
**γ -Tokoferol
(E Vitamini)**



Kampesterol



Stigmasterol



β -Sitosterol

Şekil 4.5 Keten tohumu yağındaki antioksidan bileşenlerin kütle spektrumları

Elde edilen bulgular ışığında, doğal antioksidanlar içerdiği belirlenen keten tohumu yağının, temel yağ asidi bileşeninin yüksek orandaki α -linolenik asit olduğu belirlenmiştir. Öte yandan içeriğindeki doğal antioksidan özelliğindeki E vitamini ve steroller, yağın bozunmasına karşı doğal ajanlardır (Yoshida ve Etsuo 2003). Yağda çözünebilen bu antioksidanların, miktarları çok düşük olmasına karşın üstlendikleri görevin büyüklüğüyle yağın kendisi için oldukça değerlidir.

Sonuç olarak GC-MS kromatografisi ile belirlenen yağ asidi kompozisyonu, literatür verileri ile desteklenmektedir. Benzer şekilde trigliserit kompozisyonunun da literatür verilerine benzer olacağı yönünde değerlendirme yapılarak teorik hesaplamalarda çalışılacak olan trigliserit molekülleri belirlenmiştir.

GC-MS analizinde yüksek oranda bulunduğu belirlenen α -linolenik asit, beklenildiği gibi trigliserit yapılarında da oldukça yüksektir. Literatür taramasıyla elde edilen söz konusu trigliserit molekülleri daha önce bölüm 2.2'deki çizelge 2.4'te verilmiştir.

Deneysel olarak gerçekleştirilen yağ asidi kompozisyonu belirlemesine de bağlı olarak daha yüksek orandaki yağ asitleri, α -linolenik asit (Ln), linoleik asit (L), oleik asit (O) olmak üzere, keten tohumu yağını temsil eden temel trigliserit molekülleri Ln-Ln-Ln, Ln-Ln-L, Ln-Ln-O, Ln-L-Ln, Ln-O-Ln, Ln-L-L, Ln-O-O şeklindedir. Bu trigliserit moleküllerinin açık yapıları EK-1’de verilmiştir.

4.3 Teorik Araştırma Verilerinin Toplanması ve Değerlendirilmesi

4.3.1 Hesaplama ve değerlendirme sistematığı

Keten tohumu yağına ait literatür verilerindeki trigliserit kompozisyonları ve deneysel olarak elde edilen GC-MS yağ asidi kompozisyonu esas alınarak yapılan değerlendirme ile belirlenen 7 trigliserit molekülü, 6-311+G(d,p) temel küme seti seviyesinde çalışılmıştır. Başlangıçta deneysel verilere yaklaşım yapabilmek adına HF ve DFT fonksiyon düzeyinde (DFT B3LYP fonksiyoneli düzeyinde) gerçekleştirilen ön çalışmalarda, DFT’nin HF’ye göre daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Buna bağlı olarak DFT fonksiyonu B3LYP ve B3PW91 fonksiyonelleri kullanılarak 6-311+G(d,p) seviyesinde çalışmalara devam edilmiştir.

Optimizasyonu yapılan molekül için tekrar bir enerji hesaplamasına gerek olmadığından, çıktı dosyasındaki elde edilmesi hedeflenen enerji verileri kullanılmıştır.

Keten tohumu yağındaki trigliseritleri, en yüksek oranda temsil eden trilinolenin molekülünün UV-VIS analizinde TD-DFT fonksiyonu, B3LYP ve B3PW91 fonksiyonelleri kullanılmış, aynı temel küme seti seviyesinde çözücü ortamında ve gaz fazında hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen tüm veriler elektriksel özellikleri bakımından deneysel verilerle karşılaştırılmak üzere tablolar halinde sunulmuştur.

4.3.2 Optimizasyon hesaplamaları

Doğru hesaplamaların yapılabilmesi için öncelikle molekül optimizasyonlarının yapılmasının gerekliliğine bağlı olarak, başlangıç geometrisine bir yaklaşım sağlayabilmek gerekmektedir. Bunun için GaussView 5.0 programı kullanılarak

moleküller, temel molekül yapısı bilgileri (bağ uzunluğu, geometrik izomeri bilgisi gözetilerek) kullanılarak çizilmiş ve yarı deneysel metotlardan olan PM6 seviyesinde, Gaussian-09 (2016) programı ile optimizasyonu tercih edilmiştir.

Bu çalışmalardan elde edilen en düşük enerjiyi sağlayan optimize edilmiş molekülün geometrisi, bir sonraki kuantum mekaniksel hesaplamalarda başlangıç geometrisi olarak sisteme tanımlanmıştır.

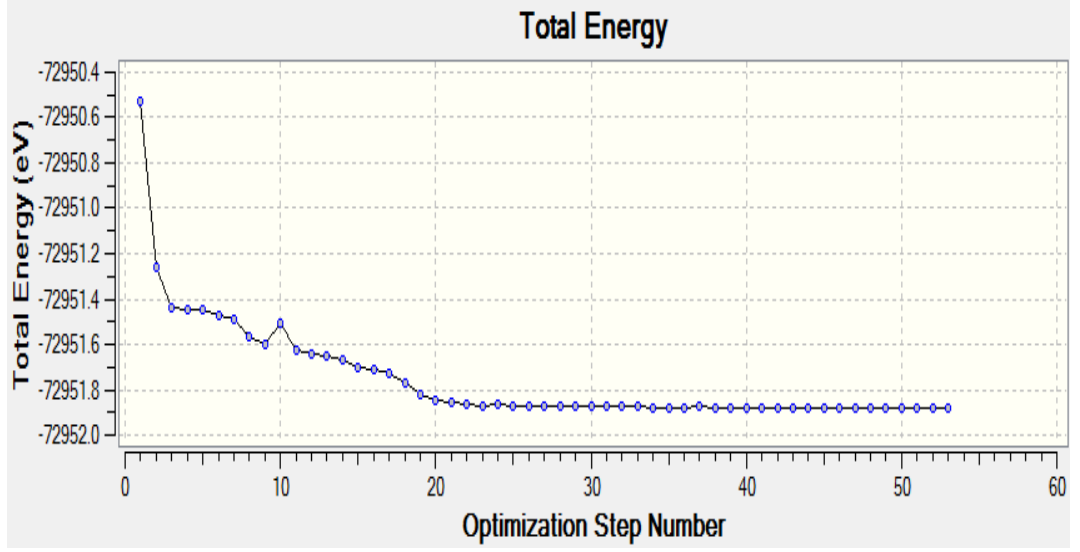
Kuantum mekaniksel hesaplamalarda başlangıç optimizasyonu iyileştirmeleri yapılmış olmasına rağmen, hesaplamalar sırasında geniş ölçekli bir temel set kullanımı, çalışılan moleküllerin 155 ve üzerinde atom içeriyor olması optimizasyon sürecini oldukça uzatmaktadır.

Yarı deneysel metotla yapılan yaklaşıma rağmen örneğin Ln-Ln-O molekülünün DFT B3PW91 6-311+G(d,p) seviyesindeki optimizasyonu 53 adımda tamamlanmıştır (Şekil 4.6). Aynı metotla başlangıç yaklaşımı için herhangi bir hesaplama yapılmadan Ln-L-L molekülü için gerçekleştirilen optimizasyon ise 146 adımda tamamlanmıştır (Şekil 4.7).

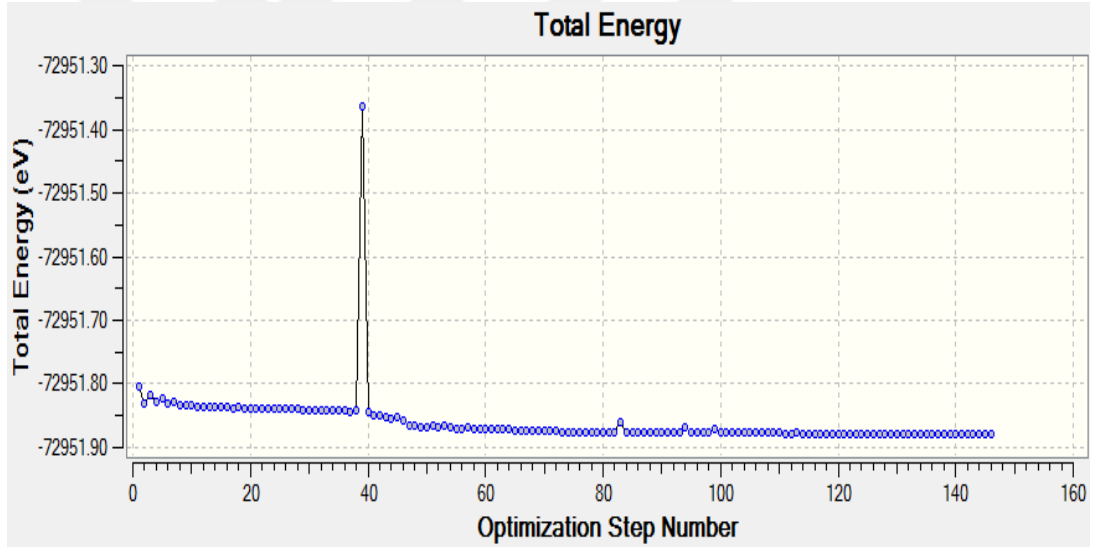
Yapılan hesaplamaların süresini etkileyen bir diğer önemli parametre, optimizasyonun tamamlanması için tahmin edilen ve hesaplanan enerji arasındaki farkın 10^{-10} seviyesinde oluncaya kadar optimizasyona devam edilmiş olmasıdır. Uzun sürmesine rağmen devam edilmesinin nedeni gerçeğe olabildiğince yakınsama sağlayabilmektir.

Sonuç olarak 53 adımda optimizasyonu gerçekleştirilen molekülün optimizasyonundaki enerji farkı 10^{-9} seviyesine ulaştığında ve 146 adımda optimize edilebilen molekülün optimizasyonundaki enerji farkı 10^{-10} seviyesine ulaştığı adımda, moleküllerin en düşük enerjili olduğu seviyeye ulaşılarak, optimizasyon normal olarak kendiliğinden sonlanmıştır.

Bu iki molekül maksimum ve minimum adımda optimizasyonun sağlandığı moleküllerdir. Diğer moleküllere ait B3PW91 ve B3LYP fonksiyonel düzeyinde yapılan hesaplamalar, benzer şekilde bu iki sınır adım sayısı aralığında yer alarak optimizasyonları tamamlanmıştır.



Şekil 4.6 Ln-Ln-O molekülünün optimizasyonu



Şekil 4.7 Ln-L-L molekülünün optimizasyonu

Çalışılan trigliserit moleküllerinin optimize edilmiş geometrisinin genel görünümünü temsilen Ln-Ln-Ln molekülü şekil 4.8’de +Z eksen perspektifinde verilmiştir. Diğer moleküllerde de hemen hemen aynı geometrik yapıya dönüşerek optimizasyonları tamamlanmıştır. Ancak diğer moleküllerdeki görsel anlamda tek ve en önemli fark, gliserine bağlı olan uzun yağ asidi zincirlerindeki doymamışlık derecelerine bağlı olarak uygun geometrik yapıda optimizasyonlarının tamamlanmasıdır. Ln-Ln-Ln molekülü hariç teorik olarak çalışılan tüm moleküllerin optimize edilmiş yapıları EK-1’de sunulmuştur.

Gerçekleştirilen kuantum mekaniksel optimizasyon hesaplamaları sonucunda elde edilen en kararlı molekül yapısı için programın algoritması gereği; toplam molekül enerjisi, orbital enerji değerleri, dipol momentleri, bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açılar son kez tekrar hesaplanmaktadır. Çalışma konusu kapsamındaki ilgili veriler değerlendirilmek üzere toplanarak ilgili bölümlerde tablolarla özetlenmiştir.



Şekil 4.8 Ln-Ln-Ln molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı

4.3.3 Moleküllerin enerji profillerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi

Optimizasyonla birlikte hesaplanan orbital enerjilerinden en önemli olanları en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO-Highest Occupied Molecular Orbital) ve en düşük enerjili boş molekül orbitalidir (LUMO-Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Bunun yanında moleküllerin dipol momentleri debye (D) birimi üzerinden, toplam enerji a.u.

birimi (1a.u. = 1 Hartree = 27,211 eV) üzerinden edinilmiştir. Tez kapsamında yapılan hesaplamalardaki enerji sonuçları eV birimi üzerinden değerlendirilmiştir.

Toplam enerji ve dipol momentin değerlendirilmesi: DFT fonksiyonunun 6-311+G(d,p) düzeyinde yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen her bir molekülün toplam enerjisi ve dipol momentleri çizelge 4.4'te sunulmuştur.

Molekülün sahip olduğu enerjinin anlaşılabilmesi için bir ölçüt olan toplam enerji, delinme gerilimi ölçümlerinde belirleyici değildir. Ancak dolaylı olarak dipol momentin delinme gerilimine etki eden en önemli faktörlerden biri olan dielektrik sabiti ile sıkı bir ilişkisi olduğu bilinmektedir (Segatin vd. 2020).

Öte yandan, keten tohumu yağı içeriğini oksidasyona karşı korumakla görevli olan antioksidan bileşenlerin, yağın polaritesine bağlı olarak yağ ortamındaki hareketini kolaylaştırdığı ve böylece daha etkin koruma sağladığı da bilinmektedir (Mohanar vd. 2018). Bu bağlamda keten tohumu yağını oluşturan trigliserit moleküllerinin dipol momentlerinin belirlenmesi delinme gerilimi açısından değerli bir parametredir.

Literatürde bulunan çoğu molekülün dipol momenti ile dielektrik sabiti arasındaki ilişki, günümüzde henüz kesin olarak aydınlatılamamıştır. Bazı molekül grupları için birtakım sınıflandırmalar yapılabiliyor olmasına rağmen bu sınıflandırmalar yalnızca yaklaşımdan ibarettir ve sınıflandırma kapsamındaki birkaç molekülden öteye geçilemediği bilinmektedir.

Dipol momentin teorik olarak hesaplanmasında, çok daha kapsamlı deneysel araştırmaların sonuçlarına bağlı olarak geliştirilmesi beklenen algoritmalar (Atom In Molecule-AIM haricinde) olduğu bilinmektedir. Tez kapsamında çalışılan standart DFT fonksiyonunda atomlar ve/veya bağlar tam olarak tanımlı olmayıp sadece bir yaklaşımla hesaplama yapılmaktadır. Buna bağlı olarak belirli bir düzeye kadar doğru hesaplamalar, yakınsamalar yapılabilirken, öte yandan özellikle çok büyük moleküller için sapmalara neden olabileceği de görülmektedir. Daha küçük bir moleküle ait hesaplama yapılıyor olsa bile çoğu zaman gerçek değerden bir miktar yüksek sonuçlar edinildiği bilinmektedir: Snyder (1974), Clayton vd. (1974), Chrissanthopoulos ve Maroulis (2001),

Nowak ve Wysocki (2008), Paul vd. (2012) ve daha birçok araştırmacı tarafından tarihten bağımsız olarak durum aynıdır.

Çizelge 4.4 Trigliseritlerin toplam enerji ve dipol moment hesaplamaları

Trigliserit Molekülü	Toplam Enerji (eV)		Dipol Moment (D)	
	B3LYP	B3PW91	B3LYP	B3PW91
Ln-Ln-Ln	-72912,742	-72884,255	4,3580	4,4996
Ln-O-Ln	-72978,272	-71951,373	4,3585	4,4861
Ln-L-Ln	-72946,189	-72917,802	2,7190	2,7555
Ln-Ln-O	-72979,276	-72951,333	4,3577	4,4078
Ln-Ln-L	-72946,194	-72917,678	2,7146	2,7416
Ln-O-O	-73046,499	-73018,334	4,3585	4,3873
Ln-L-L	-72979,642	-72924,122	3,2406	2,7579

Keten tohumu yağının, farklı moleküllerin biraraya gelmesiyle oluşan bir karışım olduğu da göz önüne alındığında, dipol momentin deneysel olarak ölçülmesinin gerekliliği düşünülmelidir.

Bu bağlamda Caldwell ve Payne (1941) tarafından yapılan çalışmada bitkisel yağların dielektrik sabitlerinin yanı sıra dipol momentinin de belirlenmesini kapsayan analizler yapılmıştır. Farklı keten tohumu yağlarına ait dipol moment ölçümünde 2,1-4,8 gibi geniş bir aralıkta ölçülmesine rağmen dielektrik sabitinin 3.2 civarında olduğu ve oldukça küçük değişimler gösterdiği belirlenmiştir.

Benzer şekilde Segatin vd. (2020) tarafından yapılan çalışmada ise kullanılan bitkisel yağların dipol momentleri 2,6 civarında iken dielektrik sabitleri 3.1-3.2 aralığında olduğu bildirilmiştir. Ayrıca ısıtılma işlemi uygulanmasıyla meydana gelen değişimler üzerinden yapılan detaylı incelemeler sonucunda, makroskobik bir parametre olan dielektrik sabiti ile mikroskobik parametrelerden olan polarizasyon ve dipol moment arasında $R^2 = 0,971$ oranındaki korelasyona dikkat çekilmiştir.

Isıl işlemlerin, yağ bileşiminin bozunmasına yol açması göz önüne alındığında negatif etki gibi değerlendirilmesine rağmen, hem Segatin vd. (2020) hem de Tasic ve Klofutar (1999) tarafından rapor edildiğine göre, bitkisel yağın dielektrik sabitini azaltmaktadır. Bu durum, yağların elektriksel izolasyon amacıyla trafolarda kullanımında pozitif bir katkı sağlayabileceği şeklinde değerlendirilebilir.

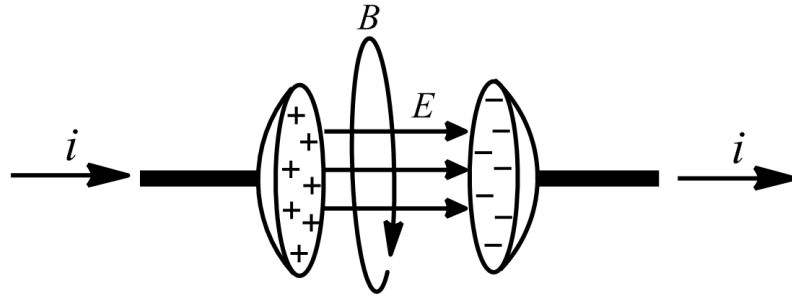
Yüksek oranda trigliseritlerden oluşan keten tohumu yağı moleküler düzeyde incelendiğinde, polariteyi belirleyen ve dipol momentin oluşumuna katkı sunan atomların, ester bağı ile bağlı oksijen ve karbonil grubunu oluşturan karbon ve oksijen atomları olduğu görülür. Karboksil grubu moleküldeki polar kısmı ve uzun hidrokarbon zinciri moleküldeki apolar kısmı temsil eder.

Dipol momentin oluşumuna yüksek oranda katkı sunan karboksil grubu, sahip olduğu kimyasal çevreye bağlı olarak molekülün dipol momentini belirlemektedir. Öte yandan yağ asitlerinin uzun hidrokarbon zincirleri içermesinden kaynaklı olarak, molekülün genel polaritesi değerlendirildiğinde apolar karakter sergilediği değerlendirilmektedir.

Sonuç olarak dielektrik sabitinden bağımsız bir şekilde dipol moment veya polarizasyon düzeyinde genel bir değerlendirme yapıldığında, ısı işlem sırasında veya elektrik alan içinde fark etmeksizin, yağ oluşturulan moleküllerin kinetik ve/veya potansiyel enerjilerinde bir artış meydana gelmektedir. Buna bağlı olarak ortamdaki hareketliliğin artmasına da yol açacağından herhangi bir şekilde elektron alan bir molekülün, aldığı elektronun ortama dağılımını daha kolay sağlayabileceği değerlendirilmiştir.

Delinme gerilimi ölçümleri sırasında yüklü elektrotlar arasındaki potansiyelin artmasıyla, ölçüm haznesinde dolu olan keten tohumu yağında kaotik seviyede hareketlilikler görülmüştür. Çıplak gözle gözlemlenebilen bu hareketliliğin, moleküler düzeyde çok yüksek seviyelerde gerçekleşmekte olduğu düşünülmektedir.

Bu durum yüklü levhalar arasına konulan yağ molekülleri gibi tasvir edilebilir (Şekil 4.9). Delinme gerilimi ölçümlerindeki bu hareketlilik, yağın polarizasyonundaki artıştan kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak elektrotlar arasında oluşan manyetik alan doğrultusunda hareket ettikleri değerlendirilmiştir.



Şekil 4.9 Delinme gerilimi ölçümünde keten tohumu yağının temsili davranışı

HOMO-LUMO enerji değerleri ve değerlendirilmesi: Optimizasyonun tamamlanmasıyla hesaplanan değerlerden bir diğeri orbital düzeyindeki enerji hesaplamalarıdır. Orbital enerjileri arasında en değerli olduğu düşünülen orbitaller, HOMO ve LUMO orbitalleridir. Bu orbitaller, molekülün reaksiyona girme yeteneğinin bir ölçüsü olarak değerlendirildiği için molekül hakkında oldukça değerli bilgiler içermektedir.

Öte yandan çalışma hedeflerine de bağlı olarak, molekülün elektron alışverişinde HOMO +1, LUMO +1 gibi diğ er orbitallerde bir dereceye kadar önem arz etmektedir. Örneğin HOMO ve LUMO orbital enerjileri arasındaki enerji değ eri farkı (E_{GAP}), moleküldeki elektronik geçişlerin belirlenmesinde kilit rolü üstlenmektedir.

Temel orbital değ erleri olarak değ erlendirmeye alınan HOMO ve LUMO enerji orbitalleri kullanılarak, IP (İyonlaşma Potansiyeli-Ionization Potential) ve EA (Elektron Affinitesi-Electron Affinity) gibi enerji değ erleri hesaplanabilmektedir. Molekülün elektronik özelliklerini daha iyi tanımlayabilmek için gerçekleştirilen bu hesaplamalarla, molekülde meydana gelebilecek değ iş iklikler daha doğru bir şekilde açıklanabilmektedir.

Bir moleküle ait temel enerji parametrelerinin teorik olarak hesaplanmasında, molekülün hem nötral hem katyonik hem de anyonik yapısına ait olan enerji değ erlerinin belirlenmiş olması gerekmektedir (Pearson 1988). Bununla birlikte, hedeflenen enerji değ erlerinin yalnızca IP ve EA olmasına bağlı olarak, teorik hesaplamalarda alternatif bir yaklaşım sunan Koopman teoreminden (yaklaşımından) yararlanılmaktadır (Shankar vd. 2009, Yu vd. 2017).

Koopman teoremine göre, HOMO, molekülün bir elektron verme yeteneğini temsil ederken, LUMO, molekülün bir elektron alma yeteneğini temsil etmektedir. Buna bağlı olarak HOMO enerji değerinin molekül yüzey potansiyelindeki elektron yoğunluğuna katkısı ne kadar yüksek olursa, molekülden elektronun iyonlaşma olasılığı da o derece artmaktadır. Benzer şekilde molekülün elektron alması durumunda, molekül yüzeyindeki elektron yoğunluğu LUMO aracılığıyla ne kadar homojen dağılımı sağlanarak düşürülebilirse, molekülün elektron alması o derece artmaktadır.

Teorem kapsamında IP ve EA enerji değerlerinin hesaplanması doğrudan HOMO ve LUMO enerji değerleri ile ilişkilendirilmiştir. Molekülün iyonlaşma potansiyelini ifade eden $IP = -E_{HOMO}$ iken, elektron ilgisini ifade eden $EA = -E_{LUMO}$ olarak hesaplanmaktadır.

Daha önce yapılan teorik çalışmalar kapsamında, Koopman teoreminin geçerliliği hesapsal yöntemler kullanılarak değerlendirilmiştir. Söz konusu çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, bu teoreme bağlı olarak IP ve EA hesaplamaları farklı fonksiyon düzeyleri için çalışılmıştır (Shankar vd. 2009).

Tez kapsamında çalışılan DFT seviyesindeki hesaplamaların, moleküler tanımları daha iyi yapabiliyor olması, literatürde yer alan çalışmalarda da DFT hesaplama sonuçlarına Koopman teoreminin uygulanarak kullanılıyor olması ve literatür değerleriyle bir karşılaştırma yapabilmek için DFT/6-311+G(d,p) seviyesindeki B3LYP ve B3PW91 hibrit fonksiyonlarının çalışılmasının uygun olduğu değerlendirilmiştir (Ruuska vd. 2008, Smalo vd. 2010, Li vd. 2017, Wang vd. 2018, Liang vd. 2019, Wang vd. 2020, Duzkaya vd. 2020, Siddiqui 2020).

Hesaplamalar sonucunda elde edilen veriler çizelge 4.5'te özetlenmiştir. Bu verilerin, delinme geriliminin yorumlanmasında önemli rol oynadığı bilinmektedir.

Genel olarak bakıldığında B3LYP fonksiyonu düzeyindeki hesaplamalarda, IP değerlerinin 6,60-6,61 eV, EA değerlerinin 0,37-0,38 eV, HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkını temsil eden E_{GAP} değerlerinin 6,20-6,23 eV aralığında olduğu görülmektedir. Benzer şekilde B3PW91 fonksiyon düzeyindeki hesaplamalarda ise sırasıyla 6,62-6,63 eV, 0,33-0,36 eV, 6,26-6,29 eV aralıklarındaki dağılım göze çarpmaktadır.

Çizelge 4.5 Trigliseritlerin elektronik enerji değerleri tablosu

Trigliserit	DFT Fonksiyonu	Elektronik enerji değerleri (eV)				
		HOMO	LUMO	E _{GAP}	IP	EA
Ln-Ln-Ln	B3LYP	-6,599	-0,380	6,219	6,599	0,380
	B3PW91	-6,625	-0,338	6,287	6,625	0,338
Ln-O-Ln	B3LYP	-6,598	-0,375	6,224	6,598	0,375
	B3PW91	-6,624	-0,334	6,289	6,624	0,334
Ln-L-Ln	B3LYP	-6,598	-0,376	6,222	6,598	0,376
	B3PW91	-6,617	-0,345	6,272	6,617	0,345
Ln-Ln-O	B3LYP	-6,599	-0,375	6,224	6,599	0,375
	B3PW91	-6,624	-0,337	6,287	6,624	0,337
Ln-Ln-L	B3LYP	-6,600	-0,375	6,206	6,600	0,375
	B3PW91	-6,626	-0,358	6,268	6,626	0,358
Ln-O-O	B3LYP	-6,614	-0,374	6,240	6,614	0,374
	B3PW91	-6,627	-0,336	6,291	6,627	0,336
Ln-L-L	B3LYP	-6,612	-0,373	6,239	6,612	0,373
	B3PW91	-6,622	-0,330	6,292	6,622	0,330

Değerlerin hesaplanmasında kullanılan hibrit fonksiyonları arasındaki tek farkın korelasyon fonksiyonelleri olduğu bilinmektedir. Kullanılan korelasyona bağlı olarak B3PW91 fonksiyonu ile yapılan hesaplamalarda, B3LYP fonksiyonu ile yapılan hesaplamalara göre IP ve EA değerlerinin daha düşük, E_{GAP} değerinin daha yüksek çıktığı belirtilebilir. Gaz fazında yapılan enerji hesaplamalarında elde edilen bu değerler, literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

Tez kapsamında yapılan hesaplama sonucu elde edilen verilerin, B3LYP/6-31+G* seviyesinde yapılan gaz fazındaki (Li vd. 2017, Wang vd. 2020) çalışma verilerinden örneğin Ln-Ln-Ln için IP: 7,3 eV, EA: -0,18 eV bir miktar farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Oldukça düşük düzeyde olan bu farklılığın IP ve EA değerlerinin

hesaplanma şeklinden kaynaklanmakla birlikte hesaplamada kullanılan temel küme setinin de etkisine bağlı olduğu değerlendirilmiştir. Literatür araştırmalarında, HOMO-LUMO orbital enerjileri düzeyindeki veriler daha detaylı kontrol edildiğinde, oldukça yakın sonuçlara ulaşıldığı görülmektedir.

Molekül orbitalleri düzeyinde gerçekleştirilen bir diğer hesaplama türünde UV-VIS spektrumları simüle edilmektedir. Bu simülasyonlar sayesinde deneysel verilere en yakın spektrumun elde edilebilmesi için uygun hesaplama yöntemleri incelenmektedir.

Trigliserit molekülleri içinde ana bileşen olan Ln-Ln-Ln molekülü için hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplamalarda, deneysel UV-VIS spektroskopik analizinde kullanılan petrol eteri ile sahip olduğu özellikler bakımından oldukça benzer özellik gösteren n-heptan çözücüsü ve delinme gerilimi ölçümlerinde çözücüsüz ortamı temsilen gaz fazında çalışılmıştır. Hesaplamalarda elde edilen UV-VIS spektrumları keten tohumu yağını oluşturan bileşenlere ait olduğundan deneysel spektrumlarla beklendiği gibi örtüşmeyecektir. Bu nedenle spektrumlara ayrıca yer verilmeyerek elde edilen sonuçlar çizelge 4.6'da sunulmuştur.

Çizelgeden de görüldüğü üzere çözücüsüz veya petrol eterine benzer özellikteki çözücü ortamında dahi deneysel UV-VIS spektrumuna oldukça yakın dalga boyu değerleri tespit edilmiştir. Bunun sebebi çalışılan molekülün gaz fazı ve sıvı fazdaki (SCRF→PCM) enerji hesaplamalarında oldukça yakın sonuçlar elde edilebiliyor olmasından ileri gelmektedir.

Öte yandan burada kullanılan çözücünün kromofor grup içermiyor olması ve kimyasal açıdan Ln-Ln-Ln molekülü ile herhangi bir etkileşime (hidrojen bağı vs.) girmiyor olmasına da bağlı olarak oldukça yakın sonuçlar edinilebildiği değerlendirilmiştir. Aynı koşullarda deneysel verilerle karşılaştırmalı olarak, farklı fonksiyonların kullanımı ile yapılan hesaplamalar sonucunda B3PW91 düzeyindeki sonuçların, deneysel UV verileri ile daha uyumlu olduğu belirlenmiştir.

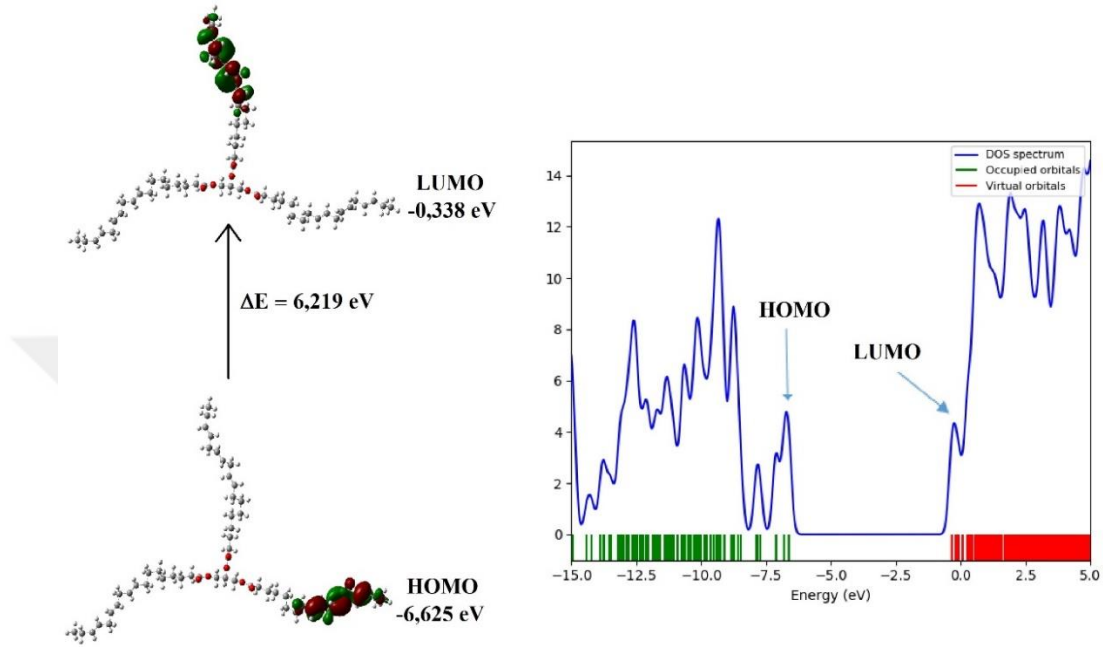
Deneysel sonuçların elde edilmesini sağlayan molekül doğrudan Ln-Ln-Ln molekülü olmamasına rağmen kimyasal kompozisyondaki temel bileşen olması ve daha fazla kromofor grup içermesine bağlı olarak, bu molekülün orbital enerji düzeylerinin, keten

tohumu yağını elektronik özellikler bakımından temsil edecek nitelikte olduğu değerlendirilebilir.

Çizelge 4.6 Ln-Ln-Ln molekülünün teorik UV-VIS spektrum verileri

	UV-Gaz fazı			UV-Sıvı faz (n-heptan)		
	λ (nm)	E	f	λ (nm)	E	f
TD-DFT/B3PW91 6-311+G(d,p)	215,99 (H-2→LUMO 44%) (H-1→L+1 40%) (HOMO→L+2 12%)	5,7403 eV	0,5590	217,59 (H-1→L+1 83%) (H-2→LUMO 8%) (HOMO→L+2 6%)	5,6981 eV	1,1029
	215,98 (H-1→L+1 36%) (HOMO→L+2 57%) (H-2→LUMO 4%)	5,7405 eV	1,1520	217,58 (H-2→LUMO 30%) (HOMO→L+2 66%)	5,6984 eV	0,8145
	215,82 (H-2→LUMO 49%) (H-1→L+1 20%) (HOMO→L+2 28%)	5,7449 eV	0,1899	217,48 (H-2→LUMO 59%) (H-1→L+1 14%) (HOMO→L+2 25%)	5,7009 eV	0,2950
TD-DFT/B3LYP 6-311+G(d,p)	218,02 (H-2→LUMO 42%) (H-1→L+1 48%) (HOMO→L+2 6%)	5,6867 eV	0,5939	219,56 (H-2→L+1 13%) (H-1→LUMO 83%)	5,6470 eV	0,9548
	218,01 (H-1→L+1 28%) (HOMO→L+2 59%) (H-2→LUMO 8%)	5,6871 eV	1,0764	219,54 (H-2→L+1 30%) (HOMO→L+2 66%)	5,6475 eV	0,9275
	217,85 (H-2→LUMO 46%) (H-1→L+1 19%) (HOMO→L+2 31%)	5,6912 eV	0,1762	219,45 (H-2→L+1 54%) (H-1→LUMO 13%) (HOMO→L+2 30%)	5,6497 eV	0,2685

Ln-Ln-Ln molekülünün B3PW91/6-311+G(d,p) düzeyinde çözücüsüz olarak hesaplanan UV-VIS spektrumundaki orbital geçişlerini temsilen HOMO-LUMO geçişi orbital görünümleri ve DOS spektrumu şekil 4.10’da verilmiştir.

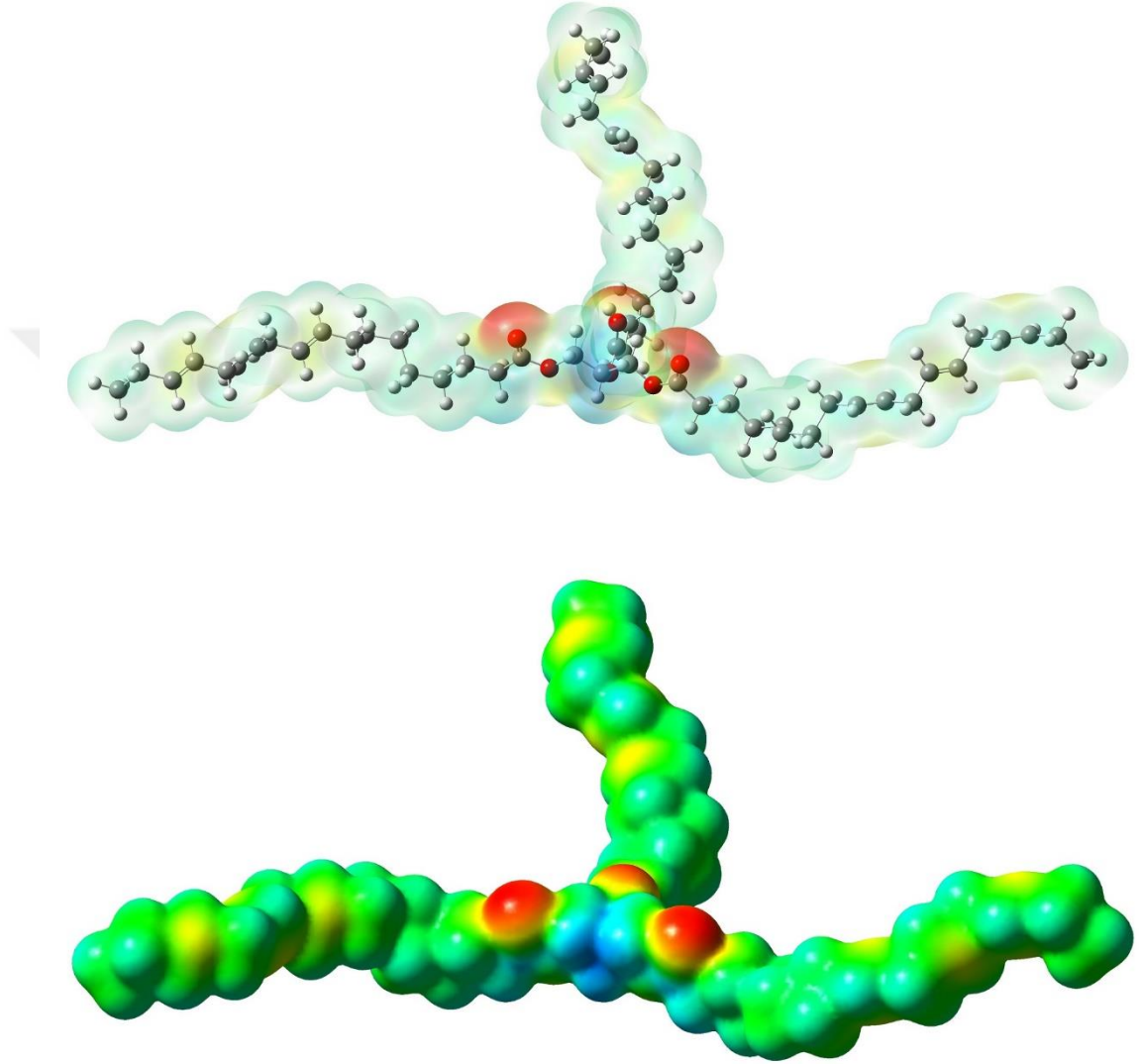


Şekil 4.10 Ln-Ln-Ln molekülünün orbital gösterimleri ve DOS spektrumu

Sınır molekül orbitalleri (frontier molecular orbital-FMO) düzeyinde yapılan incelemede trigliserit moleküllerinin HOMO ve LUMO enerjileri, reaksiyon verme eğilimlerini belirlemektedir. Teorik olarak hesaplanan bu orbitaller, Kohn-Sham DFT teoremine dayandığından kesin sonuçlar elde edilememektedir (Kohn ve Sham 1965). Çünkü teorem kapsamında yalnızca HOMO orbitalleri seviyesinde net bir açıklama mevcuttur ve LUMO orbitalleri sanal orbitallerdir. Bir miktar varsayım içeriyor olmasına rağmen teoremin bu derecede başarılı olmasının temel nedeni, moleküldeki elektron korelasyonunu hesaplamalara dahil eden fonksiyonellerin kullanılmasından ileri gelmektedir. Bu bağlamda belirlenen orbital enerjileri, gerçek değerlere yakın olduğu ve/veya en azından bir bakış açısı, yaklaşım sağladığı değerlendirilerek güvenle kullanılabilir.

Sınır molekül orbitallerine benzer bir diğer bakış açısında ise molekülün elektrostatik yüzey potansiyeli (electrostatic surface potential-ESP), molekülün reaksiyon eğilimine

yaklaşım amacıyla tercih edilebilmektedir. Şekil 4.11’de Ln-Ln-Ln molekülüne ait B3LYP/6-311+G(d,p) düzeyindeki elektrostatik yüzey potansiyeli haritası verilmiştir.



Şekil 4.11 Ln-Ln-Ln molekülünün ESP haritası

Molekülün yüzey haritasında, elektronların yoğunlaştığı bölgelerden başlanarak, görece daha az elektron yoğunluğu bulunan bölgelere doğru kırmızıdan maviye renk skalası ile görselleştirilmektedir. Yüzey üzerinde beklenildiği gibi koyu kırmızıya kayan üç bölge, karbonil grubundaki bağ elektronlarının, daha elektronegatif olduğu için oksijen atomu çevresinde yoğunlaşması ve ortaklaşmamış elektronlardan kaynaklanmaktadır. Benzer

şekilde yağ asitleri üzerinde sarı-yeşil arası görülen bölgeler ikili bağların elektron yoğunluğunu göstermektedir. Öte yandan mavi-açık mavi renkteki bölge, gliserin protonlarının kısmen asidik özellik gösterecek kadar elektronca fakirleştiğini gösterirken, benzer şekilde karbonile komşu olan α -protonların bulunduğu bölgelerin açık maviye yakın renkte görüldüğü değerlendirilmiştir.

4.4 Delinme Geriliminin Belirlenmesi ve Değerlendirilmesi

Sıvı yalıtkanlar sınıfında yer alan bitkisel yağlardan olan keten tohumu yağı, literatürde oldukça sınırlı bir şekilde incelenmiştir. Sıvı yalıtkanların bozulma (delinme) mekanizmaları, gaz yalıtkanların delinme mekanizmaları gibi tam olarak tanımlanmamışken, keten tohumu yağındaki delinme mekanizmasını değerlendirmek varsayımdan öteye geçmeyecektir.

Öte yandan bitkisel yağlar dahil olmak üzere genel olarak sıvı yalıtkanlar için önerilen mekanizmalar birbirinden farklı olup, belirli bir teoriye bağlı matematiksel modelleme ile delinme gerilimi hesaplanabilecek düzeyde değildir.

Pratik uygulamada görülen ise sıvı yalıtkanın içerdiği nem ve eriyik gazlara bağlı olarak yalıtkanlık seviyesinin değişim göstermesi ve delinme gerilimini düşürmesidir. Benzer şekilde sıvı yalıtkan içinde, imalat sonucu oluşabilecek metalik partiküller ve kirlilik sebebiyle yalıtkanlık seviyesi düşerek delinme gerilimi azalmaktadır.

Teorik olarak önerilen mekanizmalardan önde gelenleri, yabancı partiküllerin uygulanan elektrik alanına bağlı olarak yalıtkanlık aralığına (elektrotların arasına) gelmesi ve bu aralığı köprüleyerek delinmeye neden olmasıdır.

Diğer bir mekanizma ise sıvı yalıtkan içinde oluşan içi gaz dolu kabarcıkların elektrot aralığında elektrik alanına bağlı olarak büyüyerek uzaması ve aralığındeşarjına neden olmasıdır. Özellikle hidrostatik basınç artımı ile yapılan deneyler yalıtkanlık seviyesini arttırmış ve önerilen bu mekanizma destek bulmuştur.

Elektronik bir mekanizmanın önerilmemesinin nedeni, sıvı yalıtkanlarda uygulanan basınçla dahi değişmeyen elektron serbest yolunun çok kısa olması ve elektron-molekül

çarpışması ile gazlarda görüldüğü gibi iyonlaşma mekanizmasının gerçekleşmeyip, elektron çığının gelişme olasılığının olanaksız olduğu düşüncesinden kaynaklanmaktadır.

Ancak son yıllarda yapılan araştırmalar, elektrik alanı altında, sıvı izolasyon içinde düşük yoğunluklu bölgelerin oluştuğunu ve gazlarda görüldüğü gibi serbest bir elektronun, elektron çığı başlatabildiğini göstermiştir.

Darbe gerilimi uygulanarak çubuk-düzlem ve sivri uç düzlem geometrilerin yalıtıldığı sıvı yağlarda, deşarjın biçimlenmesini gösteren delinme gecikme sürelerinin polarite bağımlılığı araştırılmış ve deşarj kanallarının gelişimi incelenmiştir. Bu çalışmalar özellikle düzgün olmayan geometrilerde gaz deşarjlarında görülen kanal mekanizmasının (Streamer) geçerli olduğunu göstermiştir. Ayrıca hidrostatik basıncın, delinme gecikme sürelerini arttırdığını ve elektron çığ gelişimini kontrol ettiği gösterilmiştir.

Kanal mekanizmasının oluşması için önce serbest elektronun moleküllere çarpması suretiyle iyonlaşmaya yol açması ve gelişen elektron çığının içinde kritik bir seviyede yüklü parçacık sayısına ulaşılması gerekir. Bu durumda çığ önündeki alan büyüklüğünün çok artması ile Streamer mekanizmasına geçiş olur. Buradan çıkan sonuç, bir deşarj ve sonuçta delinme oluşması için iyonlaşma, yapışma ve elektronik uyarımla gelişen başlangıç çığı, temel nedendir.

Günümüzde yaygın olarak kabul gören ve yukarıda açıklanan Streamer mekanizması göz önüne alındığında, molekülü tanımlayan orbital enerji parametreleri sıvı yalıtkanlarda deşarj mekanizması açısından önemli parametrelerdir. Bu tez çalışmasında bu parametreler toplu olarak çizelge 4.7’de gösterilmiştir.

İyonlaşma potansiyeli (IP) iyonlaşma eşik enerji seviyesi olarak kabul edilebilir. Genel varsayım bu enerji ne kadar yüksek olursa bir yalıtkanın delinmesinin o kadar zor olacağıdır.

Ayrıca elektron affinitesi (EA) parametresi, serbest bir elektronun moleküle yapışarak deşarj ortamından kaybolmasını temsil etmektedir. Elektron çığı içinde ne kadar çok serbest elektron yapışma mekanizması ile ortamdan alınırsa, çığ gelişimi o kadar zor olacaktır.

Çizelge 4.7 Delinme geriliminin incelenmesinde kullanılan teorik parametreler

Trigliserit	DFT Fonksiyonu	Elektronik enerji değerleri (eV)		
		E _{GAP}	IP	EA
Ln-Ln-Ln	B3LYP	6,219	6,599	0,380
	B3PW91	6,287	6,625	0,338
Ln-O-Ln	B3LYP	6,224	6,598	0,375
	B3PW91	6,289	6,624	0,334
Ln-L-Ln	B3LYP	6,222	6,598	0,376
	B3PW91	6,272	6,617	0,345
Ln-Ln-O	B3LYP	6,224	6,599	0,375
	B3PW91	6,287	6,624	0,337
Ln-Ln-L	B3LYP	6,206	6,600	0,375
	B3PW91	6,268	6,626	0,358
Ln-O-O	B3LYP	6,240	6,614	0,374
	B3PW91	6,291	6,627	0,336
Ln-L-L	B3LYP	6,239	6,612	0,373
	B3PW91	6,292	6,622	0,330

Çığ gelişiminde diğer bir belirleyici ise HOMO-LUMO farkı ile saptanan enerji aralığıdır (E_{GAP}). Bu aralık yaklaşık olarak elektronik uyartım mekanizmalarının, ilk eşik enerji seviyesini temsil etmektedir.

Enerji aralığının büyük olması, yalıtkanlık seviyesi açısından bir avantajdır. Düşük yoğunluklu bölgelerde ilerleyen serbest elektronların yavaşlayarak iyonlaşma enerjine ulaşmasını elektronik uyartım mekanizmaları engeller. Serbest elektron, bir molekülle elektronik uyartım çarpışması yaparsa elektronik uyartım eşik enerjisini kaybedecek ve yavaşlayacaktır. Bu durumda, yavaşlamış elektronun molekülün iyonlaşma enerjisine ulaşması zorlaşacaktır.

Ayrıca elektronik uyartım mekanizmaları ile yavaşlatılmış düşük enerjili serbest elektronlar EA belirtecinin simgelediği yapışma mekanizmaları ile deşarj ortamından alınarak çığ içindeki serbest elektron sayısının azalmasına neden olur ve çığ içinde elektron sayısı artımında bir kontrol mekanizması ortaya çıkar.

Tez kapsamında incelenen keten tohumu yağının önemli bileşenlerinin molekül orbital enerjilerinin incelenmesinde HOMO-LUMO aralığının oldukça büyük olduğu ve iyonlaşma potansiyeline çok yakın olduğu gözlemlenir.

Ayrıca tabloda verilen EA değerleri de elektron yapışma mekanizmalarının eşik enerji seviyesini göstermektedir. Serbest elektronlar IP seviyesine yaklaştığı an, elektronik uyarım mekanizmasına bağlı büyük bir enerjiyi kaybetmekte ve bu elektronların bir bölümü EA değerine bağlı olarak çığ ortamından alınmaktadır.

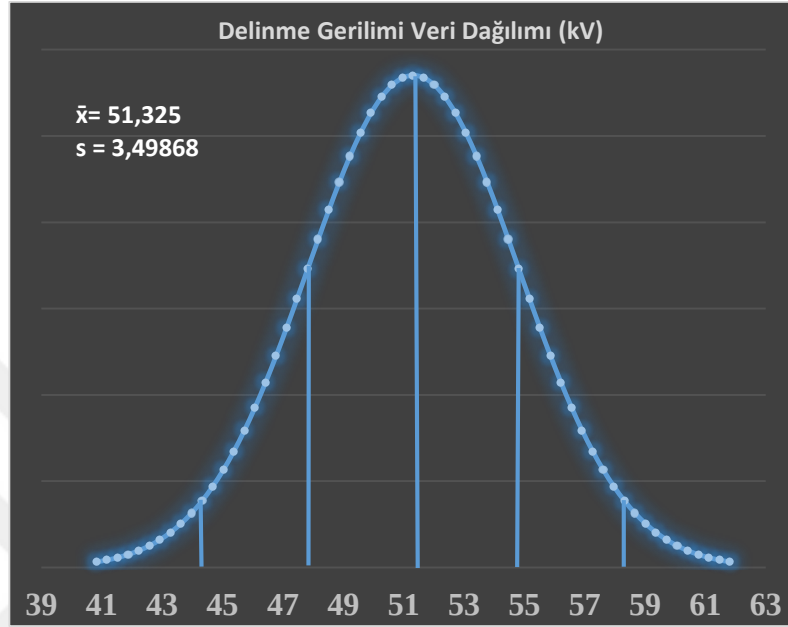
Bu değerlerin incelenmesi sonucunda keten tohumu yağının yalıtkanlık seviyesinin, yaygın olarak kullanılan trafo yağlarından daha yüksek olması beklenmelidir.

Deneysel olarak farklı standartlara uygun bir biçimde yapılan delinme gerilimi ölçüm koşulları çizelge 4.8’de verilmiştir. IEC 60156 standardının analiz koşullarına bağlı olarak ölçümleri tamamlanan keten tohumu yağının, diğer standartlara oldukça yakın koşullar sağlanarak da delinme gerilimi ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.8 Delinme gerilimi ölçümünde kullanılan standartların temel parametreleri

Standart	ASTM D1816	ASTM D877		IEC 60156
		Prosedür A	Prosedür B	
Elektrot tipi				
Elektrot aralığı (mm)	2 veya 1	2,54		2,5
Karıştırma	Evet (pervane)	Hayır		Opsiyonel
Sıcaklık (°C)	20-30			15-25
Test gerilimi artış oranı (kV/s)	0,5	3		2
Test sayısı	5			6
Testler arası bekleme süresi (dakika)	1-1,5	1	-	2

IEC 60156 prosedürü kapsamında keten tohumu yağının delinme gerilimi ölçümlerinin, istatistiksel hesaplama sonuçlarını temsil eden %95 güven aralığındaki veri dağılımı şekil 4.12’de sunulmuştur.



Şekil 4.12 Keten tohumu yağının %95 güven aralığındaki veri dağılımı

Delinme gerilimi verilerinin istatistiksel olarak incelenmesinde elektrot aralığı aynı olmak üzere, gerilim artış oranları düzeyinde her setteki 6 ölçümün ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanmıştır.

Elektrot aralığı aynı olmak üzere bu ortalamaların bir kez daha ortalaması alınarak söz konusu elektrot aralığındaki, ortalama gerilim artış oranına (1,83 kV/s) bağımlı yeni ortalamalar elde edilmiştir. Bu son ortalama elektrot aralığına bağlı olarak delinme gerilimine bir yaklaşım yapmak açısından önemlidir. Öte yandan bu değer hesaplanmadan, ilgili prosedür parametrelerine uygun olan veriler kullanılarak da bir değerlendirme yapmak mümkündür.

Tez kapsamında, delinme gerilimi testleri IEC 60156 standardı kapsamında yapılmıştır ve keten tohumu yağının delinme gerilimi 51 kV’tur. Ayrıca diğer standartlar dahilinde keten tohumu yağının delinme gerilimine bir yaklaşım yapılmak istenilmesi durumundaki değerler çizelge 4.9’da özetlenmiştir.

Çizelge 4.9 Keten tohumu yağının standartlara göre yaklaşık delinme gerilimleri

Standart (Veri türü)	IEC 60156	ASTM D1816 (2,5mm;0,5kV/s)	ASTM D1816 (1mm;0,5kV/s)	ASTM D877 (2,5mm;3kV/s)
$\bar{x}$ (kV)	51,325	44,80833	21,76944	54,90278
s	3,49868	3,641284	1,498299	2,825625

Yaklaşık ASTM ölçüm parametrelerine ve IEC 60156 tam ölçüm parametrelerine bağlı olarak keten tohumu yağının delinme gerilimi ölçüm verileri, istatistiksel hesaplamalarla birlikte detaylı olarak EK-2’de sunulmuştur.

5. SONUÇ

Tez kapsamında, keten tohumu yağının elektriksel ve yalıtım özellikleri deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Geleneksel ekstraksiyon yöntemlerinden olan Soxhlet ekstraksiyon yöntemi kullanılarak, keten tohumu yağı %30-35 verimle ekstrakte edilmiştir.

Ulaşılan verim, literatür verilerine yakın bir değerdir ve kullanılan ekstraksiyon çözücüsünün yanı sıra keten tohumu cinsinin, verim üzerine etki eden önemli unsurlar olduğu değerlendirilmiştir.

Elde edilen keten tohumu yağının yapı aydınlatmasında UV-VIS ve FT-IR spektral yöntemlerle birlikte GC-MS analiz yönteminden yararlanılmıştır. FT-IR ve UV-VIS spektrumlarında, bitkisel yağların karakteristik FT-IR pikleri ve UV-VIS absorpsiyon bantları keten tohumu yağı için tespit edilmiştir. Literatür verileri ile karşılaştırmalı olarak yapılan değerlendirme sonucunda, deneysel verilerin uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

GC-MS analizi sonucunda elde edilen kütle spektrumları değerlendirildiğinde, keten tohumu yağının oluşturan yağ asidi kompozisyonunun ve antioksidan özellik gösteren bileşenlerin literatür verileri ile uyumluluk içinde olduğu gözlenmiştir.

Yağ asidi bileşenlerine ait deneysel veriler ile literatür verileri uyumludur. Trigliserit kompozisyonun benzerlik göstereceği değerlendirilerek, tez kapsamında keten tohumu yağında en çok bulunan trigliserit molekülleri incelenmiştir.

Teorik olarak optimizasyon ve enerji hesaplamalarında, moleküler tanımın daha iyi yapıldığı değerlendirilen DFT fonksiyonu, B3LYP ve B3PW91 fonksiyonelleri kullanılarak 6-311+G(d,p) temel küme seti seviyesinde çalışılmıştır. Hesaplamalar sonucunda elde edilen veriler deneysel sonuçlara bağlı olarak değerlendirilmiştir.

Keten tohumu yağında yüksek oranlarda bulunan yedi trigliserit molekülü arasında, en yüksek oranda bulunan trigliserit yapısının, Ln-Ln-Ln molekülü olduğu değerlendirilmiştir. Buna bağlı olarak bu molekölün, UV elektronik geçişlerini içeren teorik verilerinin elde edilmesinde TD-DFT fonksiyonu, enerji hesaplamalarındaki aynı

fonksiyonel ve aynı temel küme seti seviyesinde çalışılarak elde edilen sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılmış ve sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca farklı fonksiyoneller seviyesindeki elektronik geçişler üzerinde yapılan incelemede, gaz fazındaki B3PW91 fonksiyonelinin deneysel bulgulara daha yakın sonuç verdiği belirlenmiştir.

Teorik olarak orbital enerji düzeyinde yapılan hesaplamalara ait verilerin deneysel olarak gerçekleştirilen delinme gerilimi ölçüm verileri ile değerlendirilebilmesi için IP, EA ve E_{GAP} enerjileri hesaplanmıştır.

Elde edilen bu teorik veriler, yaygın olarak kullanılan trafo yağlarına göre keten tohumu yağının yalıtkanlık özelliğinin daha iyi performans gösterebileceği yönünde değerlendirilmiştir.

Öte yandan teorik olarak belirlenen bu enerji değerlerine göre, IP değeri daha düşük ve EA değeri daha yüksek olan antioksidan moleküllerin yağ içerisine eklenmesiyle, keten tohumu yağının geliştirilerek izolasyon performansının daha iyi hale getirilebileceği değerlendirilmiştir.

Keten tohumu yağına standart izolasyon test cihazı ile seri testler uygulanmıştır. 2.5 mm elektrot aralığında standart testler incelendiğinde, ortalama 50 kV (rms) AC delinme gerilimi ölçülmüştür. Bu değer pratikte kullanılan geleneksel sıvı izolasyon yağları delinme gerilimlerinden (ortalama 35 kV) daha büyüktür.

Ekstraksiyon saflığındaki keten tohumu yağının, dielektrik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla gazdan arındırma, dehidrasyon ve vakum altında filtreleme gibi endüstriyel işlemlerden geçirilmesiyle daha yüksek delinme gerilimi değerlerine ulaşılabilir.

Bu çalışmada belirlenen delinme gerilimi değerleri, keten tohumu yağının gerçek transformatörde göstereceği performanstan biraz daha düşük olabileceği değerlendirilmiştir.

Bu aşamada keten tohumu yağının, elektriksel özellikleri bakımından geleneksel trafo yağına göre daha iyi performans göstermesi, çevre dostu olması ve sürdürülebilir enerjiyi temsil etmesi nedeniyle ileride uygulama alanı bulabileceği düşünülebilir.

KAYNAKLAR

- Adhvaryu, A., Erhan, S., Liu, Z., & Perez, J. (2000). Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Thermochimica Acta*, 364, 87-97.
- Affes, M., Fakhfakh, J., Ayadi, M., & Allouche, N. (2017). Characterization of *Linum usitatissimum* L. used in Tunisia as food crop. *Food Measure*, 11, 781-791.
- Altınsoy, B. (2020). Berrak Altınsoy Akademik Veri Sistemi. 2020/Kasım tarihinde İstanbul Gelişim Üniversitesi: <https://gavsis.gelisim.edu.tr/baltinsoy/GetByContent/4207/3> adresinden alındı
- Amadi, H. N., & Izuegbunam, F. I. (2016). Analysis of Transformer Loadings and Failure Rate in Onitsha Electricity Distribution Network. *American Journal of Electrical and Electronic Engineering*, 4(6), 157-163.
- Anwar, F., Zreen, Z., Sultana, B., & Jamil, A. (2013). Enzyme-aided cold pressing of flaxseed (*Linum usitatissimum* L.): enhancement in yield, quality and phenolics of the oil. *Grasas y Aceites*, 64(5), 463–471.
- AOAC. (2000). Association of Official Analytical Chemists, & Horwitz, W. Official methods of analysis of AOAC international. AOAC International, Arlington, Va: AOAC International.
- AOAC Method 963.15. (1990). USA: Association of Official Analytical Chemist.
- Arnaud, J. P., Verbruggen, M., & Bakker, R. (2004). United States Patent No. US20060177409A1.
- Asano, R., & Page, S. A. (2014). Reducing Environmental Impact and Improving Safety and Performance of Power Transformers With Natural Ester Dielectric Insulating Fluids. *IEEE Transaction on Industry Applications*, vol. 50(1), 134-141.
- Avust-Vic. (2020). Growing linseed and linola in Victoria. Avustralya, Victoria. Kasım 2020 tarihinde resmi kaynak olan <https://agriculture.vic.gov.au/crops-and-horticulture/grains-pulses-and-cereals/growing-grains-pulses-and-cereals/growing-linseed-and-linola-in-victoria> adresinden alındı
- Balgude, D., & Sabnis, A. (2014). Google Scholar Patent No. <https://patents.google.com/scholar/16701189562142621512>.
- Barbaso-Canovas, G. V., Feng, H., & Weiss, J. (2010). Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing. *Food Engineering Series*, 665.

- Barnwal, P., Singh, K. K., Mridula, D., Kumar, R., & Rehal, J. (2010). Effect of moisture content and residence time on dehulling of flaxseed. *Journal of Food Science and Technology*, 47(6), 662-667.
- Bartley, W. H. (2003). *Analysis of Transformer Failures*. International Association of Engineering Insurers. Stockholm.
- Bartnikas, R. (1994). Electrical insulating liquids, in *Engineering Dielectrics*, vol. 3. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International.
- Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98(7), 5648.
- Berg, J., Vermist, N., Carlyle, L., Holcapek, M., & Boon, J. (2004). Effects of traditional processing methods of linseed oil on the composition of its triacylglycerols. *Journal of Separation Science*, 27(3), 181-99.
- Berger, N., Randoux, M., Ottman, G., & Vuarchex, P. (1997). Review of insulating fluids. *Cigre WG 15.02, Electra*, 171.
- Bozdemir, Y. (2007). *Keten Tohumu (Linum Usitatissimum) Ekstraktında Katalaz ve Süperoksit Dismutaz Enzim Aktiviteleri*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- BS 4267. (1991). Part 10. British Standard.
- Caldwell, B. P., & Payne, H. F. (1941). Dielectric Constant and Effective Dipole Moment of Drying Oils. *Industrial and Engineering Chemistry*, 33(7), 954-960.
- Camel, V. (2001). Recent extraction techniques for solid matrices-supercritical fluid extraction, pressurized fluid extraction and microwave-assisted extraction: their potential and pitfalls. *Analyst*, 126(7), 1182-1193.
- Cannon, G. S., & Honary, L. T. (1999). U.S. Patent No. 5 958 851 A.
- Chandrasena, P., McLaren, U., Annakkage, R., Jayasinghe, D. M., & Dirks, E. (2006). Simulation of hysteresis and eddy current effects in a power transformer. *Electric Power Systems Research*, 76(8), 634-641.
- Choo, W., Birch, J., & Dufour, J. (2007). Physicochemical and quality characteristics of cold-pressed flaxseed oils. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20(3), 202-211.
- Chrissanthopoulos, A., & Maraulis, G. (2001). Electric dipole moment and polarizability of ScF. *Journal of Physics B Atomic Molecular and Optical Physics*, 34(1), 121-125.
- Christy, A. A., & Egeberg, P. K. (2006). Quantitative determination of saturated and unsaturated fatty acids in edible oils by infrared spectroscopy and chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 92(1-2), 130-136.

- Cigre Working Group A2-35. (2010). Experiences in Service with New Insulating Liquids. Technical Brochure 436, 61-68.
- Clayton, J. M., Bass, G. E., Purcell, W. P., & Thompson, C. C. (1974). Comparison between theoretical and experimental electric dipole moments of selected N, N-dimethylaniline derivatives. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 63(2), 230-234.
- Coltman, J. W. (1988). The transformer. *Scientific American*, 258(1), 86-95.
- Coşkun, Y., & Karababa, E. (2007). Some physical properties of flaxseed (*Linum usitatissimum* L.). *Journal of Food Engineering*, 78(3), 1067-1073.
- CRS. (2005). Congressional Research Service, Agriculture: A Glossary of Terms, Programs, and Laws, 2005 Edition. USA: USA Government. Kasım 2020 tarihinde <https://crsreports.congress.gov/product/pdf/RL/97-905> adresinden alındı
- Cuddeback, J. E., & Burg, W. R. (1975). Modified Soxhlet extractor for high pressure application. *Review of Scientific Instruments*(46), 680.
- Davari, N., Astrand, P., Ingebrigtsen, S., & Unge, M. (2013). Excitation energies and ionization potentials at high electric fields for molecules relevant for electrically insulating liquids. *Journal of Applied Physics*, 113(14), 143707.
- De Castro, M. L., & Priego-Capote, F. (2010). Soxhlet extraction: Past and present panacea. 1217(16), 2383-2389.
- Demirbaş, A. (2003). Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Convers Manage*, 44, 2093-2109.
- Doreau, M., & Ferlay, A. (2015). Linseed: A valuable feedstuff for ruminants. *Oilseeds and fats, Crops and Lipids (OCL Journal)*, 22(6), D611.
- Dutton, H. J., & Cannon, J. A. (1956). Glyceride structure of vegetable oils by counter current distribution. I. Linseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 33(1), 46-49.
- Duzkaya, H., Dincer, S., Dincer, M. S., & Tezcan, S. S. (2020). Theoretical investigation of neutral decomposition by-products of SF₆ + CO₂ mixture in the existence of H₂O. *Electrical Engineering*, 102, 1451-1467.
- FAO. (2020). Food and Agriculture Organization of the United States. Kasım 2020 tarihinde FAO STAT: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize> adresinden alındı
- Fernandez, I., Ortiz, A., Delgado, F., Renedo, C., & Perez, S. (2013). Comparative evaluation of alternative fluids for power transformers. *Electric Power System Research*, vol. 98, 58-69.

- Fofana, I. (2013). 50 years in the development of insulating liquids. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 29(5), 13-25.
- Fofana, I., Wasserberg, V., Borsi, H., & Gockenbach, E. (2002-Jul/Aug). Challenge of mixed insulating liquids for use in high-voltage transformers Part 2: Investigations of mixed liquid impregnated paper insulation. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 18(4), 5-16.
- Fofana, I., Wasserberg, V., Borsi, H., & Gockenbach, E. (2002-May/Jun). Challenge of mixed insulating liquids for use in high-voltage transformers Part 1: Investigation of mixed liquids. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 18(3), 18-31.
- Furuta, S., Matsushashi, H., & Arata, K. (2004). Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catal Commun*, 5, 721-723.
- Garcia, J. L., & de Castro, M. D. (2004). Ultrasound-assisted Soxhlet extraction: An expeditive approach for solid sample treatment. Application to the extraction of total fat from oleaginous seeds. *Journal of Chromatography A*, 1034(1-2), 237-242.
- Garcia-Ayuso, L. E., & de Castro, M. D. (1999). A multivariate study of the performance of a microwave-assisted Soxhlet extractor for olive seeds. *Anal. Chim. Acta*, 382, 309-316.
- Gaussian-09. (2016) Rev-A-02, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A. V., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J. A. Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M. J., Heyd, J. J., Brothers, E. N., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T. A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A. P., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B., Fox, D. J.. Gaussian Inc., Wallingford CT.
- Ghalesahi, A. Z., Ezzatpanah, H., Rajabzadeh, G., & Ghavami, M. (2020). Comparison and analysis characteristics of flax, perilla and basil seed oils cultivated in Iran. *J Food Sci Technol*, 57, 1258-1268.
- Ghani, S. A., Muhammad, N. A., Noorden, Z. A., Zainuddin, H., Bakar, N. A., & Talib, M. A. (2018). Methods for improving the workability of natural ester insulating oils in power transformer applications: a review. *Electric Power System Research*, 163, 655-667.

- Ghena, M. M., & Amany, M. B. (2020). Chia (*Salvia Hispanica* L.) Seed Oil a New Source of Omega-3. *Plant Archives*, 20(1), 2678-2683.
- Gomez, N. A., Abonia, R., Cadavid, H., & Vargas, I. H. (2011). Chemical and spectroscopic characterization of a vegetable oil used as dielectric coolant in distribution transformers. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22(12), 2292-2303.
- Gomna, A., N'Tsoukpoe, K. E., Le Pierres, N., & Coulibaly, Y. (2019). Review of vegetable oils behaviour at high temperature for solar plants: stability, properties and current applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 200, 109956.
- Guimaraes, R. C., Macedo, M. L., Munhoz, C. L., Filiu, W., Viana, L. H., Nozaki, V. T., & Hiane, P. A. (2013). Sesame and flaxseed oil: nutritional quality and effects on serum lipids and glucose in rats. *Food Sci Technol (Campinas)*, 33(1), 209-217.
- Hanson, C. (2013). *Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction*. Pergamon Press.
- Herchi, W., Trabelsi, H., Salah, H. M., Zhao, Y. Y., Boukhchina, S., Kallel, H., & Curtis, J. M. (2012). Changes in the triacylglycerol content of flaxseeds during development using liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry (LC-APPI-MS). *African Journal of Biotechnology*, 11(4), 904-911.
- Hernandez, V. M., Hojjati, M., Barrachina, A. A., & Soriano, J. S. (2017). Comparison of Soxhlet and Ultrasound Methods for Oil Extraction from Spanish Flaxseed. *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*, 18:7(3), 332-336.
- Hirano, J., Isoda, Y., & Nishizawa, Y. (1991). Utilization of n-3 plant oils perilla and seed characters of new flax cultivare. *Canadian Journal of Plant Science*, 40, 942-950.
- Holcapek M., Jandera, P., Zderadicka, P., & Hrubá, L. (2003). Characterization of triacylglycerol and diacylglycerol composition of plant oils using high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1010, 195-215.
- Huie, C. W. (2002). A review of modern sample-preparation techniques for the extraction and analysis of medicinal plants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373(1-2), 23-30.
- ISO 659-E. (1988). International Organization for Standardization.
- Jennings, W. G. (1979). Vapor-phase sampling. *Journal of High Resolution Chromatography*, 2(5), 221-224.
- Kanmaz, E., & Ova, G. (2012). Keten Tohumunun Yapısındaki Fenolik Bileşikler. *Academic Food Journal / Akademik Gıda*, 10(4), 85-90.

- Kano, T., Suzuki, T., Oba, R., Kanetani, A., & Koide, H. (2012). Study on the oxidative stability of palm fatty acid ester (PFAE) as an insulating oil for transformers. 2012 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, (s. 22-25). San Juan, PR.
- Karak, N. (2012). Vegetable Oil-Based Polymers Properties. Processing and Applications; Woodhead Publishing Limited : Cambridge, UK; Philadelphia, 2012.
- Kayahan, M. (2003). Yağ Kimyası. 1.Basım. Ankara, Türkiye: ODTÜ Yayıncılık.
- Kazakova, A., Karamac, M., Kancheva, V., & Amarowicz, R. (2016). Antioxidant Activity of Flaxseed Extracts in Lipid Systems. *Molecules*, 21(1), 17.
- Keskin, A., Gürü, M., & Altıparmak, D. (2007). Tall Yağı Biyodizelinin Dizel Yakıtı İle %90 Oranındaki Karışımının Alternatif Dizel Yakıtı Olarak İncelenmesi. *J. Fac. Eng. Arch. Gazi Univ.*, 22(1), 57-63.
- Khattap, R. Y., & Zeitoun, M. A. (2013). Quality evaluation of flaxseed oil obtained by different extraction techniques. *LWT-Food Sci Technol*, 53(1), 338-345.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), 1133–1138.
- Koivula, T. (2000). On cavitation in fluid power. PhD Thesis, Universty of Bath, UK, 382.
- Konuklugil, B., & Bahadır, Ö. (2004). *Linum Usitatissimum* L.'nin Kimyasal Bileşikleri ve Biyolojik Aktiviteleri. *Ankara Ecz. Fak. Derg.*, 33(1), 63-84.
- Kulkarni, N. G., Kar, J. R., & Singhal, R. S. (2017). Extraction of Flaxseed Oil: A Comparative Study of Three-Phase Partitioning and Supercritical Carbon Dioxide Using Response Surface Methodology. *Food Bioprocess Technol*, 10, 940–948.
- Leyva, D., Basset, C. M., McCullough, R., & Pierce, G. N. (2010). The cardiovascular effects of flaxseed and its omega-3 fatty acid, alpha-linolenic acid. *The Canadian Journal of Cardiology*, 26(9), 489-496.
- Li, J., Wang, Y., Wang, F., Liang, S., Lin, X., & Chen, X. (2017). A study on ionization potential and electron trap of vegetable insulating oil related to streamer inception and propagation. *Physics Letters A*, 381, 3732–3738.
- Liang, S., Wang, F., Huang, Z., Chen, W., Wang, Y., & Li, J. (2019). Significantly Improved Electrical Breakdown Strength of Natural Ester Liquid Dielectrics by Doping Ultraviolet Absorbing Molecules. *IEEE Access*, 7, 73448-73454.
- Lisa, M., & Holcapek, M. (2008). Triacylglycerols profiling in plant oils important in food industry, dietetics and. *Journal of Chromatography A*, 1198–1199, 115–130.
- Lisa, M., Lynen, F., Holcapek, M., & P., S. (2007). Quantitation of triacylglycerols from plant oils using charged. *Journal of Chromatography A*, 1176, 135–142.

- Liu, Y., Hou, H., & Wang, B. (2020). Thermal decomposition of vegetable insulating oils from reactive molecular dynamics. *Chemical Physics Letters*, 746, 137284.
- Long, J. J., Fu, Y., Li, J., Wang, W., Gu, C., & Luo, M. (2011). Ultrasound-assisted extraction of flaxseed oil using immobilized enzymes. *Bioresource Technology*, 102(21), 9991-9996.
- Lopez-Bascon, M. A., & de Castro, M. L. (2020). Soxhlet Extraction. *Liquid-Phase Extraction*, Elsevier, 327-354.
- McShane, C. P., Corkran, J. L., Harthun, R. A., Gauger, G. A., Rapp, K. J., & Howells, E. (2000). U.S. Patent No. 6 037 537 A.
- McShane, C. P., Rapp, K. J., Corkran, J. L., Gauger, G. A., & Luksich, J. (2001). Aging of paper insulation in natural ester dielectric fluid. *IEEE/PES Transmission and Distribution Conference and Exposition Developing New Perspectives*, Cat. No.01CH37294, vol.2, s. 675-679. Atlanta, GA, USA.
- Mehta, D. M., Kundu, P., Chowdhury, A., Lakhiani, V. K., & Jhala, A. S. (2016). A review on critical evaluation of natural ester vis-a-vis mineral oil insulating liquid for use in transformers: Part 1. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 23(2), 873-880.
- Mohanan, A., Nickerson, M. T., & Ghosh, S. (2018). Oxidative stability of flaxseed oil: Effect of hydrophilic, hydrophobic and intermediate polarity antioxidants. *Food Chemistry*, 266, 524-533.
- Morillo, C. (2020). Rapid FTIR Quantitative Analysis of Trans-Fatty Acid at Extremely Low Concentrations using a Liquid Cell. *JASCO FTIR Application data 050-QU-0232*, 1-3. Aralık 2020 tarihinde <https://jascoinc.com/applications/rapid-ftir-quantitative-analysis-of-trans-fatty-acid-at-extremely-low-concentrations-using-a-liquid-cell/> adresinden alındı
- Morris, D. H. (2007). *Flax – A Health and Nutrition Primer*; Ch. 1 pp. 13. Flax Council of Canada. Kasım 2020 tarihinde <https://flaxcouncil.ca/resources/nutrition/technical-nutrition-information/flax-a-health-and-nutrition-primer/> adresinden alındı
- Motalleb, M., Vakilian, M., & Abbaspour, A. (2008). Calculation of eddy current losses caused by leads and other current sources in high current power transformers. *Australasian Universities Power Engineering Conference (AUPEC'08)*, 229, s. 1-6.
- Mungure, T. E., & Birch, E. J. (2014). Analysis of intact triacylglycerols in cold pressed canola, flax and hemp seed oils by HPLC and ESI-MS. *SOP Transactions on Analytical Chemistry*, 1(1), 48-61.
- Nasa, J., Ghelardi, E., Degano, I., Modugno, F., & Colombini, M. P. (2013). Core shell stationary phases for a novel separation of triglycerides in plant oils by high

- performance liquid chromatography with electrospray-quadrupole-time of flight mass spectrometer. *Journal of Chromatography A*, 1308, 114– 124.
- Ndiomu, D. P., & Simpson, C. P. (1988). Some applications of supercritical fluid extraction. *Anal. Chim. Acta*(213), 237.
- Novak, K., & S., W. (2008). An experimental and theoretical study of dipole moments of N-[4-(9-acridinylamino)-3-methoxyphenyl]methanesulfonamide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 70(4), 805-810.
- Nzali, G. H., Tchiegang, C., Mignolet, E., Turu, C., Larondelle, Y., & Meurens, M. (2012). Study of Bioconversion of Conjugated Linolenic Acid (CLNA) of *Ricinus communis* (Bail.) Seed in Male Rats into Conjugated Linoleic Acid (CLA) Using UV-Vis Spectrometry and Gas Chromatography. *Asian Journal of Biochemistry*, 7, 194-205.
- Oda, M., Kaieda, M., Hama, S., Yamaji, H., Kondo, A., Izumoto, E., & Fukuda, H. (2004). Facilitatory effect of immobilized lipase-producing *Rhizopus oryzae* cells on acyl migration in biodiesel–fuel production. *Biochem Eng J*, 23, 45-51.
- Ong, E. S., Cheong, J. H., & Goh, D. (2006). Pressurized hot water extraction of bioactive or marker compounds in botanicals and medicinal plant materials. *Journal of Chromatography A*, 1112(1-2), 92-102.
- Oommen, T. V. (2002). Vegetable oils for liquid-filled transformers. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 18(1), 6-11.
- Oommen, T. V., & Claiborne, C. C. (1999). U.S. Patent No. 5 949 017 A.
- Özdemir, N., & Denkbaş, E. B. (2003). Hayat veren yağlar: Omega yağları. *Bilim ve Teknik Dergisi*, 78-80.
- Patent, 이만식, 백재호, 류영복, & 이선도. (2012). Environmentally affinitive vegetable insulating oil composition. <https://patents.google.com/patent/KR101451289B1/en>, KR101451289B1.
- Paul, A. P., Nassour, A., Jelsch, C., Guillot, B., Kubicki, M., & Lecomte, C. (2012). A critical analysis of dipole-moment calculations as obtained from experimental and theoretical structure factors. *Acta Crystallographica Section A*, 68, 715-728.
- Pawliszyn, J. (2003). Sample preparation: Qua Vadis ? *Analytical Chemistry*, 75(11), 2543.
- Pearson, R. G. (1988). Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry. *Inorganic Chemistry*, 27(4), 734-740.
- Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244-13249.

- Peterson, L., & Golas, N. (2006). European Patent Office Patent No. EP1945717A4.
- Phan, T. T., Witthayapanyanon, A., Harwell, J. H., & Sabatini, D. A. (2010). Microemulsion-based vegetable oil detergency using an extended surfactant. *Journal of Surfactants and Detergents*, 13, 313-319.
- Piva, G. S., Weschenfelder, T. A., Franceschi, E., Cansian, R. L., Paroul, N., & Steffens, C. (2018). Linseed (*Linum usitatissimum*) Oil Extraction Using Different Solvents. *Food Technology and Biotechnology*, 56(3), 366-372.
- Pradhan, R. C., Meda, V., Naik, S. N., & Tabil, L. (2010-B). Physical Properties of Canadian Grown Flaxseed in Relation to Its Processing. *International Journal of Food Properties*, 13(4), 732-743.
- Pradhan, R. C., Meda, V., Rout, P. K., Naik, S., & Dalai, A. K. (2010-A). Supercritical CO₂ extraction of fatty oil from flaxseed and comparison with screw press expression and solvent extraction processes. *Journal of Food Engineering*, 98(4), 393-397.
- Rafiq, M., Lv, Y. Z., Zhou, Y., Ma, K. B., Wang, W., Li, C. R., & Wang, Q. (2015). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 308-324.
- Rao, U. M., Sood, Y. R., & Jarial, R. K. (2016). Oxidation stability enhancement of a blend of mineral and synthetic oils. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 32(2), 43-47.
- Rouabeh, J., Barki, L. M., Hammami, A., Jallouli, I., & Driss, A. (2019). Studies of different types of insulating oils and their mixtures as an alternative to mineral oil for cooling power transformers. *Heliyon*, 5(3), 3.
- Rouse, T. O. (1998). Mineral oil in transformers. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, Vol. 14(3), 6-13.
- Ruuska, H., Arola, E., Kannus, K., Rantala, T. T., & Valkealahti, S. (2008). Feasibility of density functional methods to predict dielectric properties of polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 128, 064109.
- Segatin, N., Zontar, T. P., & Ulrih, N. P. (2020). Dielectric Properties and Dipole Moment of Edible Oils Subjected to ‘Frying’ Thermal Treatment. *MDPI-Foods*, 9, 900-917.
- Shankar, R., Senthilkumar, K., & Kolandaivel, P. (2009). Calculation of Ionization Potential and Chemical Hardness: A Comparative Study of Different Methods. *International Journal of Quantum Chemistry*, 109(4).
- Sharma, R. K., & Bakhshi, N. N. (1991). Upgrading of Tall Oil to Fuels and Chemicals Over HZSM-5 Catalyst Using Various Diluents. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69, 1082-1086.

- Siddiqui, S. A. (2020). Molecular modelling and simulation for the design of molecular diodes using density functional theory. *Molecular Simulation*, 46(6), 460-467.
- Silva, R. B., Oliveira, P. A., Moraes, G. C., Avarenga, A. V., & Costa-Felix, R. B. (2017). Ultrasound as ametrological tool for monitoring transesterification kinetics. Ch. 11, pp 197-214. Edit. Farrukh, M. A.; Chemical Kinetic. Croatia: In Tech.
- Silva, S. A., Sampaio, G. R., & Torres, E. A. (2020). Phytosterols Content in Vegetable Oils of Brazil: Coconut, Safflower, Linseed and Evening Primrose. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 63(6), 1-8.
- Sim, S. F., & Ting, W. (2012). An automated approach for analysis of Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra of edible oils. *Talanta*, 88, 537-543.
- Siouti, A., & Ali, A. B. (2019). Evaluation of Solar Energy Potential for the Red Sea Project, Kingdom of Saudi Arabia. *Natural Resources*(10), 96-114.
- Smalo, H. S., Astrand, P., & Ingebrigtsen, S. (2010). Calculation of ionization potentials and electron affinities for molecules relevant for streamer initiation and propagation. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 17(3), 733-741.
- Snyder, L. C. (1974). Molecular dipole moments from SCF calculations in a Gaussian basis: Comparison with experiment. *Journal of Chemical Physics*, 61, 747.
- Soria, A. C., & Villamiel, M. (2010). Effect of ultrasound on the technological properties and bioactivity of food: a review. *Trends in Food Science & Technology*(21), 323-331.
- Soxhlet, F. (1879). Die gewichtsanalytische Bestimmung des Milchfettes. *Dingler's Polytechnisches Journal*, 232, 461-465.
- Spatari, C., Luca, M. D., Ioele, G., & Ragno, G. (2017). A critical evaluation of the analytical techniques in the photodegradation monitoring of edible oils. *Food Science and Technology*, 76, 147-155.
- Sun, D. W. (2005). *Emerging technologies for food processing*. Elsevier Academic Press, London, 771.
- Suslick, K. S. (1988). *Ultrasound: Its Chemical, Physical and Biological Effects* (Cilt 1). New York, USA: VCH Publishers.
- Tasic, D. R., & Klofutar, C. (1999). Characteristics of Vegetable Oils of Some Slovene. *Acta Chim. Slov.*, 46(4), 511-521.
- Tekin, A. (2018, Şubat 26). GDM402 Yağ Teknolojisi. Ekim 2020 tarihinde Ankara Üniversitesi Açık Ders Malzemeleri: https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/66528/mod_resource/content/0/4.Hafta.pdf adresinden alındı

- Thiex, N. (2009). Evaluation of Analytical Methods for the Determination of Moisture, Crude Protein, Crude Fat, and Crude Fiber in Distillers Dried Grains with Solubles. *Journal of AOAC International*, 92(1), 61-73.
- Thomson, L. U., Rickard, S. E., Orcheson, L. J., & Seidl, M. M. (1996). Flaxseed and its lignan and oil components reduce mammary tumor growth at a late stage of carcinogenesis. *Carcinogenesis*, 17, 1373-1376.
- Tuberoso, C., Kowalczyk, A., Sarritzu, E., & Cabras, P. (2007). Determination of antioxidant compounds and antioxidant activity in commercial oilseeds for food use. *Food Chemistry*, 103, 1494–1501.
- US EPA Method 3540. (1995). Washington, DC, USA: US Government Printing Office.
- US EPA Method 8100. (1986). Washington, DC, USA: US Government Printing Office.
- Vereshchagin, A. G., & Novitskaya, G. V. (1965). The triglyceride composition of linseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 42, 970-974.
- Waldeback, M. (2005). Pressurized liquid extraction, a sustainable technique with added values. PhD Thesis.
- Wang, K., Wang, F., Lou, Z., Han, Q., Zhao, Q., Hu, K., . . . Li, J. (2020). Relationship between the Electrical Characteristics of Molecules and Fast Streamers in Ester Insulation Oil. *International Journal of Molecular Sciences*, 21, 974-987.
- Wang, Y., Wang, F., Li, J., Liang, S., & Zhou, J. (2018). Electronic Properties of Typical Molecules and the Discharge Mechanism of Vegetable and Mineral Insulating Oils. *Energies*, 11, 523.
- Yıldırım, M. U., & Arslan, N. (2013). Seçilmiş Keten (*Linum usitatissimum* L.) Hatlarının Bazı Bitkisel Özelliklerinin Karşılaştırılması. *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 22(2), 59-68.
- Yoshida, Y., & Etsuo, N. I. (2003). Antioxidant Effects of Phytosterol and Its Components. *Journal of Nutritional Science and Vitaminology*, 49, 277-280.
- Yu, X., Hou, H., & Wang, B. (2017). Prediction on Dielectric Strength and Boiling Point of Gaseous Molecules for Replacement of SF6. *Journal of Computational Chemistry*, 38, 721-729.
- Zhang, Y., Dub, M. A., McLean, D. D., & Kates, M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technol*, 90, 229-240.
- Zhang, Z. S., Wang, L. J., Li, D., Li, S. J., & Ozkan, N. (2011). Characteristics of flaxseed oil from two different flax plants. *Int J Food Prop*, 14(6), 1286-1296.

EKLER

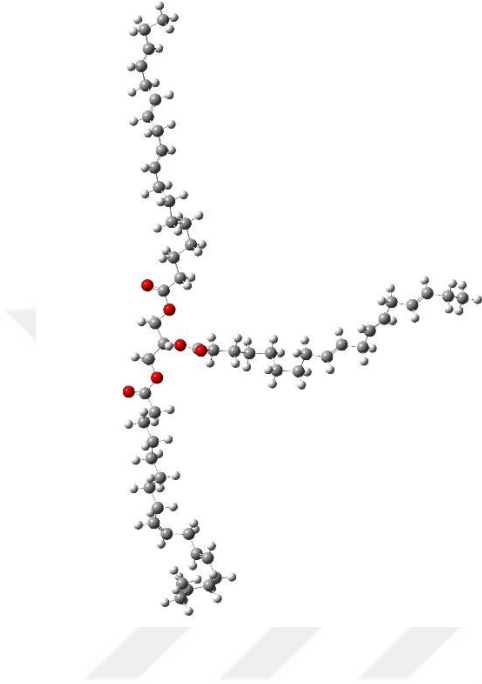
EK 1 Trigliserit Molekül Yapıları

EK 2 Keten Tohumu Yağının Delinme Gerilimi Verileri

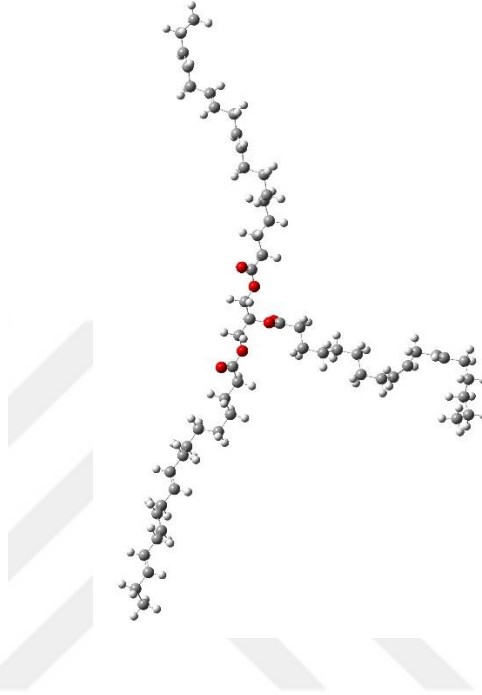


EK 1 Trigliserit Molekül Yapıları

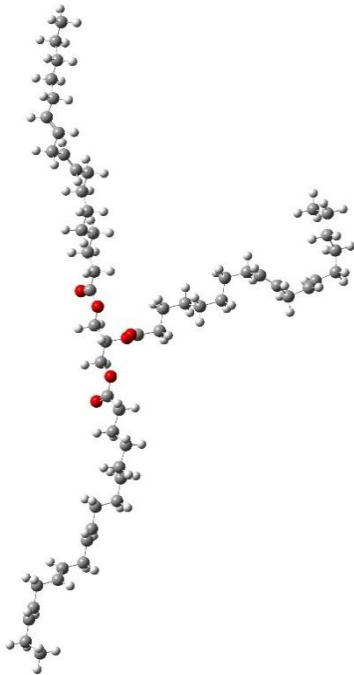
Ln-Ln-L molekülü



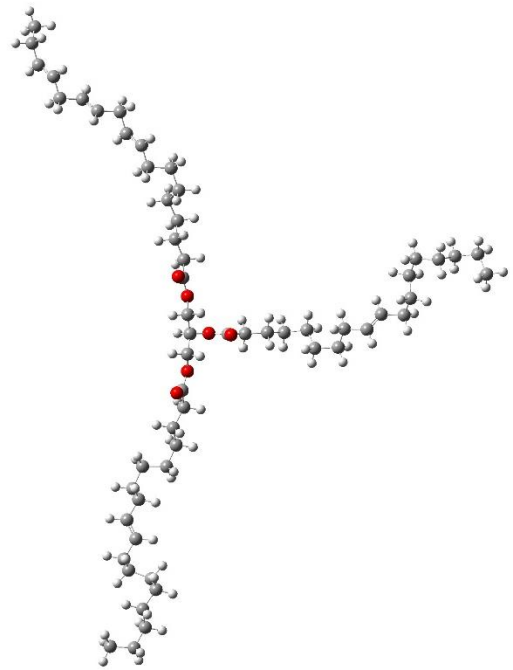
Ln-L-Ln molekülü



Ln-L-L molekülü



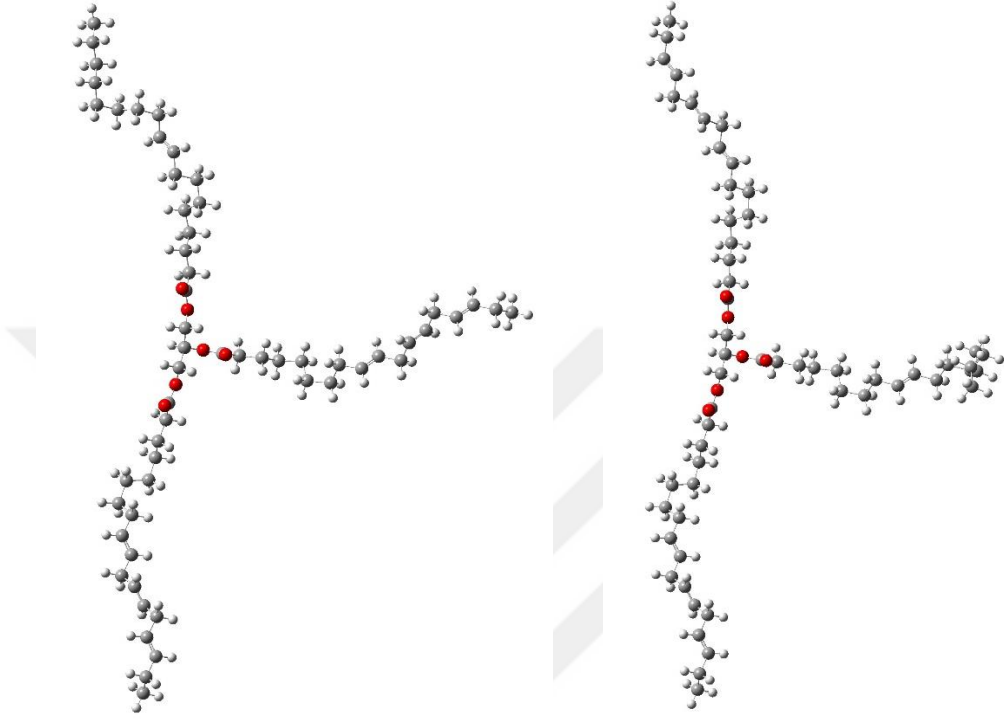
Ln-O-O molekülü



EK 1 Triglicerit Molekül Yapıları (Devam)

Ln-Ln-O molekülü

Ln-O-Ln molekülü



EK 2 Ketan Tohumu Yağının Delinme Gerilimi Verileri

Elektrot aralığı	2,5 mm			1 mm		
Artış oranı	0,5kV/s	2kV/s	3kV/s	0,5kV/s	2kV/s	3kV/s
1. Ölçüm seti (kV)	48,4	51,3	57,2	24,1	24,2	24,6
	44,2	49,6	53,6	23,5	25,2	26,2
	47,9	48,4	53,0	22,1	24,1	26,9
	45,2	55,1	56,8	21,7	24,0	25,7
	45,5	51,7	51,9	23,9	23,0	26,8
	46,4	51,9	53,3	23,8	25,4	23,5
s	1,63	2,29	2,17	1,02	0,88	1,33
$\bar{x}$	46,27	51,33	54,30	23,18	24,32	25,62
$(\sum \bar{x})/3$	50,63 kV			24,37 kV		
2. Ölçüm seti (kV)	51,6	55,8	50,3	23,8	24,7	26,0
	47,5	56,5	55,5	20,2	25,0	25,3
	52,7	54,8	>60	22,9	23,0	25,5
	48,4	58,2	>60	23,7	24,5	24,2
	48,9	57,5	>60	24,1	23,6	24,4
	52,4	53,8	>60	21,5	24,9	24,9
s	2,25	1,65	4,02	1,54	0,80	0,68
$\bar{x}$	50,25	56,10	57,63	22,70	24,28	25,05
$(\sum \bar{x})/3$	54,66 kV			24,01 kV		
3. Ölçüm seti (kV)	39,2	47,2	58,2	20,8	23,7	23,5
	38,6	46,8	58,9	21,9	24,3	24,0
	38,2	46,8	59,4	22,7	23,6	24,9
	38,5	47,9	52,6	21,3	23,3	21,5
	41,1	46,8	54,8	22,2	24,3	25,1
	41,9	47,6	50,9	22,5	24,0	24,4
s	1,54	0,48	3,56	0,73	0,40	1,31
$\bar{x}$	39,58	47,18	55,8	21,9	23,87	23,9
$(\sum \bar{x})/3$	47,52 kV			23,22 kV		

EK 2 Ketan Tohumu Yağının Delinme Gerilimi Verileri (devam)

Elektrot aralığı	2,5 mm			1 mm		
Artış oranı	0,5kV/s	2kV/s	3kV/s	0,5kV/s	2kV/s	3kV/s
4. Ölçüm (kV)	41,6	52,6	54,4	22,9	24,8	23,6
	45,5	52,6	54,6	22,7	24,8	24,1
	45,5	49,0	54,7	20,6	24,2	23,8
	46,4	49,2	54,7	19,8	22,7	23,6
	43,7	43,5	53,0	20,3	23,6	23,7
	43,4	47,0	53,5	21,9	22,4	24,1
s	1,77	3,47	0,72	1,31	1,03	0,23
$\bar{x}$	44,35	48,98	54,15	21,37	23,75	23,82
$(\sum \bar{x})/3$	49,16 kV			22,98 kV		
5. Ölçüm (kV)	42,8	48,7	54,6	22,5	24,8	24,1
	43,4	55,2	57,2	19,1	23,5	22,5
	46,3	51,2	52,2	21,2	23,1	22,7
	43,3	55,2	56,5	22,1	23,4	24,2
	44,6	51,8	51,9	18,5	23,4	23,6
	45,9	53,3	49,6	20,9	22,1	24,4
s	1,46	2,52	2,94	1,60	0,86	0,81
$\bar{x}$	44,38	52,57	53,67	20,72	23,38	23,58
$(\sum \bar{x})/3$	50,21 kV			22,56 kV		
6. Ölçüm (kV)	47,6	50,4	52,8	22,0	22,9	24,8
	41,5	48,3	54,2	21,2	23,2	23,3
	45,3	54,8	54,7	22,1	22,0	23,1
	41,3	52,6	53,7	20,5	22,4	23,6
	41,5	52,0	54,6	18,7	22,4	20,7
	46,9	52,6	53,2	20,0	22,9	23,3
s	2,93	2,21	0,77	1,30	0,44	1,34
$\bar{x}$	44,02	51,78	53,87	20,75	22,63	23,13
$(\sum \bar{x})/3$	49,89 kV			22,17 kV		

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Murat DOĞANER

Doğum Yeri : Adana

Doğum Tarihi : 17/02/1991

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Yıl)

Lise : Açık Öğretim Lisesi (2013)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2014-2018)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

(Şubat 2019 – Ocak 2021)