

Utjecaj sastava tijesta na tehnološke karakteristike trodimenzionalno ispisanih keksa

Grgić, Tomislava

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:931063>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-10**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Tomislava Grgić

1248/PI

Zagreb, srpanj 2020

**UTJECAJ SASTAVA TIJESTA NA
TEHNOLOŠKE
KARAKTERISTIKE
TRODIMENZIONALNO
ISPISANIH KEKSA**

Rad je izrađen u Laboratoriju za procesno-prehrambeno inženjerstvo na Zavodu za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom doc. dr. sc. Tomislave Vukušić Pavičić uz pomoć mag. ing. Mie Ivanov.

ZAHVALA

Veliku zahvalnost dugujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Tomislavi Vukušić Pavičić koja mi je omogućila izradu diplomskog rada. Zahvaljujem se na stručnim savjetima, prijateljskoj podršci, povjerenju, strpljenju te uloženom vremenu.

Posebno se zahvaljujem svojim roditeljima i sestri na bezuvjetnoj ljubavi i vjeri. Hvala na razumijevanju i osmijehu u teškim i lijepim trenucima. Također, hvala prijateljima i kolegama koji su studiranje učinili posebnim.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo

Laboratorij za procesno-prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

UTJECAJ SASTAVA TIJESTA NA TEHNOLOŠKE KARAKTERISTIKE TRODIMENZIONALNO ISPISANIH KEKSA

Tomislava Grgić, 1248/PI

Sažetak: *Trodimenzionalni ispis hrane je tehnologija kojom je moguće proizvesti hranu prilagođenog i personaliziranog oblika. Svrha ovog rada je osmisлити i optimirati recepture tijesta za kekse namijenjene 3D printanju temeljenom na ekstruziji, kao i istražiti čimbenike koji utječu na mogućnost i preciznost printanja te kvalitetu konačnog 3D oblika. Ispitana su reološka svojstva šest formulacija tijesta s različitim vrstama masnoća (maslinovo ulje, maslac) te brašna (zobeno, raženo, rižino, rogačevo) na dosljednost 3D ispisa. Ponovljivost i točnost printa određena je mjerenjem brzine printanja, širine ispisanih slojeva i visine konačnih 3D oblika te je dokazana povezanost između navedenih parametara s brzinom ispisa i brzinom ekstruzije. Dokazana je povezanost između reoloških svojstava smjese te mogućnosti i točnosti 3D ispisa, te je zaključeno kako su isprintani slojevi smjese s većom viskoznosti stabilniji, a konačni 3D oblici gotovog proizvoda precizniji.*

Ključne riječi: 3D printanje, ekstruzija, preciznost ispisa, reološka svojstva

Rad sadrži: 59 stranica, 19 slika, 15 tablica, 78 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u: Knjižnica Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: doc. dr. sc. *Tomislava Vukušić Pavičić*

Pomoć pri izradi: mag. ing. Mia Ivanov

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. Prof. dr. sc. *Zoran Herceg (predsjednik)*
2. Doc. dr. sc. *Tomislava Vukušić Pavičić (mentor)*
3. Izv. prof. dr. sc. *Dubravka Novotni (član)*
4. Doc. dr. sc. *Nikolina Čukelj Mustać (zamjena)*

Datum obrane: 01. srpnja 2020.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb

Faculty of Food Technology and Biotechnology

Department of Food Engineering

Laboratory for Food Processes Engineering

Scientific area: Biotechnical Science

Scientific field: Food Technology

INFLUENCE OF DOUGH COMPOSITION ON TECHNOLOGICAL CHARACTERISTICS OF THREE-DIMENSIONAL PRINTED COOKIES

Tomislava Grgić, 1248/PI

Abstract: *Three-dimensional food printing is a technology capable for producing customized food and personalized food designs. The purpose of this paper is to design and optimize cookie dough formulations for 3D extrusion-based printing, as well as to explore factors that affect the printability and printing precision, and the quality of the final 3D shapes. The influence of rheological properties of six dough formulations with different types of flour (oat, rye, rice, carob) and two types of fats (olive oil, butter) on the consistency of 3D printing was tested. The relationship between rheological properties of mixtures and the ability and accuracy of 3D printing have been demonstrated. It was concluded that the printed layers of mixtures with higher viscosity are more stable and the final 3D shapes are more accurate. The reproducibility and accuracy of the printed shapes were determined by measuring the printing speed, the width of the printed layers and the height of the final 3D shapes. The correlation between these parameters with print speed and extrusion rate has been demonstrated.*

Keywords: 3D printing, extrusion, printing precision, rheological properties

Thesis contains: 59 pages, 19 figures, 15 tables, 78 references

Original in: Croatian

Graduated Thesis in printed and electronic (pdf format) version is deposited in: Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb.

Mentor: PhD. *Tomislava Vukušić Pavičić*, Assistant professor

Rewievers:

1. PhD. *Zoran Herceg*, Full professor (*president*)
2. PhD. *Tomislava Vukušić Pavičić*, Assistant professor (*mentor*)
3. PhD. *Dubravka Novotni*, Associate professor (*member*)
4. PhD. *Nikolina Čukelj Mustač*, Assistant professor (*substitute*)

Thesis defended: 1 July 2020

SADRŽAJ:

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. ADITIVNE TEHNOLOGIJE	3
2.2. PRINTANJE NA PRINCIPU EKSTRUZIJE.....	4
2.2.1. Mehanizam printanja (ekstruzije)	5
2.2.2. Svojstva materijala.....	6
2.2.3. Parametri procesa printanja.....	6
2.2.4. Procesi obrade nakon printanja.....	8
2.3. FUNKCIONALNA I PERSONALIZIRANA HRANA TE 3D PRINTANJE.....	9
2.4. KEKS.....	10
2.4.1. BRAŠNA ZA PROIZVODNJU (FUNKCIONALNIH) KEKSA	11
2.5. REOLOŠKA SVOJSTVA TIJESTA ZA 3D PRINTANJE	14
2.5.1. Reologija tijesta za kekse.....	15
3. MATERIJALI I METODE	17
3.1. MATERIJALI.....	17
3.1.1. Pribor i aparatura.....	19
3.2. METODE RADA	19
3.2.1. Priprema smjesa za 3D ispis.....	19
3.2.2. Izvedba printanja.....	20
3.2.3. Određivanje fizikalno – kemijskih karakteristika pripremljenih smjesa.....	22
3.2.4. Debljina isprintanih oblika	23
3.2.5. Ispitivanje širine isprintanog sloja.....	24
3.2.6. Parametri boje	24
3.2.7. Određivanje gubitka vlage pečenjem	26
3.2.8. Analiza isprintanih 3D oblika	27
3.2.9. Statistička analiza.....	29
4. REZULTATI I RASPRAVA	30
4.1. REOLOŠKA SVOJSTVA	30
4.2. ODREĐIVANJE MASE ISPRINTANIH OBLIKA	34
4.3. DEBLJINA/VISINA UZORAKA I ODREĐIVANJE ŠIRINA ISPRINTANOG SLOJA	36
4.4. ODREĐIVANJE PARAMETARA BOJE	40
4.5. PONOVLJIVOST PRINTA	44

4.6. BRZINA EKSTRUZIJE	48
5. ZAKLJUČCI.....	52
6. LITERATURA.....	53

1. UVOD

Trodimenzionalni ispis ili aditivna tehnologija opisuje se kao slojevito printanje uzorka na temelju unaprijed računalno (CAD) dizajniranog 3D modela. Jedinstvena prednost 3D printanja hrane jest minimalna radna snaga te proizvodnja složenih oblika što ovu tehnologiju čini pogodnom u brzorastućoj industriji robe široke potrošnje, odnosno prehrambenoj industriji (Sun i sur., 2015). U prehrambenom sektoru 3D tehnologija predstavlja brojne potencijalne prednosti poput prilagođenog i personaliziranog dizajna hrane te pojednostavljenog lanca opskrbe (Liu i sur., 2017). Osim što omogućava razvoj personaliziranih jestivih oblika, omogućuje i optimiranje prehrane s obzirom na prehrambena ograničenja pojedinca kroz proizvode sa smanjenim udjelom šećera, soli, bezglutenske proizvode i mnoge druge (Mantihal i sur., 2017). Također, 3D printanje hrane kao vrlo učinkovit proces podrazumijeva manji utrošak energije i manju količinu otpada (Dankar i sur., 2018). Ova tehnologija proširuje izvor dostupnih prehrambenih materijala upotrebom onih netradicionalnih sirovina kao što su insekti, biljni materijali s visokim udjelom vlakana te nusproizvodi biljnog i životinjskog porijekla (Payne i sur., 2016).

U 3D printanju hrane trenutno se koriste četiri tehnike printanja, a to su printanje na principu ekstruzije, printanje sa selektivnim sinteriranjem, printanje primjenom vezivnog sredstva i tintni ispis (Pérez i sur., 2019). Trenutno najčešća tehnika je printanje na principu ekstrudiranja koja se obično primjenjuje za ispis rastopljene čokolade, tijesta, pire krumpira te sira (Derossi i sur., 2019; Liu i sur., 2019). Na kvalitetu ispisa presudna su reološka i toplinska svojstva, upotreba aditiva i sastav prehrambenih materijala te optimalno podešeni parametri procesa printanja (Godoi i sur., 2016; Liu i sur., 2017; Dankar i sur., 2018; Yang i sur., 2018).

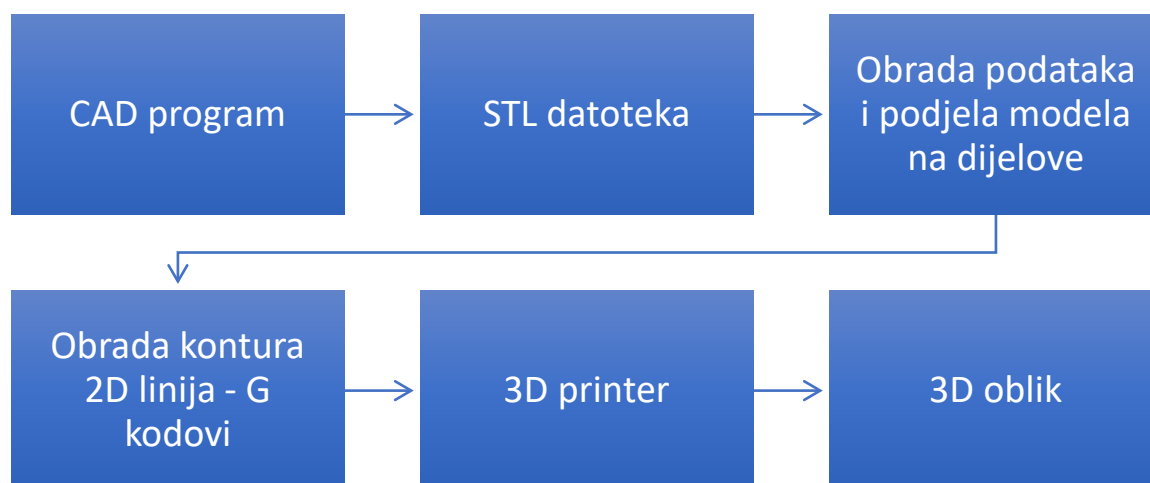
Zbog svojih reoloških svojstava tijesto za kekse smatra se jednim od najuspješnijih materijala za 3D ispis hrane. Međutim, budući da se sastoji od više sastojaka s različitim kemijskim sastavom, različitim uvjetima upotrebe i skladištenja, potrebno je pronaći njihove optimalne omjere kako bi se dobio homogen sustav prikladan za 3D ispis. Stoga, s ciljem postizanja dosljednog ispisa u dosadašnjim se istraživanjima tradicionalnim recepturama tijesta za kekse mijenjao omjer sastojaka ili su se dodavali aditivi (Lipton i sur., 2010; Kim i sur., 2019). A kako bi se uz precizno isprintan 3D oblik dobio i personalizirani proizvod prilagođen prehrambenim potrebama pojedinaca, postojećim sirovinama dodani su funkcionalni sastojci.

Cilj ovog rada je osmisliti i optimirati recepture tijesta za 3D printane kekse s povećanom hranjivom vrijednošću. Istražit će se utjecaj reoloških svojstava tijesta ovisno o odabiru brašna (zobeno, raženo, rogačevo, rižino) i masti (maslinovo ulje, maslac) na dosljednost i preciznost 3D ispisa. Također, ispitat će se ponovljivost printa te povezanost između parametara procesa printanja i reoloških svojstava smjesa s dimenzijama i točnošću ispisanih 3D oblika.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. ADITIVNE TEHNOLOGIJE

Trodimenzionalni (3D) ispis, također poznat kao aditivna tehnologija, prvi puta u prehrambeni sektor uveli su istraživači sa Sveučilišta Cornell koristeći 3D pisač koji je radio na principu ekstruzije (Fab@home) (Liu i sur., 2017). Ova digitalizirana tehnologija je svoju primjenu pronašla na raznim područjima poput medicine, gastronomije, prehrambenog inženjerstva te umjetnosti. Karakterizira ju nanošenje materijala na principu "sloj po sloj" na temelju unaprijed dizajnirane datoteke. 3D objekt digitalno se izrađuje pomoću CAD programa i pretvara se u STL (engl. *Stereolithography*) datoteku koja je najčešći format za 3D ispis te koja sadrži podatke o geometriji 3D objekta (Vithani i sur., 2018). Kada se dobije STL zapis 3D modela pohranjeni se podaci obrađuju kako bi se 3D oblik podijelio na dijelove. Rezultat toga je skup 2D kontura koje se dalje obrađuju kako bi se dobile upravljačke naredbe (Hager i sur., 2016). Nastali niz podatkovnih putokaza odnosno matematičkih putanja su G kodovi koji usmjeravaju i određuju poziciju glave i platforme 3D printera. Tijek procesa 3D ispisa prikazan je na slici 1. U 3D tehnologiji može se koristiti široki raspon materijala poput metala, prahova, polimera, prehrambenih materijala te živih tkiva.



Slika 1. Tijek procesa 3D ispisa

U prehrambenom sektoru trenutno su dostupne četiri tehnike 3D printanja hrane (Sun i sur., 2018; Pérez i sur., 2019):

- printanje na principu ekstrudiranja
- printanje sa selektivnim sinteriranjem
- printanje primjenom vezivnog sredstva
- tintni ispis

Printanje na principu ekstrudiranja obično se primjenjuje za ispis rastopljene čokolade ili mekih materijala poput tijesta, pire krumpira te sira (Yang i sur., 2015). Printanje selektivnim sinteriranjem omogućava proizvodnju složenih 3D struktura visoke razlučivosti. Raspoloživi materijali su praškasti poput šećera i škroba. S ciljem proširivanja primjene ove tehnologije neophodno je proširiti raspon raspoloživih namirnica (Liu i Zhang, 2019). Printanje primjenom veziva temelji se na nanošenju slojeva praha između kojih se na točno određenim mjestima dodaje vezivo (Liu i Zhang, 2019). Ova se tehnologija koristi za proizvodnju složenih i kompliciranih te šarenih jestivih oblika. Kod tintnog se ispisa kapljice iz termalne ili piezoelektrične glave oslobađaju do područja koji se želi ukrasiti ili ispuniti (Liu i Zhang, 2019).

2.2. PRINTANJE NA PRINCIPU EKSTRUZIJE

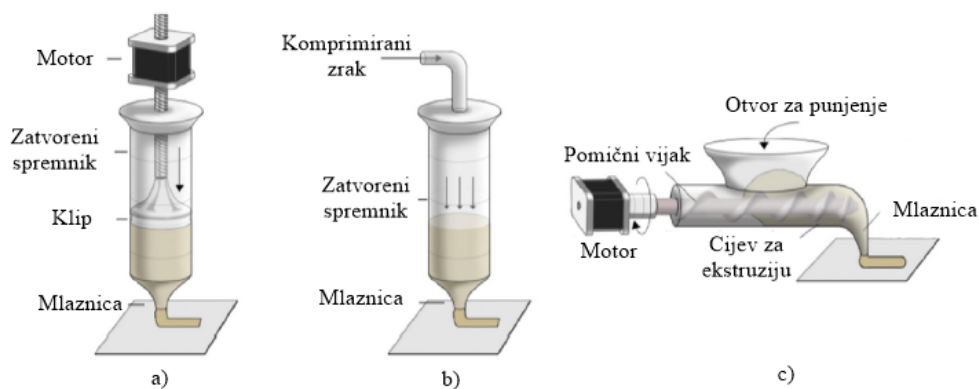
3D printanje na principu ekstruzije najprije je uvedeno za izradu proizvoda od plastike, a kasnije se primjena proširila na printanje prehrambenih proizvoda. Tijekom printanja hrane pastozna se smjesa ili rastopljeni materijal kontinuirano iz pokretne mlaznice nanosi na prethodne slojeve (Liu i sur., 2017). Ova se tehnika printanja koristi za ispis širokog spektra mekih materijala, međutim tiskanje složenih i osjetljivih oblika je ograničeno zbog izobličenja, iskrivljavanja i narušavanja 3D oblika. Za izradu kompleksnih i osjetljivih 3D oblika tijekom printanja potreban je potporanj koji će podupirati geometriju proizvoda te koji se u završnoj fazi procesa printanja mora ručno ukloniti. Ovakav proces printanja usporava brzinu ispisa te uzrokuje veće materijalne troškove. Stoga, kako bi se isprintale točne i stabilne 3D strukture potrebno je poznavati odgovarajuću tehnologiju i svojstva materijala (Liu i sur., 2017).

Za preciznost 3D oblika odgovorno je nekoliko tehnoloških faktora (Liu i Zhang, 2019):

- mehanizam printanja (mehanizam ekstruzije)
- svojstva materijala
- parametri procesa printanja
- procesi obrade nakon printanja

2.2.1. Mehanizam printanja (ekstruzije)

Tri su mehanizma ekstruzije u 3D printanju hrane, a to su ekstruzija pomoću puža, ekstruzija pomoću komprimiranog zraka te ekstruzija na bazi šprice (Liu i sur., 2017). Kod postupka ekstrudiranja pomoću puža prehrambeni se materijal ubacuje u široki otvor za punjenje te se pomičnim vijkom, kojeg pokreće motor, kontinuirano kreće prema vrhu mlaznice uz minimalnu mogućnost stvaranja mjehurića zraka (Sun i sur., 2018). Ovaj mehanizam 3D printanja nije pogodan za materijale s velikom viskoznošću i mehaničkom čvrstoćom (Liu i sur., 2017). Mehanizam ekstruzije potpomognut komprimiranim zrakom zasnovan je na istiskivanju materijala iz zatvorenog spremnika, pomoću tlaka zraka kojeg proizvodi pneumatska pumpa, do vrha mlaznice (Sun i sur., 2018). Pumpa može istovremeno pokretati više ekstruzijskih glava 3D pisaača pomoću regulacijskih ventila. Ovaj tip 3D printanja pogodan je za ispis materijala male viskoznosti (Liu i sur., 2017). Kako bi se izbjegla kontaminacija isprintanog materijala prisutan je filtrirajući sistem koji je neophodan za pročišćavanje zraka (Sun i sur., 2018). Ekstruziju na temelju šprice čini šprica koja se puni materijalom za printanje te motor koji pokreće proces ekstruzije. Brzina ekstruzije, odnosno brzina kojom će se materijal istisnuti kroz mlaznicu prilagođava se promjenom brzine motora (Sun i sur., 2018). Ovaj mehanizam ekstruzije pogodan je za printanje materijala veće viskoznosti i mehaničke čvrstoće (Liu i sur., 2017). Prednost ekstruzije pomoću puža u odnosu na preostala dva mehanizma ekstrudiranja jest kontinuirano dovođenje materijala što ubrzava i olakšava sam proces 3D printanja. Međutim, mehaničke komponente uređaja kod 3D printanja pomoću komprimiranog zraka ili šprice nisu u kontaktu s prehrambenim materijalom te se smanjuje rizik od njegove kontaminacije i to je prednost ova dva mehanizma u odnosu na ekstruziju pomoću puža. Na slici 2 prikazani su mehanizmi ekstruzije u 3D printanju hrane pri čemu je pod a) mehanizam ekstruzije na bazi šprice, b) mehanizam ekstruzije na temelju komprimiranog zraka te pod c) mehanizam ekstruzije pomoću puža.



Slika 2. Mehanizmi ekstruzije u 3D printanju hrane (Sun i sur., 2018)

2.2.2. Svojstva materijala

Kod printanja zasnovanom na ekstruziji za uspješan ispis presudna su svojstva prehrambenih materijala poput vlage, reoloških (koeficijent konzistencije, indeks tečenja, viskoznost) i toplinskih svojstava (Pérez i sur., 2019). Viskoznost nekog materijala treba biti dovoljno mala da se materijal lako ekstrudira, ali dovoljno velika kako bi se naknadno isprintanim slojevima održala stabilnost (Liu i Zhang, 2019). Do danas uspješno su printani mnogi prehrambeni materijali poput tijesta za pizzu i kekse, sira, čokolade itd. Međutim, brojne namirnice nemaju odgovarajuća svojstva za ispis, kao što su voće i povrće, te je prije samog printanja potrebna njihova obrada. S obzirom da na ispis hrane utječu brojni čimbenici optimiranje procesa printanja predstavlja složen zadatak. Poznavanje reoloških parametara materijala i podešavanje parametara ispisa te njihovo međusobno usklađivanje ključni su čimbenici za uspješno printanje preciznih 3D struktura.

2.2.3. Parametri procesa printanja

Četiri su glavna parametra procesa printanja koja utječu na preciznost ispisa: visina mlaznice (udaljenost mlaznice od podloška), promjer mlaznice, brzina printanja i brzina ekstruzije (Liu i sur., 2017). U procesu printanja mlaznica se kreće po XYZ osi (Kartezijev koordinatni sustav) kako bi podesila svoj položaj u odnosu na platformu, a brzina kojom se printanje odvija predstavlja brzinu printanja. U prethodnom istraživanju o 3D printanju čokolade Hao i sur. (2010) pokazali su kako je visina mlaznice, tj. udaljenost njezinog vrha od

platforme (podloška) imala važnu ulogu u preciznosti ispisa te je iz tog razloga razvijena sljedeća jednačina:

$$h_c = \frac{v_d}{v_n \times D_n} \quad [1]$$

Pri tome je h_c kritična visina mlaznice (mm), v_d je volumen ekstrudiranog materijala u jedinici vremena (mm^3/s), v_n je brzina pomicanja mlaznice (mm/s), a D_n promjer mlaznice (mm). Veći volumen istisnutog materijala od onog predviđenog, njegovo širenje, deblje ekstrudirani slojevi te loša preciznost posljedica su manje visine mlaznice od h_c , dok veća visina od h_c za posledicu ima nepravilno rasprostiranje materijala te netočno isprintani 3D oblik (Hao i sur., 2010). Također, Wang i sur. (2018) dokazali su kako je primjena mlaznice malog promjera (0,8 mm, 1,5 mm) dovela do lošeg i nedosljednog printanja, a upotreba mlaznice većeg promjera do nepreciznog printanja. Općenito vrijedi da će upotreba mlaznice manjeg promjera (ne manjeg od h_c) omogućiti ispis 3D objekta dobre razlučivosti, ali će se vrijeme potrebno za ispis povećati. Stoga, potrebno je postići ravnotežu između produktivnosti i preciznosti 3D printanja (Liu i sur., 2017).

Optimizacija brzine ekstruzije i brzine printanja također su važni parametri odgovorni za preciznost ispisa. Khalil i Sun (2007) predložili su jednačinu za izračunavanje kritične brzine printanja:

$$V_n = \frac{4Q}{\pi D_n^2} \quad [2]$$

pri čemu je V_n optimalna brzina printanja (mm/s), Q je brzina ekstrudiranja (mm^3/s), i D_n^2 promjer mlaznice. Eksperimentalnim promatranjem otkriveno je kako brzina printanja veća od V_n rezultira isprintanim slojem čiji je promjer manji od promjera mlaznice. Ako je brzina printanja manja od V_n promjer isprintanog sloja je obično veći od promjera mlaznice (Khalil i Sun, 2007). Također, prema istraživanju Wang i sur. (2018) u kojemu su ispitivali sposobnost printanja surimi gela, naveli su kako postoji linearna povezanost između brzine ekstruzije i brzine printanja. Prevelika brzina ekstruzije rezultira većim promjerom ekstrudiranih slojeva u odnosu na onaj željeni zbog ekstruzije većeg volumena/mase materijala, a nedosljedno printanje je posljedica premale brzine ekstruzije (Wang i sur., 2018).

Također, temperatura koja je najvažniji fizikalni faktor koji utječe na reološka svojstva materijala tijekom 3D ispisa treba biti dobro podešena (Liu i sur., 2017).

2.2.4. Procesi obrade nakon printanja

Budući da većina hrane koja se konzumira u svakodnevnom životu mora proći kroz naknadnu obradu (kuhanje, pečenje, prženje itd.) u idealnom slučaju 3D strukture trebale bi biti otporne na navedene procese (Liu i Zhang, 2019). Procesi obrade nakon printanja podrazumijevaju izlaganje 3D objekta termičkoj obradi tijekom koje dolazi do kemijskih reakcija i fizikalnih promjena poput denaturacije proteina, smanjenja sadržaja vode, promjena u boji, volumenu, teksturi i hranjivoj vrijednosti proizvoda (Sun i sur., 2018). Dva su glavna načina kojima se može održati stabilnost 3D oblika tijekom i nakon naknadnih procesa obrade, a to su kontrola te modificiranje recepta i dodavanje aditiva (Lipton i sur., 2010). Međutim, smatra se kako se sposobnost printanja i stabilnost 3D oblika mogu postići kontrolom fizikalnih, kemijskih, reoloških, strukturnih i mehaničkih svojstava materijala (Godoi i sur., 2016).

Glavni cilj i izazov današnjih istraživanja predstavlja pronalaženje idealnih parametara procesa printanja i fizikalno-kemijskih svojstava materijala kojima bi se postiglo precizno tiskanje uz što veće iskorištenje procesa. S obzirom na prehrambene potrebe potrošača ovom se tehnologijom nadogradnjom ili nadomještanjem te uklanjanjem ili obogaćivanjem sastavnih dijelova hrane lako proizvode funkcionalni proizvodi. Kako su boja, okus i tekstura hrane presudni za prihvatljivost proizvoda od strane potrošača, neophodno je proizvesti 3D jestivu strukturu s navedenim obilježjima.

2.3. FUNKCIONALNA I PERSONALIZIRANA HRANA TE 3D PRINTANJE

Funkcionalna hrana se prvi puta pojavila početkom 1980-tih u Japanu. To je svaka hrana koja osim hranjive vrijednosti ima pozitivan učinak na zdravlje, stanje uma i fizičke performanse. Odnosno, to je hrana koju čine sastojci za koje se zna da pozitivno djeluje na zdravlje ljudi, smanjuje rizik od razvoja bolesti te jača imunološki sustav (Ricon-Leon, 2003).

Prema Ministarstvu zdravstva Japana FOSHU je (Gibson i Williams, 2000):

- Hrana za koju se očekuje da zbog svog sastava ima specifične zdravstvene utjecaje ili hrana iz koje su uklonjeni alergeni.
- Hrana kod koje je utjecaj dodataka ili uklonjenih tvari znanstveno vrednovan i dobivena je dozvola za tvrdnje o specifičnom pozitivnom učinku na zdravlje.

Postoje različite vrste funkcionalnih sastojaka koji djeluju na različite načine, a to su vitamini i minerali, hrana smanjenog udjela kolesterola, prehrambena vlakna, probiotici, prebiotici i sinbiotici, antioksidansi, fitokemikalije te ljekovito bilje (Gibson i Williams, 2000).

3D printanje hrane omogućava proizvodnju personalizirane/funkcionalne hrane koja odgovara prehrambenim potrebama te ukusu ljudi različitih dobnih skupina, spola, zanimanja te načina života (Dankar i sur., 2018). Nizozemska organizacija za primijenjena znanstvena istraživanja (TNO) pokrenula je projekt kojem je cilj isprintati 3D hranu prilagođenog dizajna za starije osobe s poteškoćama u žvakanju i gutanju. TNO razvija i ispis 3D hrane obogaćene proteinima, vlaknima te vitaminima, koji se smatraju funkcionalnim sastojcima, namijenjene za sportaše (Dankar i sur., 2018). Pored toga, 3D printanje hrane vidi kao potencijalnu tehnologiju za proizvodnju hrane s novim sastojcima poput algi, kukaca, gljiva i sl. kao zamjena za one tradicionalne. Navedene sirovine predstavljaju alternativni izvor hranjivih tvari te pozitivno utječu na zdravlje, ali i na okoliš. Uz starije osobe, druga osjetljiva skupina su djeca. Derossi i sur. (2018) 3D tehnologiju su iskoristili za razvoj dječje personalizirane hrane na bazi voća obogaćene vitaminom D te mineralima poput Ca i Mg. Cilj je personalizirati hranu za djecu kako bi prihvatili i konzumirali “zdrave“ grickalice inovativnih oblika.

Ukoliko se 3D printanje hrane usmjeri prema prehrambeno – zdravstvenoj dimenziji poput borbe protiv pothranjenosti ili pretilosti ili prema jačanju imunološkog sustava potrošača, tada 3D tehnologija ima veliku prednost u odnosu na one konvencionalne (Portanguen i sur., 2019). Manji utrošak energije, upravljanje prirodnim resursima, sigurnost hrane te kulinarska

kreativnost faktori su koji pokreću ovu novu vrstu prehrambenog procesa (Portanguen i sur., 2019).

Kako bi se poboljšala reološka svojstva tijesta, kvaliteta i hranjiva vrijednost 3D ispisane hrane često se primjenjuju sirovine bogate vlaknima, proteinima, mineralima i vitaminima (Jiang i sur., 2019). U dosadašnjim istraživanjima u pripremi tijesta za kekse za 3D ispis najčešće je korišteno pšenično brašno (Kim i sur., 2019; Liu i sur., 2019), bezglutensko brašno (Yang i sur., 2018; Yang i sur., 2019), rižino i tapioka brašno (Pulatsu i sur., 2020

2.4. KEKS

Prema Pravilniku o žitaricama i proizvodima od žitarica (NN 81/2016) keks je proizvod dobiven pečenjem oblikovanog tijesta, a sadrži najmanje 6 % masti ili ulja, računato na ukupnu masu gotovog proizvoda i sadrži najviše 5 % vode. Glavni sastojci keksa su brašno, uglavnom brašno pšenice, masnoća i šećer dok se voda, jaja, tvari za rahljenje, sol, emulgatori, bojila i arome smatraju pomoćnim sirovinama. Keksi predstavljaju najveću kategoriju grickalica te se konzumiraju širom svijeta. Keks je obično bogat ugljikohidratima, masnoćama te šećerom, ali ne i vlaknima, vitaminima i mineralima (Awolu i sur., 2016). Stoga, sve je češće obogaćivanje receptura keksa s funkcionalnim sastojcima, a samim time se povećava njegova prehrambena vrijednost. Takvi se učinci često postižu povećanjem sadržaja brašna od cjelovitih žitarica s ciljem povećanja udjela prehrambenih vlakana, proteina te fitokemikalija (Vitali i sur., 2009) ili dodavanjem suhog voća sjemenki, orašastih plodova i mahunarki (Čukelj i sur., 2017). Budući da je brašno osnovni sastojak keksa, optimalnim odabirom sirovina nastoji se poboljšati funkcionalnost i nutritivna vrijednost keksa kao proizvoda. S obzirom da osiguravaju prehrambena vlakna, minerale, proteine, vitamine i antioksidanse žitarice se sve češće spominju u kontekstu funkcionalne hrane. Najčešće korištenu funkcionalnu hranu na bazi žitarica predstavljaju pšenica, zob, ječam, raž i heljda (Ötles i Cagindi, 2006). U proizvodnji keksa često se koriste masnoće koje sadrže povećani udio zasićenih masnih kiselina koje se vezuju uz povećane razine kolesterola te koronarne bolesti srca (Boobier i sur., 2006). Iz tog razloga cilj je primijeniti masnoću čiji primarni biokemijski profil čini viši udio nezasićenih i niži udio zasićenih masnih kiselina (npr. maslinovo ulje). Odsustvo glutena u proizvodima od žitarica značajno utječe na reologiju tijesta. Općenito, bezglutensko tijesto je manje kohezivno i elastično (Matos i Rosell, 2015). U proizvodnji bezglutenskog keksa koriste se smjese brašna

bez glutena kako bi se zamijenilo pšenično brašno i njegove komponente (posebice škrob i bjelančevine) te da bi se dobio proizvod usporediv s konvencionalnim keksima (Di Cairano i sur., 2018). U ovom istraživanju korištene su četiri vrste brašna: zobeno, raženo, rižino te rogačevo brašno od kojih se zobeno, rižino i rogačevo ubrajaju u bezglutenska brašna. Kod proizvodnje funkcionalnih ili bezglutenskih keksa potrebno je prilagoditi proces oblikovanja te se stoga 3D printanje nameće kao inovativno rješenje upravo za ovu kategoriju keksa.

2.4.1. Brašna za proizvodnju (funkcionalnih) keksa

2.4.1.1. Zobeno brašno

Zob je punozrnata žitarica rasprostranjena na području Europe i Sjeverne Amerike. Riječ je o važnoj poljoprivrednoj kulturi pri čemu je najpopularnija vrsta *Avena sativa L.* poznata kao bijela zob (Rasane i sur., 2013). Zbog visokog udjela dobro uravnoteženih proteina sadržaja, prehrambenih vlakana i fitokemikalija smatra se da konzumiranje zobi i njezinih prerađevina ima pozitivne učinke na zdravlje. Kliničkim studijama je dokazano kako zob predstavlja alternativni sastojak u bezglutenskoj prehrani ljudi oboljelih od celijakije te osigurava veći dnevni unos vlakana (Kaukinen i sur., 2013). Blagotvorni zdravstveni učinci zobi protiv gastrointestinalnih problema te antikancerogeni učinak povezuje se s visokim udjelom dijetalnih vlakana poput β -glukana te visokim udjelom proteina, lipida, esencijalnih aminokiselina, nezasićenih masnih kiselina, vitamina, minerala i bioaktivnih spojeva (Rasane i sur., 2013). β -glukan (2,3 – 8,5 %) je u vodi topljivo prehrambeno vlakno koje se sastoji od linearnih polimera glukoze povezanih β -(1-4) i β -(1-3) glikozidnim vezama te je poznato da snižava razinu kolesterola (zaštita od kardiovaskularnih bolesti) te pomaže u regulaciji glukoze u krvi što je važan čimbenik u prehrani dijabetičara (Butt i sur., 2008). Osim toga β -glukan pomaže u prevenciji koronarne srčane bolesti, kolorektalnog karcinoma, pojačava apsorpciju minerala poput magnezija i kalcija (Ahmad i Ahmed, 2016). Dijetalna vlakna reguliraju brzinu probave i apsorpciju hranjivih tvari te služe kako supstrat crijevnoj mikroflori (Schneeman, 2001). Posjeduje antioksidacijski kapacitet zbog prisutnosti tokoferola, tokotrienola, fitinske kiseline, flavonoida itd. koji predstavljaju brojne blagodatni ljudskom zdravlju te se radi toga smatra potencijalnom terapijskom namirnicom (Chauhan i sur., 2018).

2.4.1.2. Raženo brašno

Raž (*Secale cereale L.*) je žitarica iz porodice trava (*Poaceae, Gramineae*) koja raste u sjevernim krajevima (Wrigley i sur., 2010). Nakon pšenice druga je po redu žitarica koja se najčešće koristi u proizvodnji kruha. Budući da se klica i ovojnica zrna raži teško odvajaju od endosperma raženo brašno bogato je hranjivim tvarima u vidu prehrambenih vlakana, proteina, minerala (Mn, Fe, Cu, Zn, Se, Mg), vitamina, ponajviše B vitamina. Sadrži 8 – 13 % proteina, 2 -3 % lipida te 14,7 – 20,9 dijetalnih vlakana (Rosentrater i Evers, 2018). Raženo brašno pozitivno utječe na regulaciju glukoze u krvi. Također, prehrambeni proizvodi od raženog brašna smanjuju rizik od dijabetesa te posjeduju blagotvorna svojstva regulacije apetita (Rosen i sur., 2009). Uz ostale žitarice, raž te raženo brašno smatraju se dobrim izvorom lignana, fitosterola i fenolnih kiselina (Piironen i Lampi, 2014). Navedeni bioaktivni spojevi imaju pozitivne zdravstvene učinke poput smanjenja rizika od neurodegenerativnih bolesti, snižavanja razine kolesterola te induciranja imunoloških odgovora. Uz fitosterole raženog brašna vezuju se protuupalni učinci te inhibitorni učinak na rast i razvoj tumora (Piironen i Lampi, 2014).

2.4.1.3. Integralno rižino brašno

Riža (*Oryza sativa*) je jedna od najvažnijih žitarica na svijetu, posebno za stanovništvo Azije, ali potrošnja izvan ovog kontinenta sve se više povećava (Rohman i sur., 2014). Primarni oblik u kojem se najčešće konzumira jest bijela riža, odnosno ona kojoj je uklonjena vanjska ljuska, cjelokupni vanjski i unutarnji dijelovi usplođa te klica, a manji dio proizvodnje čini rižino brašno. Integralno rižino brašno proizvodi se mljevenjem cjelovitih zrna riže te se smatra važnim izvorom ugljikohidrata (Saleh i sur., 2019). Škrob je glavni sastojak rižinog brašna, a sastoji se od amiloze i amilopektina čiji je omjer vrlo važna karakteristika u preradi hrane (Araki i sur., 2016). Osim toga, integralno rižino brašno sadrži hranjive tvari poput minerala, masnih kiselina, dijetalnih vlakana i fenolnih spojeva (Yan i sur., 2019). Budući da je rižino brašno hipoalergena namirnica, a probavljivost proteina i njihova biološka vrijednost je veća u odnosu na druge žitarice, koristi se kao funkcionalni sastojak bez glutena u dječjoj hrani i hrani za sportaše (Saleh i sur., 2019). Također, primjenjuje se u žitaricama za doručak, krekerima, keksima te se koristi i kao izvor ugljikohidrata u oralnim rehidrationskim otopinama (Bao i sur., 2018). Smatra se kako uključivanje integralnog rižino brašna u prehranu ljudi pomaže u

prevenciji od pretilosti (Poquette i sur., 2012) i dijabetesa tipa 2, kardiovaskularnih bolesti, što se povezuje s bioaktivnim spojevima riže poput vitamina (B skupine i vitaminom E), minerala (Mg, Mn, P, Na) te dijetalnih vlakana (Mir i sur., 2017).

2.4.1.4. Brašno rogača

Rogač je plod zimzelenog stabla *Ceratonia siliqua* iz porodice leguminoza (*Fabaceae*) koje se uzgaja na mediteranskom području uglavnom u Španjolskoj, Italiji, Portugalu i Maroku (Sęczyk i sur., 2016). Sjemenke i mahune ploda rogača koriste se kao sirovina u prehrambenoj (konditorskoj i pekarskoj), farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji. Prehrambenim proizvodima obično se dodaje u obliku brašna koje se proizvodi prženjem i mljevenjem prethodno odvojenih sjemenki rogača od mahune (Sęczyk i sur., 2016). Zbog svog jedinstvenog sastava, obilja ugljikohidrata, dijetalnih vlakana i bioaktivnih spojeva rogač ima veliki potencijal kao funkcionalni sastojak u proizvodnji prehrambenih proizvoda. Plod sadrži oko 20% saharoze, 13 % jednostavnih šećera (fruktoza, maltoza i glukoza), 2 – 3 % pektina, 4 % proteina, 3 % sluznih polisaharida, 35 % škroba i 2 % lipida (Özcan i sur., 2007). Rogačevo brašno sadrži više od 50 % šećera (Benković i sur., 2017), a udio ukupnih prehrambenih vlakana iznosi 28,17 % suhe tvari uzorka (Fidan i sur., 2019).

Sirove mahune kao i brašno sadrže znatne količine polifenola ponajviše kondenziranih tanina (Youssef i sur., 2013). Budući da tanini rogača djeluju kao adstringens na mukoznu membranu intestinalnog sustava rogač se primjenjuje u dijetetskim proizvodima za liječenje dijareje posebno kod djece (Theophilou i sur., 2017). Poznato je kako polifenolni spojevi imaju antioksidacijsko djelovanje, odnosno sposobnost sprečavanja oksidativnih oštećenja važnih biomolekula poput DNA, proteina i lipida. Stoga, polifenoli su uključeni u zaštitu ljudskog organizma od kardiovaskularnih, neurodegenerativnih bolesti te raka (Ortega i sur., 2011). Pored visokog sadržaja fenolnih spojeva brašno od rogača sadrži i visok udio dijetalnih vlakana, minerala (Fe, Ca, Na, K, P i S) i vitamina (E, D, C, niacin, B6 i folna kiselina) (Ortega i sur., 2011). Zbog svog bogatog sastava često se koristi za povećavanje hranjive vrijednosti proizvoda na bazi žitarica poput kruha, keksa ili kolača. Također, primjenjuje se kao zamjena za kakao ili čokoladu (Dakia i sur., 2007), a s obzirom da sadrži visoki udio šećera koristi se i kao prirodni zaslađivač (Batal i sur., 2013).

2.5. REOLOŠKA SVOJSTVA TIJESTA ZA 3D PRINTANJE

Reologija je znanstvena disciplina koja se bavi proučavanjem deformacija i tečenja krutih i tekućih materijala podvrgnutih djelovanju sile (Lelas, 2006). Deformacija podrazumijeva promjenu oblika i dimenzija nekog materijala pod utjecajem sile, a tečenje kontinuiranu promjenu deformacije s vremenom (Lovrić, 2003). Hrana je vrlo složen prehrambeni materijal kojeg čine voda, proteini, ugljikohidrati, masti i prehrambena vlakna. Svi ti sastojci i njihove međusobne interakcije značajno utječu na reološka svojstva hrane kao sustava (Ahmed i sur., 2017). Reološka karakterizacija prehrambenog materijala vrlo je važna jer pruža informacije o njegovoj viskoznosti, elastičnosti i plastičnosti što određuje odabir prehrambenih sastojaka pri optimizaciji novog proizvoda i proizvodnog procesa (izbor svih potrebnih uređaja za odvijanje tehnološkog procesa), pomaže pri utvrđivanju optimalnih uvjeta vođenja procesa, određuje kontrolu kvalitete proizvoda te strategiju i dizajn pakiranja i skladištenja proizvoda (Day i Golding, 2016).

Ako se na kruto tijelo djeluje silom ona izaziva njegovu deformaciju. Ukoliko nastala deformacija nestane nakon djelovanja sile, riječ je o elastičnosti materijala, a ukoliko nastane trajna deformacija tada se radi o plastičnosti materijala. Elastičnost i plastičnost svojstveni su krutinama. Viskoznost je svojstvena tekućinama te predstavlja otpor tečenju koji nastaje uslijed unutarnjeg trenja, a moguće ju je matematički definirati Newtonovim zakonom:

$$\tau = \mu \left(\frac{du}{dy} \right) = \mu * \gamma \quad [3]$$

gdje je τ smično naprezanje (Pa), μ je koeficijent viskoznosti ili viskoznost (Pa s), a $\frac{du}{dy}$ tj. γ je gradijent brzine između dvije plohe, odnosno brzina smicanja (s^{-1}).

Tijesto je viskoelastični materijal koji istovremeno pokazuje elastična i viskozna svojstva. To znači da se nakon prestanka djelovanja sile deformacija smanjuje, odnosno struktura materijala se samo djelomično ponovno uspostavlja (Lelas, 2006). Općenito, na reološke parametre utječu temperatura, tehnološki proces i kemijski sastav.

Temperatura je jedan od najvažnijih čimbenika koji ima najveći utjecaj na reološka svojstva hrane stoga ju je tijekom mjerenja potrebno održavati konstantnom. Utjecaj

temperature se razlikuje ovisno o materijalu, ali je poznato kako se s porastom temperature viskoznost plinova povećava, a kod kapljevine smanjuje (Lelas, 2006). Promjena viskoznosti u ovisnosti o temperaturi izražava se Arrheniusovom jednadžbom:

$$\mu = A * e^{\Delta E/RT} \quad [4]$$

gdje je A konstanta, ΔE energija aktivacije za viskozno tečenje, R opća plinska konstanta, T apsolutna temperatura i e osnovica prirodnog logaritma (Lelas, 2006).

2.5.1. Reologija tijesta za kekse

Na reologiju tijesta za kekse utječu parametri procesa proizvodnje (energija unijeta miješanjem, vrijeme miješanja, valjanje/laminiranje, temperatura tijesta, vrijeme odmaranja). Kao jedan od tehnoloških procesa u pripremi tijesta jest miješanje glavnih sastojaka pri čemu se razvijaju poželjna reološka svojstva: pokretljivost, tečnost i otpornost na rastezanje (Lelas, 2006). Općenito, dugotrajno miješanje rezultira omekšavanjem tijesta te smanjenjem njegove viskoznosti (Esra Yener, 2008).

Reološka svojstva u velikoj mjeri ovise o udjelu suhe tvari, međutim znatno veći utjecaj ima kemijski sastav nekog materijala. Zapaženo je kako se s povećanjem udjela suhe tvari viskoznost proizvoda povećava (Lelas, 2006). Iz toga proizlazi da sastojci tijesta te njihov kemijski sastav najviše utječu na njegova reološka svojstva, odnosno na njegovu mogućnost 3D printanja. Glavni sastojci tijesta za kekse su brašno, masnoća te šećer ili njegova zamjena, dok se voda smatra jednom od pomoćnih sirovina. Sastav brašna, odnosno udio i kvaliteta njegovih proteina, škroba i pentozana uvelike određuju reološka svojstva tijesta. Prilikom odabira brašna važna je njegova sposobnost apsorpcije vode koja će tijestu dati određenu viskoznost i konzistenciju (Dogan i Kokini, 2011). Vrsta i količina dodane masti ili ulja utječu na viskoelastična svojstva tijesta (Moreira i sur., 2012). Masnoće djeluju kao mazivo te doprinose plastičnosti tijesta za kekse. Također, sprječavaju prekomjerni razvoj glutenske mreže tijekom miješanja, a time smanjuju elastičnost tijesta, odnosno oblažu čestice proteina i škroba i preveniraju njihovu hidrataciju i nastanak gluten-škrob mreže (Esra Yener, 2008). Indeks ili udio čvrste masti (Solid fat content, SFC) masnoća određuje njihovu primjenu te

sposobnost ugradnje mjehurića zraka u tijesto tijekom miješanja što ima značajnu povezanost s reologijom, rokom trajanja i kvalitetom proizvoda (Devi i Khatkar, 2016). Učinak masti i ulja kombinacija je njihovih kemijskih, fizikalnih, reoloških i funkcionalnih svojstava. Šećer je vrlo važan sastojak koji doprinosi teksturi, okusu, slatkoći i boji keksa. Apsorpcijom vode šećer ograničava razvoj glutenske mreže, a njegov povećani udio smanjuje elastičnost, viskoznost, konzistenciju i tvrdoću te povećava kohezivnost i ljepljivost tijesta (Esra Yener, 2008). Voda je pomoćni sastojak koji je potreban za otapanje ostalih sastojaka, odnosno za hidrataciju proteina i ugljikohidrata te za razvoj glutenske mreže (Esra Yener, 2008). Tijesto s visokim udjelom vode je mekano i ljepljivo te samim time neprikladno za obradu.

Na učinkovitost procesa printanja tijesta vrlo je važan omjer vode i brašna. Stoga, ako bi količina vode bila premala došlo bi do blokiranja mlaznice te se tijesto ne bi moglo kontinuirano printati. Međutim, prevelika vlažnost tijesta rezultirala bi previše narušenom stabilnosti isprintanog 3D oblika. Zbog svoje konzistencije, reologije i sposobnosti otvrdnjavanja nakon printanja, tijesto se smatra jednim od najuspješnijih materijala za 3D ispis (Jiang i sur., 2019). Glavna fizikalna svojstva koja utječu na 3D ispis tijesta mogu se podijeliti u dvije kategorije. Prvu kategoriju čine fizikalna svojstva koja utječu na proces ekstruzije materijala, a uključuju indeks tečenja i viskoznost. Vrlo niska vrijednost prividne viskoznosti omogućuje lako ekstrudiranje materijala, ali i neadekvatno podupiranje strukture i oblika 3D uzorka. S druge strane, previsoka vrijednost prividne viskoznosti otežava ekstrudiranje materijala, a posljedično tome dolazi do netočno isprintanog 3D oblika (Yang i sur., 2019). Druga se kategorija odnosi na podržavanje trodimenzionalne strukture isprintanog proizvoda, odnosno na održavanje oblika, a uključuje elastičnost, čvrstoću materijala te njegovu adhezivnost (Yang i sur., 2018). Tijesto pokazuje pseudoplastično ponašanje praćeno smanjenjem viskoznosti uz povećanje brzine smicanja što je vrlo povoljno kako bi se postigla željena geometrija 3D oblika (Yang i sur., 2018). Kao materijal za 3D printanje treba biti homogeno, mora imati odgovarajući indeks tečenja kako bi se omogućilo istiskivanje iz mlaznice te sposobnost podržavanja vlastite strukture tijekom i nakon printanja (Yang i sur., 2019). Reološka svojstva tijesta uvelike utječu na odabir prikladnih parametara i uvjeta printanja, stabilnost i kvalitetu proizvoda.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. MATERIJALI

Kao sirovine u pripremi smjesa korišteni su zobeno (Eko-Jazo, Ivanovac, Hrvatska), raženo i integralno rižino brašno (Garden), brašno od rogača (Komiški rogač), cvjetni med, maslac (z bregov, Vindija, Hrvatska), maslinovo ulje s energetsom vrijednošću od 3367 kJ i 14/91 g zasićenih masnih kiselina (Zvijezda, Hrvatska) te voda. Nutritivne vrijednosti navedenih sirovina prikazane su u tablicama 1 – 5.

Tablica 1. Nutritivna vrijednost integralnog zobenog brašna u 100 g.

Energetska vrijednost (kJ/kcal)	1598/378
Masti (g)	5,5
Zasićene masne kiseline (g)	1,4
Ugljikohidrati (g)	72,1
Šećeri (g)	0,5
Bjelančevine (g)	9,9
Sol (g)	<0,01

Tablica 2. Nutritivna vrijednost fino mljevenog rogača u 100 g.

Energetska vrijednost kJ/kcal	1475/352
Masti (g)	0,5
Zasićene masne kiseline (g)	0,12
Ugljikohidrati (g)	81,4
Šećeri (g)	44,3
Bjelančevine (g)	5,3
Celuloza (%)	4,44
Ca (mg)	222

Tablica 3. Nutritivna vrijednost integralnog rižinog brašna u 100 g.

Energetska vrijednost kJ/kcal	1491/351
Masti (g)	2,2
Zasićene masne kiseline (g)	0,1
Ugljikohidrati (g)	79,6
Šećeri (g)	0,4
Bjelančevine (g)	7,2
Vlakna (g)	2,9
Sol (g)	<0,01

Tablica 4. Nutritivna vrijednost raženog brašna u 100 g.

Energetska vrijednost kJ/kcal	1577/372
Masti (g)	0,74
Zasićene masne kiseline (g)	0,11
Ugljikohidrati (g)	77
Šećeri (g)	2,9
Bjelančevine (g)	9
Vlakna (g)	11
Sol (g)	0,09

Tablica 5. Nutritivna vrijednost maslaca

Energetska vrijednost kJ/kcal	3061/744
Masti (g)	82
Zasićene masne kiseline (g)	55
Ugljikohidrati (g)	0,5
Šećeri (g)	0,5
Bjelančevine (g)	1,1
Sol (g)	0,14

3.1.1. Pribor i aparatura

Pribor:

Staklene čaše (100 mL)

Šprica (20 mL)

Metalne špatule

Aparatura:

Analitička vaga Sartorius A 120S, Njemačka

3D printer Createbot 3D food printer, Kina

Rotacioni reometar, Viscometer RM 100 plus, Francuska

Fotoaparat Nikon D7500, Japan

Sušionik ST-01/02, Instrumentaria

Spektrofotometar Konica Minolta CM-700d, Japan

Parnokonvekcijska pećnica Bistrot 664, BEST FOR, Italija

Mikrometar s digitalnim zaslonom Digimet, Helios Preisser, Njemačka

3.2. METODE RADA

3.2.1. Priprema smjesa za 3D ispis

Kako bi se odredio recept tijesta za 3D ispis prema Lipton i sur. (2010) mijenjao se omjer sastojaka dok se ne dobije tijesto s dobrom sposobnošću printanja. Na temelju rezultata preliminarnih pokusa određen je optimalan odnos suhe tvari i vode pogodan za proces ekstrudiranog 3D printanja hrane. Prema istraživanju Pulatsu i sur. (2020), uz određene modifikacije recepta, pripremljeno je šest različitih homogeniziranih smjesa, namijenjenih 3D printanju, prikazanih u tablici 6. Homogenizacija je provedena ručnim miješanjem u trajanju od 10 minuta. Iz svake pripremljene smjese dobiveno je 5 uzoraka (jedna zapremnina) te po jedna paralela (druga zapremnina) s također 5 uzoraka.

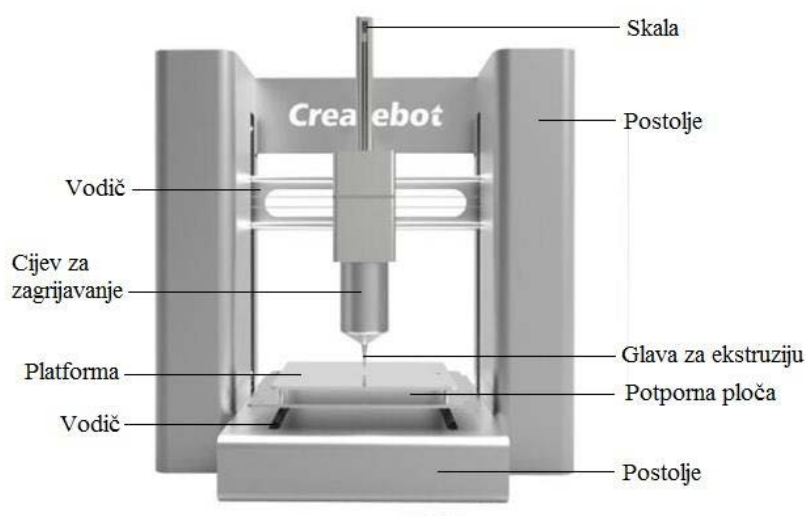
Tablica 6. Oznake smjesa pripremljenih za 3D ispis i njihov sastav

OZNAKE SMJESA	Zobeno brašno (g)	Raženo brašno (g)	Brašno od rogača (g)	Rižino brašno (g)	Maslinovo ulje (g)	Maslac (g)	Voda (mL)	Med (g)
1A*	30	0	0	0	8	0	8	11
1B*	30	0	0	0	0	8	8	11
2A	10	10	10	0	8	0	12	11
2B	10	10	10	0	0	8	12	11
3A	10	0	10	10	10	0	12	11
3B	10	0	10	10	0	10	12	11

A* - maslinovo ulje; B* - maslac

3.2.2. Izvedba printanja

Za 3D ispis hrane korišten je 3D printer Createbot 3D food printer -multi-ingredient support prikazan na slici 3. čiji se princip rada temelji na ekstrudiranju smjese. Brzina ispisa je od 15 do 70 mm/s, a maksimalna veličina ispisa iznosi 150 × 150 × 70 mm. Ovaj 3D pisac ima mogućnost podešavanja i održavanja temperature na koju se smjesa zagrijava.



Slika 3. 3D printer hrane Createbot (Anonymous 1)

a) Dizajn oblika

Prije ispisa, u priloženom programu odabran je željeni 3D oblik. Odabran je oblik s dvanaest slojeva, a trajanje jednog ispisa je 10,25 min.

b) Postavke printanja

Prije početka printanja određena je udaljenost mlaznice od podloge te je ispitano ekstrudiranje pripremljene mase te prohodnost mlaznice. Nakon odabira željenog oblika te podešavanja željene temperature, brzine printanja i udaljenosti mlaznice od podloge, na ekranu printera pokrenut je ispis.

Odabrano je:

- Mlaznica promjera: 2,0 mm
- Udaljenost mlaznice od podloška: 2,0 mm
- Brzina printanja: 25 mm/s
- Temperatura: 25°C
- Trajanje printanja: 10,25 min
- Broj slojeva odabranog oblika: 12

Prije početka procesa kontinuiranog printanja u printer je umetnut spremnik s odabranom smjesom (1A, 1B, 2A, 2B, 3A, 3B) te su namještene postavke printanja zadanog oblika. Proces kontinuiranog printanja podrazumijeva printanje s jednom pripremljenom masom do maksimalnog broja gotovih oblika.

c) Pečenje isprintanih 3D oblika

Gotovi 3D oblici podvrgnuti su termičkoj obradi u parnokonvekcijskoj pećnici (Bistrot 664, BEST FOR, Italija), na 180°C, 3 minute. Nakon pečenja keksi su ohlađeni na sobnu temperaturu (nakon 30 minuta) te su potom provedena ispitivanja mase, visine, širine te boje gotovih oblika.

3.2.3 Određivanje fizikalno – kemijskih karakteristika pripremljenih smjesa

a) Reologija

Reološka svojstva smjesa izmjerena su na rotacionom reometru Viscometer RM 100 plus (slika 3). na temperaturi od 30°C. Cilindrično vreteno se pričvršćuje za tijelo uređaja s vanjskim plaštom u kojem se nalazi uzorak (10 g) čime se omogućava da je vreteno tijekom rotiranja uronjeno u uzorak. Temperatura od 30°C održavala se konstantnom pomoću Julabo F 33 rashladnog cirkulatora grijanja. Početna brzina smicanja je za sve uzorke bila 1 s⁻¹, dok je maksimalna brzina smicanja za 4 uzorka (1A,1B,2A i 2B) bila 5 s⁻¹, a za uzorke 3A i 3B je bila 20 s⁻¹. Na temelju dobivenih podataka o brzini i naponu smicanja izračunati su reološki parametri (indeks tečenja i koeficijent konzistencije) primjenom metoda linearne regresije. Indeks tečenja odgovara koeficijentu linearne regresije, a koeficijent konzistencije (Pasⁿ) je jednak antilogaritamskoj vrijednosti konstante linearne regresije vrijednosti smičnog naprezanja i brzine smicanja. Pri izračunavanju reoloških parametara upotrijebljen je Ostwald de Waele-ov zakon:

$$\tau = k \cdot D^n \quad [5]$$

pri čemu je: τ - napon smicanja (Pa), k – koeficijent konzistencije (Pasⁿ), D – brzina smicanja (s⁻¹), n – indeks tečenja

Za primjenu linearne regresije jednadžbu je potrebno linearizirati:

$$\log \tau = \log k + n \cdot \log D \quad [6]$$

Prividni viskozitet izračunat je primjenom Newtonovog zakona:

$$\tau = \mu \cdot D \quad [7]$$

pri čemu je: τ - napon smicanja (Pa), μ – viskoznost (Pas), D – brzina smicanja (s⁻¹) (Režek Jambrak i Vukušić, 2017)



Slika 4. Rotacijski reometar „Viscometer RM 100 plus“ (Anonymous 2)

b) Masa isprintanih oblika

Masa isprintanih 3D oblika određivala se pomoću analitičke vage Sartorius A 120S, očitavanje 0,001 g. Mjerenje isprintanih oblika se provodilo nakon printanja te nakon pečenja i hlađenja (30 min) na sobnoj temperaturi.

3.2.4. Debljina isprintanih oblika

Debljina uzoraka određena je pomoću digitalnog mikrometra Digimet, Helios Preisser, mikrometar s digitalnim zaslonom, očitavanje: 0,001 mm koji je prikaza na slici 5.



Slika 5. Helios Preisser, mikrometar s digitalnim zaslonom (Anonymous 3)

S ciljem utvrđivanja točnosti nanošenja slojeva, debljina/visina je određivana na 4 mjesta kao što je to prikazano na slici 7b.

3.2.5. Ispitivanje širine isprintanog sloja

Širina isprintanog sloja se ispituje radi procjene kvalitete isprintanih 3D oblika ovisno o parametrima printanja (brzina printanja, brzina ekstrudiranja i promjer mlaznice). Isprintani gotovi oblici su fotografirani, a procjena promjera početnog ispisanog sloja određena je analizom fotografije kekisa na 4 pozicije (slika 7a) pomoću ImageJ programa. Promjer ispisanog sloja kontrolira se brzinom printanja i brzinom ekstrudiranja. Korištenjem formule izračunat je $\sqrt{Q/v}$ za 5 uzoraka svih 6 smjesa prema uzoru na istraživanje Huang (2018), uz manju modifikaciju:

$$a = \sqrt{\frac{4}{\pi c}} \times \sqrt{\frac{Q}{v}} \quad [8]$$

Pri čemu je:

Q – brzina ekstrudiranja (mm³/s)

V – brzina printanja (mm/s)

a – širina (mm)

b – visina (mm)

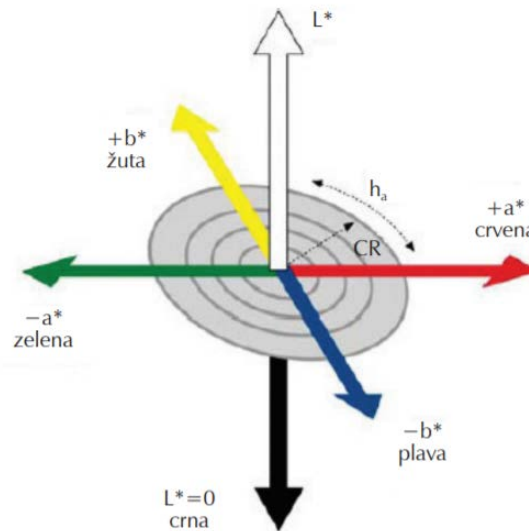
c – omjer visine i širine

Ako je $c = 1$ tada je isprintana linija jednaka promjeru mlaznice. Ukoliko je $c < 1$ tada je isprintana linija veća od promjera mlaznice, a ukoliko je $c > 1$ isprintana linija je isprekidana i manja od promjera mlaznice (Huang, 2018).

3.2.6. Parametri boje

Boja uzoraka određena je na spektrofotometru Konica Minolta CM-700d. CIE L*a*b prostor temeljen je na objektivnom vrednovanju boja i najbliži je vizualnoj percepciji. Unutar CIELAB-a definirani su psihometrijski indeks svjetline (L*) te dvije koordinate boje (a* i b*) pri čemu se kromatičnost boje definira u odnosu na neutralnu os koja ima vrijednost 0. Parametar a* definira odnos između crvene (pozitivne vrijednosti) i zelene boje (negativne vrijednosti). Parametar b* definira odnos žute (pozitivne vrijednosti) i plave boje (negativne

vrijednosti). Parametri a^* i b^* su kromatske vrijednosti u rasponu od -120 do 120 (Gökmen i Sügüt, 2007). L^* komponenta je kvantitativni atribut relativne svjetline pri čemu se svaka boja može smatrati jednakovrijednim pripadnikom sive ljestvice u rasponu između crne ($L^* = 0$) i bijele ($L^* = 100$) boje (Rodríguez-Pulido i sur., 2013).



Slika 6. CIE $L^*a^*b^*$ prostor boja (Mihoci, 2015)

S ciljem ispravnog provođenja mjerenja, boja isprintanih te pečenih uzoraka određivana je sa stražnje strane uzorka gdje je površina bila najveća. Mjesta određivanja boje na svim isprintanim uzorcima prikazana su na slici 7a. Za mjerenje boje isprintanih 3D oblika korišten je spektrofotometar Konica Minolta CM-700d koji koristi L^* , a^* i b^* spektar boja. Vrijednosti L^* , a^* i b^* određivane su na svim uzorcima nakon pečenja s ciljem utvrđivanja razlike u boji ovisno o promjeni sastojaka smjesa.

Na temelju izmjerenih parametara L^* , a^* i b^* vrijednosti izračunata je ukupna promjena boje ΔE [9] te parametri H° [10] i C [11] između uzoraka smjesa A i B, prema formuli:

$$\Delta E = \sqrt{(L_A^* - L_B^*)^2 + (a_A^* - a_B^*)^2 + (b_A^* - b_B^*)^2} \quad [9]$$

$$H^\circ = \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad [10]$$

$$C = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad [11]$$

L_A^* – svjetlina boje ispitivanog uzorka smjese A

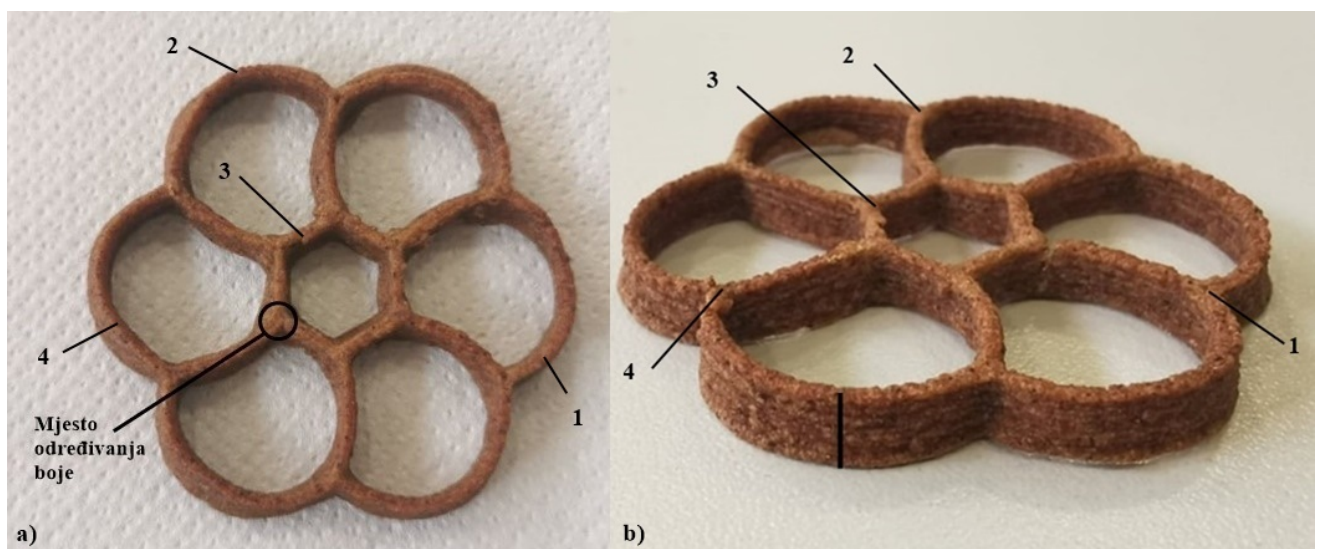
L_B^* – svjetlina boje ispitivanog uzorka smjese B

a_A^* – parametar boje ispitivanog uzorka smjese A

a_B^* – parametar boje ispitivanog uzorka smjese B

b_A^* – parametar boje ispitivanog uzorka smjese A

b_B^* – parametar boje ispitivanog uzorka smjese B



Slika 7. a) Prikaz područja određivanja boje te 4 mjesta određivanja širine gotovih oblika; b) Prikaz 4 mjesta određivanja debljine/visine gotovih oblika

3.2.7. Određivanje gubitka vlage pečenjem

Gubitak vlage određen je mjerenjem mase 3D isprintanog oblika prije i nakon toplinske obrade i izračunat je % gubitka vlage pečenjem prema formuli:

$$\text{gubitak vlage (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad [12]$$

gdje su:

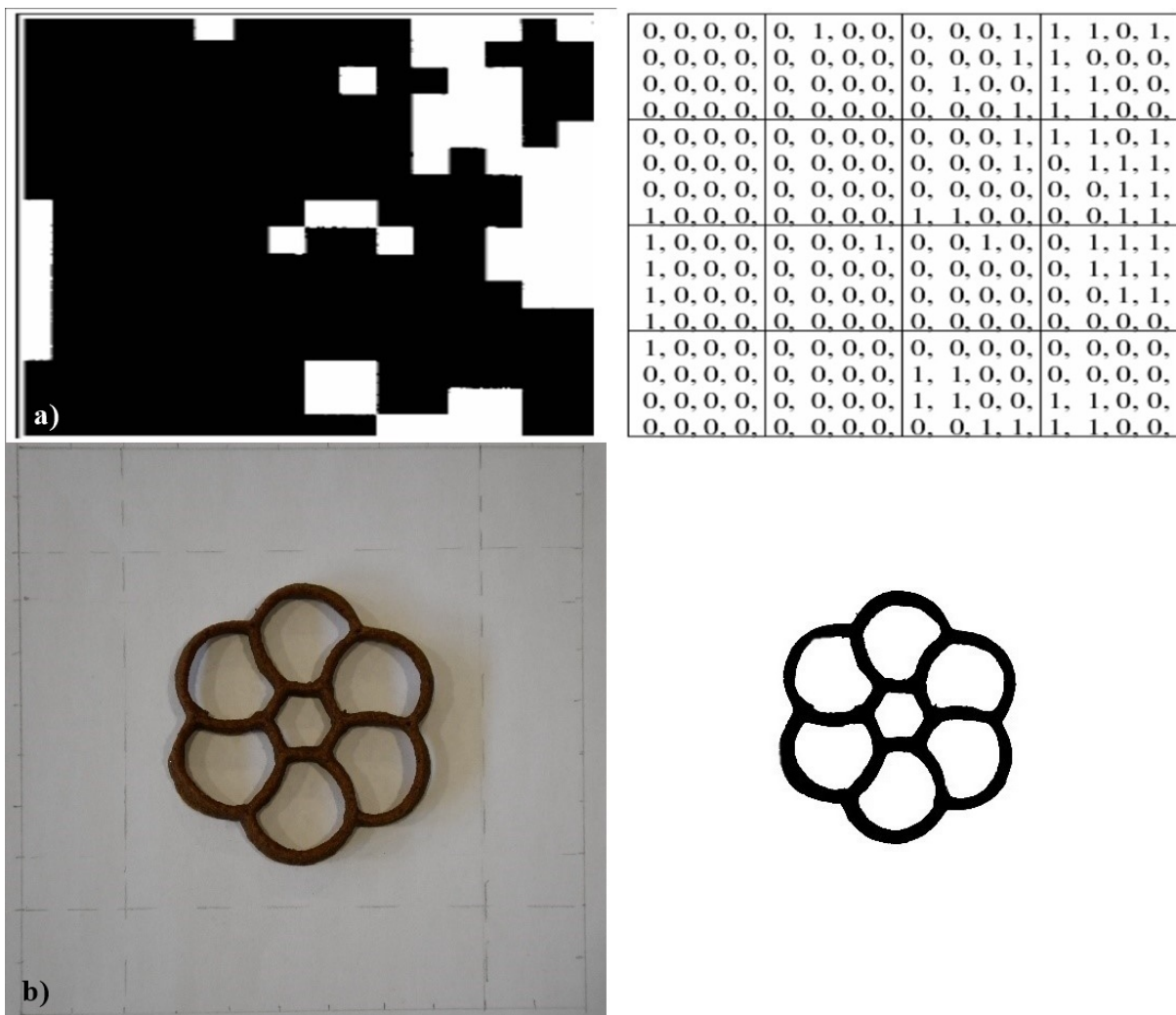
m_1 – masa 3D oblika prije pečenja

m_2 – masa 3D oblika nakon pečenja

3.2.8. Analiza isprintanih 3D oblika

Budući da su se isprintani i pečeni oblici razlikovali kvantificirano je odstupanje pojedinog isprintanog oblika od željenog što je provedeno pomoću analiza i usporedba binarnih fotografija gotovih oblika. Isprintani oblici cvijeta (Round flower2) fotografirani su fotoaparatom Nikon D7500, (48 mm objektiv, ISO 450-500, 1/60; f/5,6) s iste fiksne udaljenosti u okviru poznatih dimenzija kako bi slike mogle biti obrađivane u stvarnom mjerilu odnosno kako bi se definiralo koliko piksela predstavlja 1 cm. Obrada fotografija obuhvaća sve radnje pomoću kojih se fotografija priprema za pretvorbu u binarni oblik što uključuje automatsko i ručno uklanjanje smetnji, podešavanje dimenzija i rezolucije fotografija te određivanje granične (engl. “threshold”) vrijednosti za pretvaranje fotografije u boji u fotografiju u sivim nijansama (engl. „Grayscale“) te onda u binarnu fotografiju. Kako bi se „grayscale“ fotografija pretvorila u binarnu fotografiju najprije je potrebno odrediti graničnu vrijednost (engl. „threshold“), tj. koji će pikseli biti označeni kao pozadina (1 ili 0 odnosno crno ili bijelo) a koji kao objekt (0 ili 1, odnosno bijelo ili crno) (Broeke i sur., 2015). Binarne se fotografije sastoje samo od crne i bijele boje odnosno od 1 (crna/bijela) i 0 (bijela/crna) (slika 8a).

Vrijednosti koje su ispod granične svrstane su u jednu grupu (bijela boja), a one iznad granične vrijednosti u drugu grupu (crna boja) (Broeke i sur., 2015). Jedna od tih grupa predstavlja objekt a druga pozadinu (engl. „background“).



Slika 8. a) Binarna fotografija i matrica slike: 0-crna boja; 1-bijela boja (Jie et al., 2007);

b) Primjer fotografije prije i poslije obrade u programu ImageJ

Kada na fotografijama nije bilo puno smetnji te kada je isprintani objekt u velikom kontrastu u odnosu na podlogu, primjer tamnih keksa s rogačem na bijeloj podlozi, obrada fotografija je relativno jednostavna. U slučaju žutih keksa sa zobenim brašnom bez rogača obrada je bila nešto kompleksnija zbog manjeg objekt-podloga kontrasta. Stoga, bilo je potrebno podesiti odnose boja na fotografijama prije pretvorbe u „grayscale“ fotografiju s ciljem povećanja kontrasta između objekta i podloge. Pomoću ručnog određivanja granične vrijednosti „grayscale“ fotografije su pretvorene u binarne fotografije (slika 8b).

Pomoću odnosa broja crnih piksela i ukupnog broja piksela fotografije ($\frac{\text{broj crnih piksela}}{\text{ukupan broj piksela}}$) kvantificirana su odstupanja oblika pojedinih isprintanih objekata u odnosu na željeni objekt.

Navedeni odnos definira koliko objekt ispunjava određeni 2D prostor (fotografija je 2D objekt). Kada se dobivena vrijednost odnosa uspoređi s istom vrijednošću željenog oblika dobije se odstupanje analiziranog od željenog. Fotografiranje isprintanih uzoraka provelo se na način da su se uzorci 1, 2, 3 i 4 uspoređivali s uzorkom 5 kao idealnim oblikom.

3.2.9. Statistička analiza

Statistička analiza provedena je za svih šest smjesa te za svih pet isprintanih oblika svake smjese. Jednosmjernom analizom varijance uz razinu značajnosti 5% ($p < 0,05$) određen je statistički izračun postignutih podataka. Brojčani rezultati obrađeni su pomoći programa Microsoft Office Excel.

4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu cilj je razviti recepture keksa sa i bez glutena s povećanom nutritivnom vrijednošću (povećani udio vlakana, manji udjel zasićenih i trans masnih kiselina). Istražit će se utjecaj reoloških svojstava tijesta ovisno o recepturi keksa na dosljednost i preciznost 3D ispisa koji su presudni čimbenici u proizvodnji 3D printane hrane. Najvažniji tehnološki faktori koji utječu na točnost ispisanog oblika su mehanizam printanja, svojstva materijala, parametri procesa printanja (visina mlaznice, promjer mlaznice, brzina printanja) te procesi obrade nakon printanja (Liu i sur., 2017).

S ciljem postizanja što uspješnijeg ispisa analizirana su reološka svojstva materijala u skladu s procesnim parametrima 3D printanja (promjer mlaznice, visina mlaznice, brzina ispisa te temperatura printanja). Uspoređena je preciznost ispisa, boja te debljina 3D oblika šest različitih smjesa.

4.1. REOLOŠKA SVOJSTVA

Reološki parametri ispitivanih smjesa prikazani su u tablici 7 te na slikama 9-11.

Tablica 7. Reološki parametri ispitivanih smjesa pri temperaturi od 30 °C

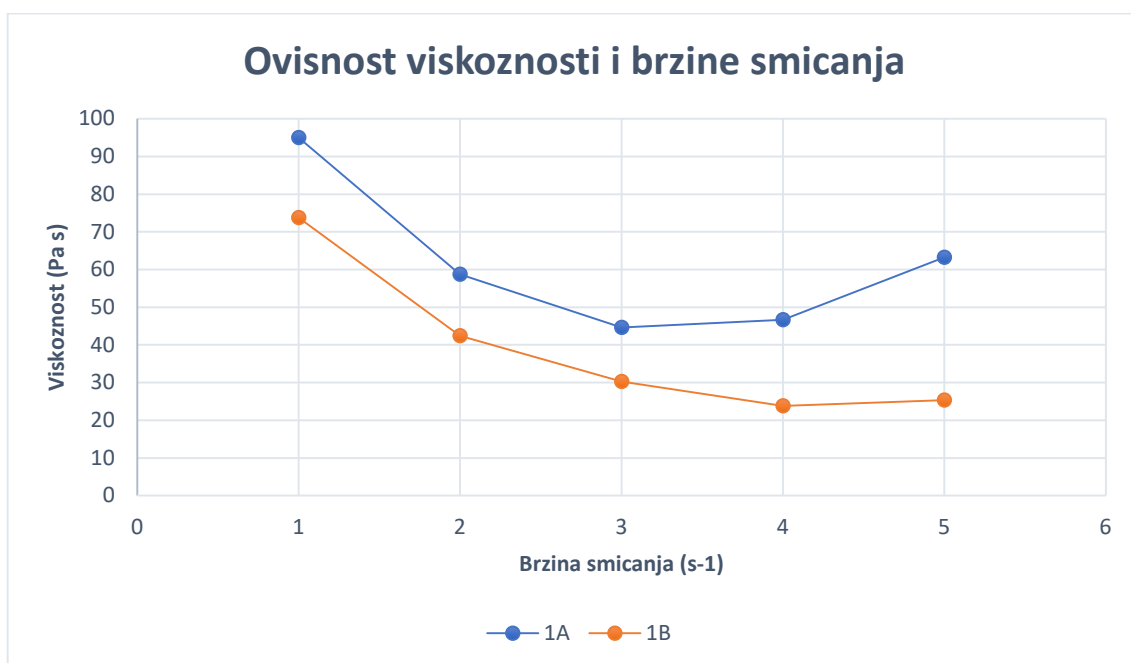
Smjesa	Prividna viskoznost (Pas)	Koeficijent konzistencije (Pas ⁿ)	Indeks tečenja
1A	63,2	3,304	0,659
1B	25,38	2,434	0,282
2A	175,4	16,559	0,292
2B	61,49	7,182	0,160
3A	39,62	9,498	0,309
3B	16,98	3,284	0,380

Budući da je 3D printanje provedeno na temperaturi od 25°C cilj je bio pri istoj temperaturi odrediti i reološke parametre. Međutim, zbog previsoke torzije prilikom određivanja reoloških parametara na 25°C, mjerenja su provedena na 30°C. S obzirom da je

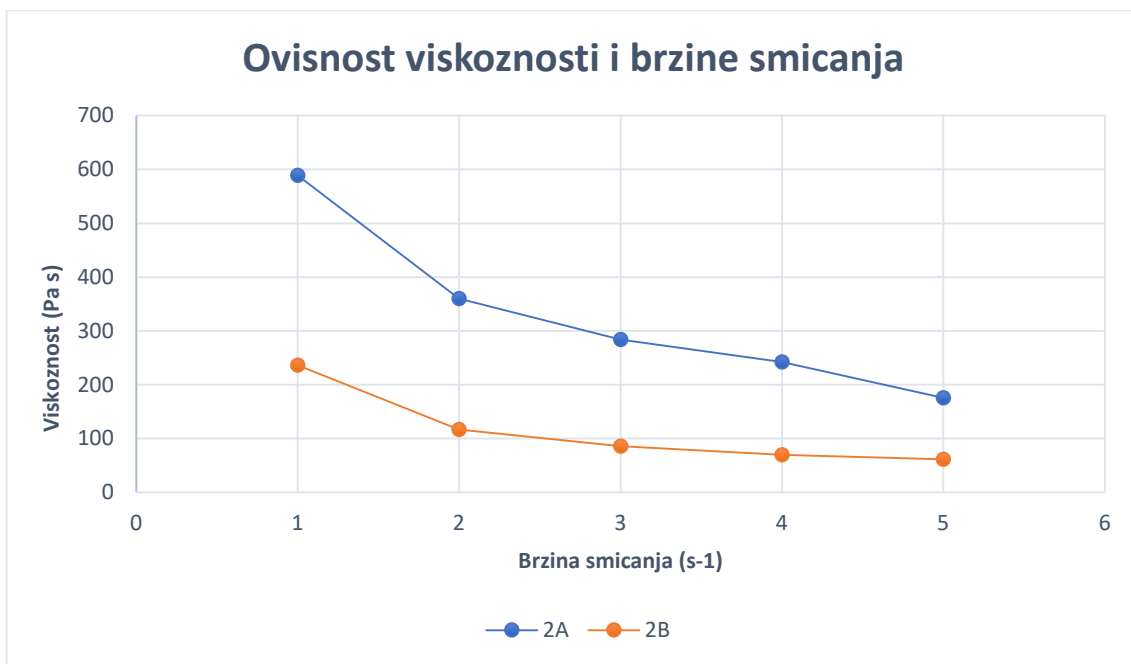
prividna viskoznost promjenjiva veličina, reološka svojstva ispitivanih smjesa izražena su koeficijentom konzistencije (k) i indeksom tečenja (n) (Lelas, 2006). Indeks tečenja je za sve smjese manji od jedan što znači da smjese pokazuju pseudoplastično ponašanje. Viskoznost tijesta se smanjuje s povećanjem brzine smicanja kao što je vidljivo na slikama 13-15. Reološke karakteristike ukazuju kako se tijesto može lako ekstrudirati zbog pseudoplastičnog ponašanja (Jiang i sur., 2019). Viskoznost materijala mora biti dovoljno mala da bi se omogućilo njegovo istiskivanje kroz mlaznicu, ali i dovoljno velika da bi se isprintani slojevi podupirali kako bi se zadržao 3D oblik (Godoi i sur., 2016). Uočljivo je da smjese (1A, 2A, 3A) s maslinovim uljem imaju veću viskoznost nego one (1B, 2B, 3B) s maslacem. Uzorci tijesta s uljem su kohezivniji i viskozniji u donosu na one s maslacem (Jacob i Leelavathi, 2007). Jacob i Leelavathi (2007) proučavali su učinak četiri različite vrste masnoća (pekarska mast, margarin, emulgirana masnoća proizvedena da nalikuje maslacu, rafinirano suncokretovo ulje, biljna mast "dalda") na reologiju tijesta te su naveli kako je tijesto koje sadrži ulje viskoznije, kohezivnije, ali i mekše u odnosu na tijesta koja sadrže preostale tri masnoće. Jednako tome, vrijednosti koeficijenta konzistencije za smjese A veće su nego za smjese B. Proces ekstrudiranja i sposobnost printanja nekog materijala uvelike ovisi o koeficijentu konzistencije te indeksu tečenja (Jiang i sur., 2019). U svom istraživanju su Martínez-Monzó i sur. (2019) ispitali utjecaj sastava pire krumpira i temperature na reološka svojstva smjese i 3D printanje te su zaključili kako su temperatura i sastav tijekom 3D ispisa odgovorni za reološka svojstva smjese, ali i da je učinak sastava materijala važniji od temperature. Također, ispitivanjem reoloških parametara naveli su kako se sposobnost printanja povećava s većom vrijednosti koeficijenta konzistencije (K) i sa smanjenjem indeksa tečenja (n). U tablici 4 je vidljivo kako smjese 2A i 2B imaju najveće K i najmanje n vrijednosti. Masti imaju ključnu ulogu u pekarskim proizvodima, ne samo zbog prehrambenih potreba potrošača, već radi postizanja željenih reoloških svojstava s ciljem lakšeg i preciznijeg printanja te oblikovanja 3D oblika (Liu i sur., 2019).

Tijekom određivanja reoloških parametara smjesa 1A, 1B, 2A i 2B primijenjena je brzina smicanja od 5 s^{-1} , dok je kod smjesa 3A i 3B brzina smicanja bila 20 s^{-1} . Uspoređujući vrijednosti prividnih viskoznosti svih smjesa pri 5 s^{-1} vidi se kako smjese 2A i 2B imaju najveće vrijednosti. Za razliku od smjesa 3A i 3B, smjese 2A i 2B sadrže raženo brašno. Iako raženo brašno sadrži manje količine glutena, dok su brašna u ostalim tijestima bezglutenska, najveće vrijednosti viskoznosti uzrokovane su visokim sadržajem pentozana, koji inhibiraju nastanak glutena, a ne razvojem glutenske mreže (Rosentrater i Evers, 2018). Raženo brašno sadrži 4 – 7 % pentozana koji uvelike utječu na povećanje viskoznosti tijesta (Rosentrater i Evers, 2018).

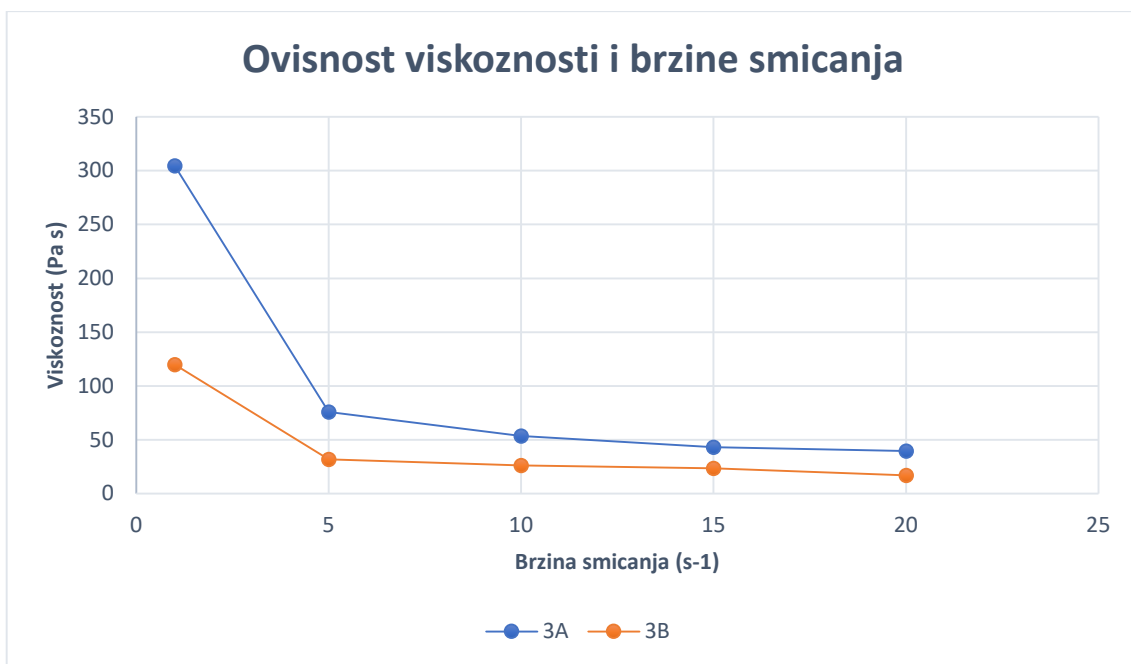
Smjese 2A, 2B, 3A i 3B pri brzini smicanja 5 s^{-1} imaju veće vrijednosti prividnih viskoznosti od smjesa 1A i 1B, a to se može povezati s većim udjelom vlakana (Mis, 2011). Tijesta 2 i 3 sadrže brašno rogača za koje je poznato da udio ukupnih prehrambenih vlakana iznosi oko 28,17 % suhe tvari uzorka (Fidan i sur., 2019). Pentozani te škrob raženog brašna imaju važnu funkciju u vezanju vode (Rosentrater i Evers, 2018). Također, učinak vlakana na reologiju tijesta povezan je s njihovom povećanom sposobnošću vezanja vode (Mis, 2011). Iz tog razloga, smjese 2A, 2B, 3A i 3B sadrže 33,3% više vode nego smjese 1A i 1B kako bi se postigla odgovarajuća reološka svojstva materijala te kako bi se omogućilo njihovo printanje.



Slika 9. Graf ovisnosti viskoznosti o brzini smicanja za smjese 1A i 1B



Slika 10. Graf ovisnosti viskoznosti o brzini smicanja za smjese 2A i 2B

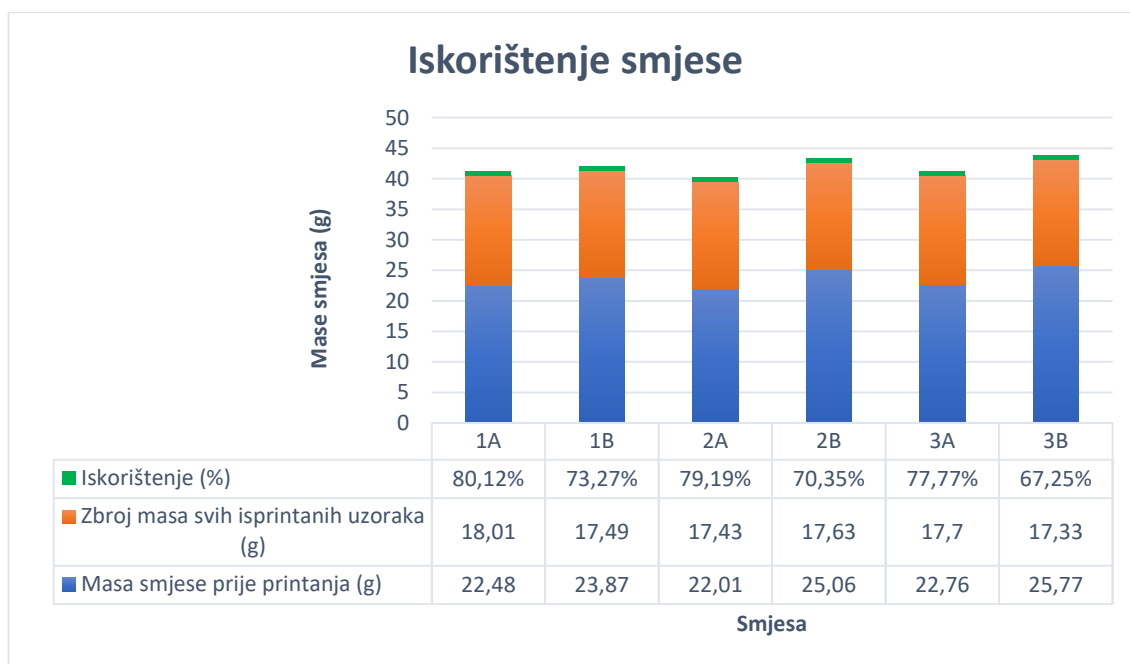


Slika 11. Graf ovisnosti viskoznosti o brzini smicanja za smjese 3A i 3B

4.2. ODREĐIVANJE MASE ISPRINTANIH OBLIKA

Mase svih isprintanih oblika izmjerene su nakon printanja kako bi se uz poznata vremena trajanja ispisa izračunale brzine printanja. Također, mase isprintanih oblika su određivane kako bi se na temelju njihovog zbroja izračunalo iskorištenje pripremljene smjese. Budući da su isprintani oblici termički obrađeni, zbog gubitka vode, došlo je do smanjenja masa svih 3D oblika.

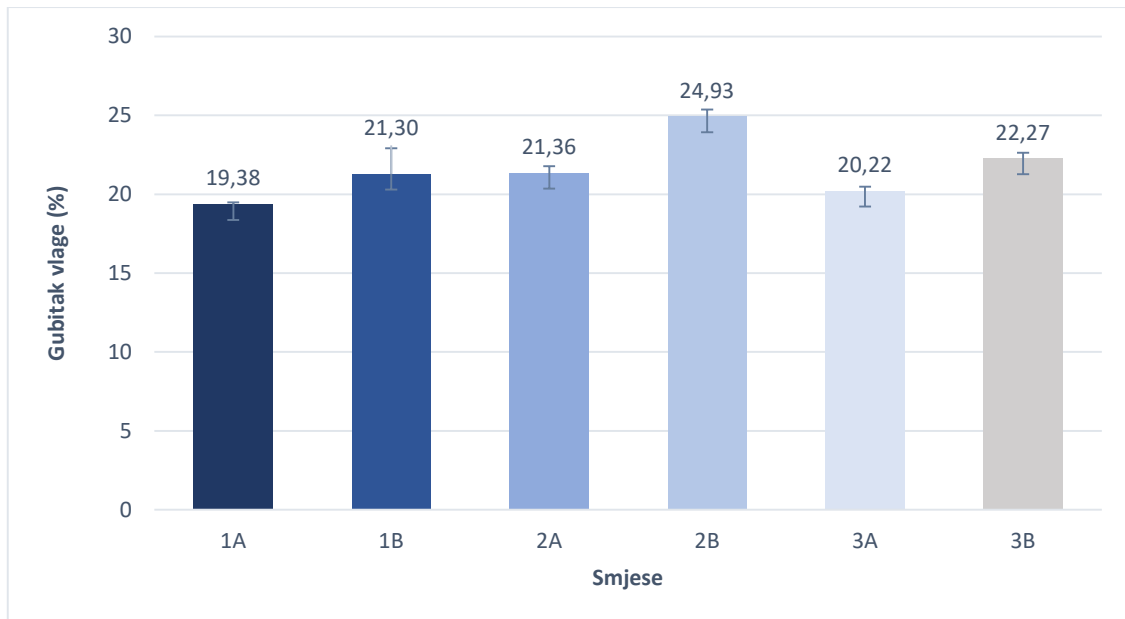
Uspoređivanjem masa prvog i zadnjeg isprintanog (idealnog) 3D oblika uočene su razlike. Prvi uzorci svih šest smjesa imali su najveću masu uspoređujući ih sa svakim sljedećim isprintanim oblikom. Pri tome je najmanju masu imao zadnji isprintani uzorak. Mase prvih isprintanih oblika su u rasponu od 7 – 17 % veće u odnosu na mase idealnih (zadnje isprintanih) oblika.



Slika 12. Prikaz postotka iskorištenja smjese

Na slici 12 prikazana su iskorištenja svih smjesa tijekom printanja. Najveća iskorištenja su zabilježena kod smjesa A, odnosno onih s maslinovim uljem. Tijesta s maslinovim uljem su mekša i karakterizira ih bolja sposobnost printanja kao posljedica podmazivanja, povećane elastičnosti tijesta i bolje teksture površine printanog tijesta (Liu i sur., 2019). Prije printanja

svakog novog uzorka provedeno je testno ekstrudiranje što je glavni razlog gubitka pripremljenih smjesa tijekom printanja. Budući da brašno rogača sadrži grublje čestice kod smjesa B je povremeno dolazilo do začepljenja mlaznice te je bilo potrebno provesti dodatno probno ekstrudiranje što je i dovelo do manjeg postotka iskorištenja, dok se kod smjesa A ova poteškoća nije pojavila zbog ranije navedenih doprinosa maslinovog ulja tiskanju hrane.



Slika 13. Postotak gubitka vlage pečenjem

Budući da su isprintani oblici termički tretirani došlo je do promjena u masi. Mase svih oblika su smanjene zbog gubitka vode tijekom pečenja i hlađenja. Pulatsu i sur. (2020) u svojem istraživanju ispitali sposobnost printanja različitih receptura tijesta za kekse koje su se razlikovale prema vrsti masnoće (maslac ili shortening) te udjelu šećera i mlijeka. Vaganjem isprintanih oblika, ovisno o recepturi, određeni su gubitci vlage nakon pečenja u rasponu od 15-23 %. Razlika u gubitku vlage između smjesa A i B je u rasponu 2 – 3,5 %. Na slici 13 vidljiv je najveći gubitak vlage za sve B smjese, odnosno one s maslacem. Tijesto koje sadrži ulje ima manju sposobnost ugradnje mjehurića zraka tijekom miješanja u odnosu na ono s maslacem (Jacob i Leelavathi, 2007). Najveće vrijednosti gubitka vlage mogu se pripisati činjenici da tijesto s maslacem ima veće područje kontakta zrak-voda te da je inkorporiralo veći broj mjehurića zraka za koje se pretpostavlja da tijekom procesa pečenja formiraju više kanala koji rezultiraju većim gubitkom vode (Matsakidou i sur., 2010). Uspoređujući gubitak vlage između

smjesa 1, 2 i 3 vidljivo je kako smjese 2A, 2B imaju najveći gubitak, slijede smjese 3A, 3B, a najmanji gubitak imaju smjese 1A i 1B. Ovakvi se rezultati mogu povezati s vrijednostima prividnih viskoznosti smjesa. Sahi i Alava (2003) proučavali su utjecaj emulgatora na reološka svojstva tijesta te ugradnju mjehurića zraka u tijesto tijekom miješanja i naveli su kako je viskoznost sustava važna za zadržavanje zraka. Veća vrijednost viskoznosti može zadržati mjehuriće zraka u tijestu što će dovesti do nastanka većeg broja kanala putem kojih će doći do gubitka vode, a kod manje viskoznosti mjehurići zraka izlaze na površinu i gube se u atmosferi (Sahi i Alava, 2003).

4.3. DEBLJINA/VISINA UZORAKA I ODREĐIVANJE ŠIRINA ISPRINTANOG SLOJA

Debljina pet uzoraka svih šest smjesa, čije su vrijednosti prikazane u tablicama 7-9 provedena je s ciljem utvrđivanja statistički značajne razlike. Debljina je izmjerena na četiri pozicije isprintanog oblika kako bi se utvrdila ujednačenost printanja (slika 7b). Nije utvrđena statistički značajna razlika ($p > 0,05$) između 4 točke mjerenja niti za jednu od smjesa. Također razlika nije utvrđena niti između smjesa A i B. Međutim, statistički značajna razlika ($p < 0,05$) postoji između uzoraka smjesa 1A-2A i 1A-3A te između smjesa 1B-2B i 1B-3B dok statistička razlika nije dokazana između smjesa 2A-3A te 2B-3B. Navedeni rezultati jednosmjerne analize varijance uz razinu značajnosti 5% prikazani su u tablici 8. Ovakvi se rezultati mogu povezati s reološkim svojstvima smjesa, odnosno s njihovim sastavom brašna. Smjesa 1 sadrži samo zobeno brašno dok se smjese 2 i 3 sastoje od tri vrste brašna. Odnosno, moglo bi se zaključiti kako brašno od rogača, koji je zajednički sastojak smjesa 2 i 3, uvelike utječe na razliku između smjesa 1, 2 i 3 zbog visokog udjela vlakana. Pri tome su uzorci smjesa 1A i 1B deblji od 2A, 2B, 3A i 3B. Ovakvi se rezultati mogu povezati s vrijednostima prividne viskoznosti koje su za smjese 2 i 3 veće od onih za smjesu 1.

Kvaliteta ispisa povezana je s uvjetima ekstruzije, odnosno brzinom ekstruzije, brzinom printanja i promjerom mlaznice. Dosadašnja istraživanja povezala su brzinu istiskivanja i brzinu printanja s promjerom mlaznice i promjerom isprintane linije (Yang i sur., 2018). Izmjerena širina isprintane linije povezana je $s\sqrt{Q/v}$ pomoću jednadžbe (8), a ovisnost te dvije varijable prikazana je za sve smjese na grafovima 18-20 te svaka točka predstavlja jedan gotovi uzorak.

Kako bi se osiguralo pravilno prijanjanje između slojeva te s ciljem održavanja 3D isprintanog oblika promjer isprintane linije može biti 130% promjera mlaznice (Huang, 2018). Budući da je promjer korištene mlaznice bio 2 mm, širina "temeljne" linije od 2,6 mm smatra se prihvatljivom. Pri vrijednosti $\sqrt{Q/v}$ 2,30 širina istisnute linije je približno jednaka ili jednaka 2,6 mm. Pri $\sqrt{Q/v} > 2,30$ brzina mlaznice nije bila dovoljna da podnese sav materijal kojeg je istisnuo ekstruder i primijećeno je prekomjerno istiskivanje, a samim time i razlijevanje materijala. Ovakav slučaj je primijećen kod prvih uzoraka svih smjesa te u manjoj mjeri kod zadnjih uzoraka smjesa 1A i 1B. Prekomjerno istiskivanje materijala također se može potvrditi promatranjem debljina i širina uzoraka navedenih smjesa. Promatranjem prvih isprintanih uzoraka na grafovima 14-16 vidljivo je kako je $\sqrt{Q/v}$ najveći za smjese 1A i 1B. Također vrijednosti $\sqrt{Q/v}$ su najveće za smjese s maslacem (B) uspoređujući ih sa smjesama A.

Kao jedan od parametara kvalitete ispisa je širina isprintane linije koja je ispitana određivanjem c vrijednosti, odnosno omjera visine i širine isprintanog sloja. Navedene c vrijednosti su omjer aritmetičke sredine vrijednosti visina te aritmetičke sredine vrijednosti širina na 4 pozicije keksa (slika 7a i 7b). Ukoliko se uzme u obzir da idealno isprintan sloj ima visinu 0,4 mm i širinu 2,6 mm tada je $c = 0,154$. Radi lakšeg prikazivanja rezultata postavljeno je da c vrijednost za idealno isprintan sloj iznosi 1. Iz tog razloga su sve izračunate c vrijednosti za sve uzorke dijeljene s 0,154.

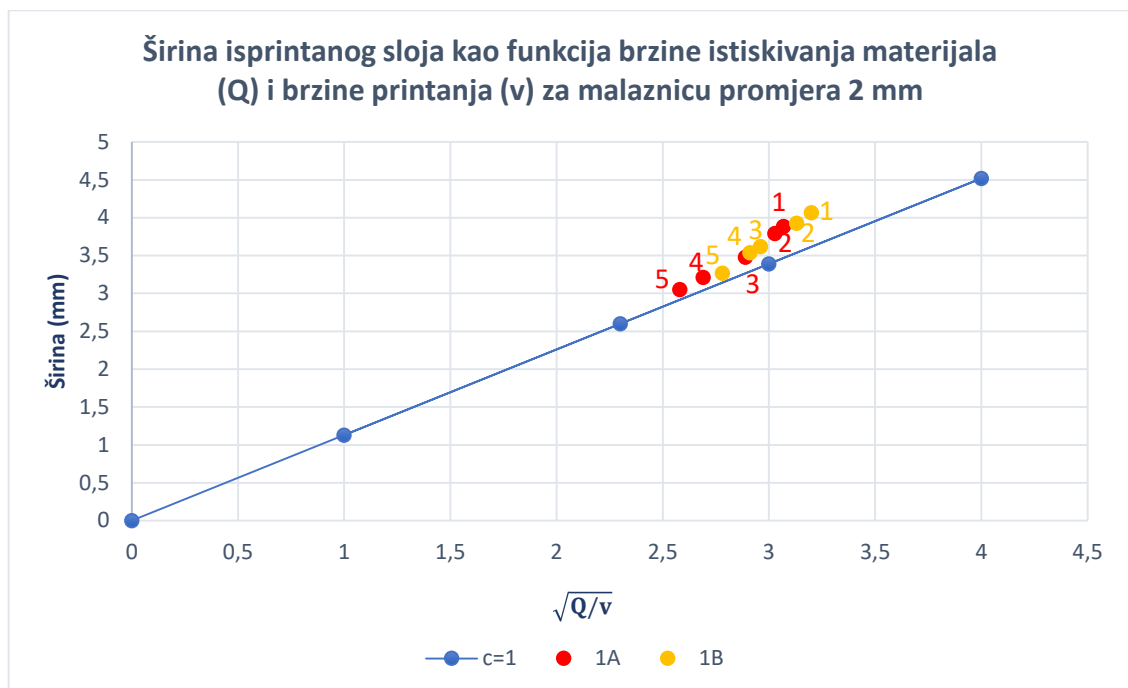
Ako je $c=1$ tada je promjer isprintane linije jednak 130% promjera mlaznice, odnosno 2,6 mm. Ukoliko je $c<1$ tada je došlo do širenja (razlijevanja) isprintane linije (Huang, 2018). Promatranjem c vrijednosti između svih smjesa (tablica 9) vidljivo je kako se temeljni sloj smjesa 2A i 2B najmanje širi te su c vrijednosti najbliže vrijednosti 1. Kod uzoraka smjesa 1A i 1B širenje temeljnog sloja je najveće te su izračunata najveća odstupanja od 1. Također, sve smjese s maslinovim uljem imaju c vrijednosti koje manje odstupaju od 1 u odnosu na one s maslacem.

Dobiveni se rezultati mogu povezati s reološkim svojstvima materijala pri čemu smjese 2A i 2B, koje imaju najveće vrijednosti prividni viskoznosti, imaju $\sqrt{Q/v}$ približno jednak ili jednak 2,30 te isto vrijedi i za c vrijednost. Također, smjese s maslacem (manja viskoznost) u odnosu na smjese sa maslinovim uljem bilježe $\sqrt{Q/v}$ i c koji više odstupaju od graničnih vrijednosti (2,30 i 1). Na temelju debljina/visina te $\sqrt{Q/v}$ i c vrijednosti isprintanih uzoraka može se pretpostaviti kako veća viskoznost utječe na stabilnost nanesenih slojeva u smislu

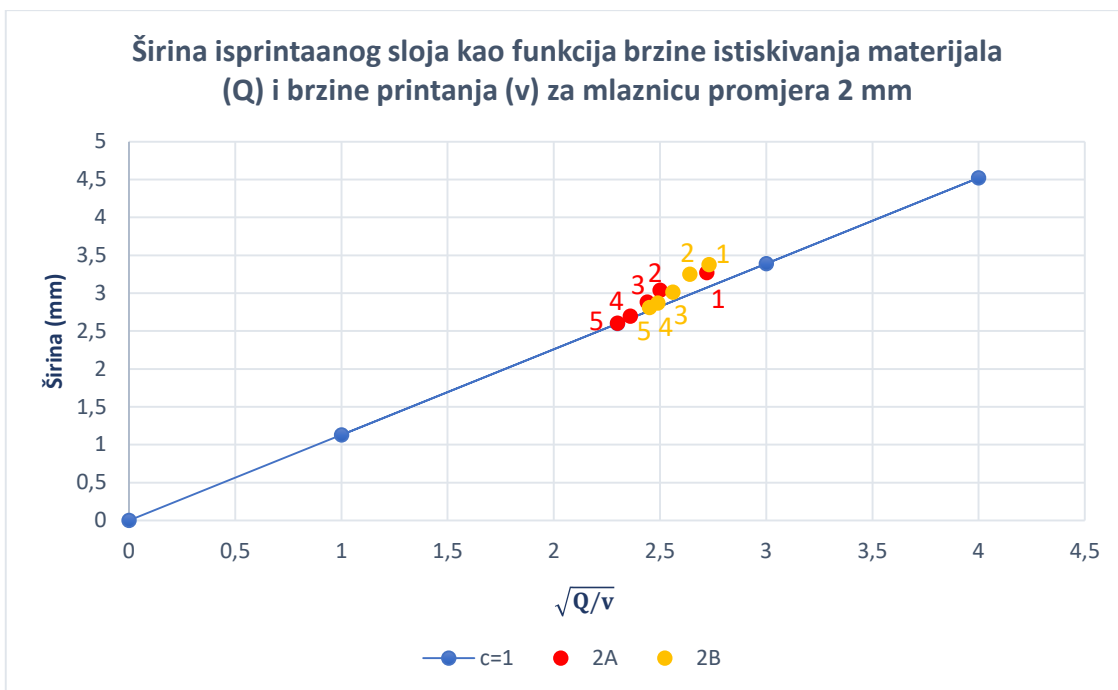
manjeg početnog razlijevanja ukoliko se radi o prvom isprintanom sloju te manjeg razlijevanja svakog sljedećeg sloja na onaj prethodni.

Tablica 8. Rezultati jednosmjerne analize varijance uz razinu značajnosti 5% ($p < 0,05$) izraženi kao p – vrijednosti izmjerenih debljina/visina gotovih 3D oblika

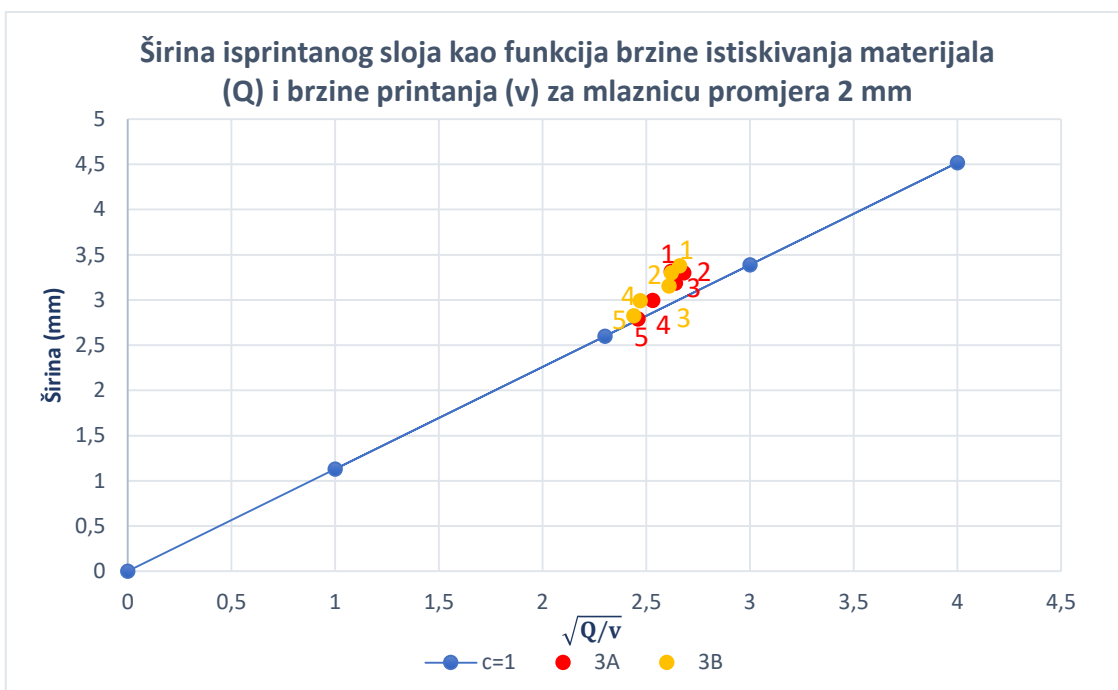
Smjese	p - vrijednost
1A-2A	$9,92 \times 10^{-5}$
1A-3A	0,001
1B-2B	$3,24 \times 10^{-6}$
1B-3B	$1,21 \times 10^{-7}$
2A-3A	0,314
2B-3B	0,443
1A-1B	0,242
2A-2B	0,381
3A-3B	0,812



Slika 14. Širina isprintane linije kao funkcija brzine istiskivanja materijala (Q) i brzine printanja (v) za mlaznicu promjera 2 mm



Slika 15. Širina isprintane linije kao funkcija brzine istiskivanja materijala (Q) i brzine printanja (v) za mlaznicu promjera 2 mm



Slika 16. Širina isprintane linije kao funkcija brzine istiskivanja materijala (Q) i brzine printanja (v) za mlaznicu promjera 2 mm

Tablica 9. Prikaz vrijednosti c (omjera visine i širine isprintanog sloja) svih šest smjesa dobivene linearnom regresijom

Smjesa	1A	1B	2A	2B	3A	3B
c	0,86	0,84	0,92	0,90	0,88	0,86
R^2	0,99	0,99	0,96	0,99	0,90	0,93

4.4. ODREĐIVANJE PARAMETARA BOJE

Određivanje boje provedeno je mjerenjem parametara boje L^* , a^* , b^* , C i H° za 5 isprintanih uzoraka te 5 uzoraka svake paralele za svih 6 smjesa. U tablicama 10-12 prikazane su srednje vrijednosti L^* , a^* , b^* , C i H° parametara boje. Na temelju navedenih parametara određena je ukupna razlika u boji ΔE_{ab}^* između smjesa A i B. Također, provedena je i usporedba svakog parametra zasebno (L^* , a^* i b^*) svih smjesa međusobno. Boja površine uzoraka tamnija je za smjese s maslinovim uljem u odnosu na one s maslacem. Očekivana statistički značajna razlika ($p < 0,05$) svih parametara boje dokazana je između smjesa 1 i 2 te 1 i 3 zbog brašna od rogača koji je prisutan u smjesama 2 i 3. Uspoređujući boju smjesa 1A i 1B (tablica 10) izračunata je ukupna razlika u vrijednosti većoj od 3 što bi značilo da se razlika u boji vidi. Razlike u boji između uzoraka 2A i 2B (tablica 11) te 3A i 3B (tablica 12) su u rasponu od 0,2 do 1, odnosno razlika u boji se primjećuje. Budući da su uzorci 1A i 1B sa zobenim brašnom koje je svijetle boje, razlika u boji uzrokovana maslinovim uljem odnosno maslacem je izraženija. Brašno od rogača koje uzorcima smjesa 2 i 3 daje tamnu boju razlog je manje izražene razlike u boji. Vrijednost C predstavlja zasićenje ili intenzitet boje, a vrijednost H° vizualni doživljaj boje ($0-90^\circ$ je crveno-narančasta boja; $90-180^\circ$ je žuto-zelena boja; $180-270^\circ$ je plavo-zelena boja; $270-360^\circ$ je plavo-ljubičasta boja). Prema vrijednostima iz tablica 10-12 vidljivo je kako su H° vrijednosti za smjese 2 i 3 veće u odnosu na smjese 1 što je posljedica njihovog različitog sastava. Za sve 3 smjese H° vrijednosti se nalaze u rasponu od 65,03 do 86,45 što označava vizualni dojam crveno-narančaste boje keksa. Što su veće C vrijednosti veći je intenzitet boje uzorka kojeg ljudi percipiraju (Pathare i sur., 2012). C parametar ima veću vrijednost za smjesu 1A u odnosu na 1B, dok kod smjesa 2 i 3 veće vrijednosti imaju smjese B od smjesa A.

Tablica 10. Usporedba parametara boje svih uzoraka smjesa 1A i 1B

Smjesa	L*	a*	b*	C	H°
1A	72,04 ± 0,41	1 ± 0,07	16,09 ± 0,27	16,12 ± 0,28	86,45 ± 0,21
 <p>(uzorak 5)</p>					
$\Delta E_{ab}^* = 2,81$					
1B	72,52 ± 0,54	0,91 ± 0,07	13,77 ± 0,12	13,80 ± 0,13	86,23 ± 0,26
 <p>(uzorak 5)</p>					

Tablica 11. Usporedba parametara boje svih uzoraka smjesa 2A i 2B

Smjesa	L*	a*	b*	C	H°
2A	49,88 ± 0,26	5,01 ± 0,15	10,75 ± 0,28	11,85 ± 0,32	65,03 ± 0,15
 <p>(uzorak 5)</p>					
$\Delta E_{ab}^* = 0,21$					
2B	50,07 ± 0,84	5,22 ± 0,33	11,32 ± 0,64	12,46 ± 0,72	65,31 ± ,28
 <p>(uzorak 5)</p>					

Tablica 12. Usporedba parametara boje svih uzoraka smjesa 3A i 3B

Smjesa	L*	a*	b*	C	H°
3A	51,25 ± 0,30	5,63 ± 0,09	12,18 ± 0,21	13,41 ± 0,22	65,18 ± 0,19



(uzorak 5)

$$\Delta E_{ab}^* = 1,00$$

3B	52,55 ± 0,58	5,56 ± 0,13	12,74 ± 0,33	13,90 ± 0,35	66,40 ± 0,30
-----------	--------------	-------------	--------------	--------------	--------------



(uzorak 5)

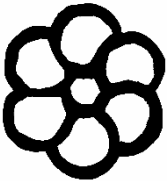
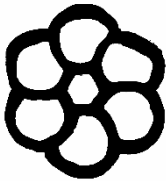
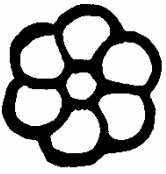
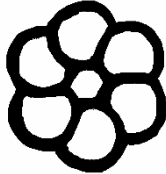
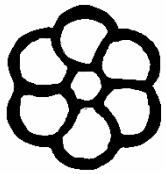
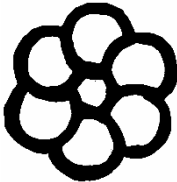
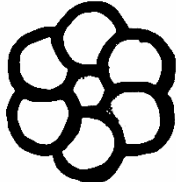
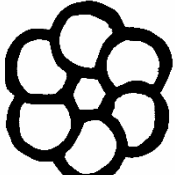
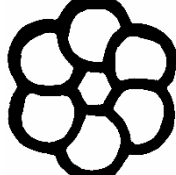
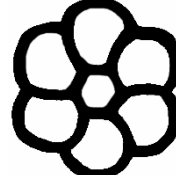
4.5. PONOVLJIVOST PRINTA

Printanje 3D hrane sa željenom preciznošću i točnošću te bez narušavanja željenog 3D oblika i ponovljivost printa najveći su izazovi ove nove tehnologije (Pulatsu i sur., 2020).



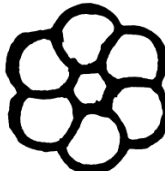

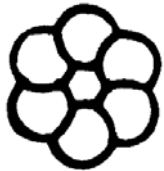
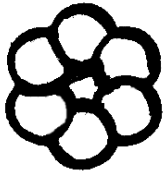
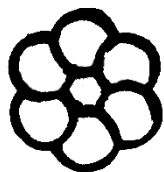
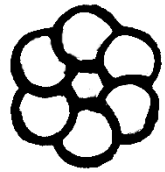
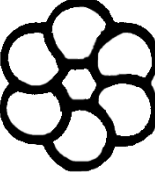
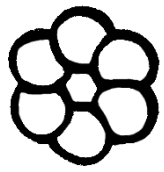
Analiziranjem postotka crnih piksela svakog uzorka svih šest smjesa nije dokazana statistički značajna razlika ($p > 0,05$) između uzoraka smjesa A i B. Također statistička analiza je provedena između uzoraka smjesa 1, 2 i 3 te se dokazalo kako nema statistički značajne razlike ($p > 0,05$) između 2A-3A te 2B-3B. Međutim statistički značajna razlika ($p < 0,05$) je dokazana između uzoraka smjesa 1A-2A, 1A-3A, 1B-2B te 1B-3B. Dobiveni se rezultati mogu povezati sa sastavom smjesa i njihovim reološkim parametrima.

Promatranjem dobivenih rezultata iz tablica 13-15 vidi se kako je odstupanje prvog uzorka od idealnog oblika najveće, a najmanje kod zadnjeg. Također, može se zaključiti kako su manja odstupanja zabilježena kod smjesa s maslinovim uljem što se može povezati s reološkim parametrima smjesa tj. većom vrijednosti prividne viskoznosti radi čega su naneseni slojevi precizniji i stabilniji. Povećanje viskoznosti rezultira boljim zadržavanjem oblika tijekom 3D ispisa hrane (Pulatsu i sur., 2020). Smjese 2A i 2B bilježe najmanja odstupanja od željenog oblika ukoliko se usporede sa smjesama 1 i 3. Dobiveni se rezultati mogu povezati s izračunatim c vrijednostima smjesa. Uzimajući u obzir navedenu povezanost jasno je kako smjese 2A i 2B, čije su c vrijednosti jednake ili najbliže 1, bilježe i najmanja odstupanja od željenog oblika. Slijede smjese 3A i 3B te kao najmanje točno isprintani oblici su oblici smjesa 1A i 1B.

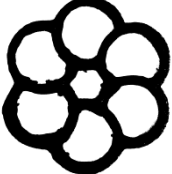
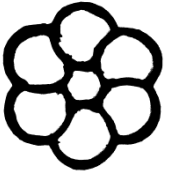
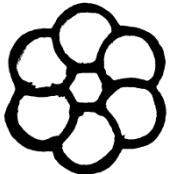
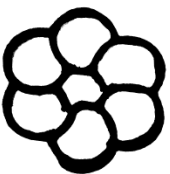
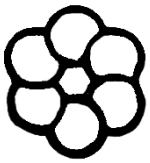
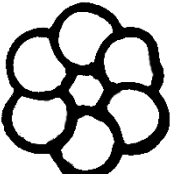
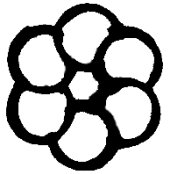
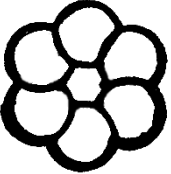
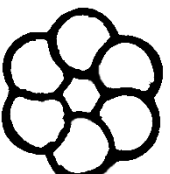
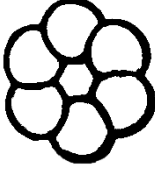
Tablica 13. Obradene fotografije isprintanih uzoraka smjesa 1A i 1B s % odstupanja od željenog oblika

1A				
1. uzorak	2. uzorak	3. uzorak	4. uzorak	5. uzorak
				
5,44 %	5,00 %	2,92 %	2,31 %	Željeni oblik
1B				
1.uzorak	2.uzorak	3.uzorak	4.uzorak	5.uzorak
				
5,94 %	4,85 %	4,03 %	3,29 %	Željeni oblik

Tablica 14. Obradene fotografije isprintanih uzoraka smjesa 2A i 2B s % odstupanja od željenog oblika

2A				
1. uzorak	2. uzorak	3. uzorak	4. uzorak	5. uzorak
				
3,79 %	3,29 %	1,04 %	0,13 %	Željeni oblik
2B				
1.uzorak	2.uzorak	3.uzorak	4.uzorak	5.uzorak
				
3,20 %	1,50 %	1,12 %	0,74 %	Željeni oblik

Tablica 15. Obradene fotografije isprintanih uzoraka smjesa 3A i 3B s % odstupanja od željenog oblika

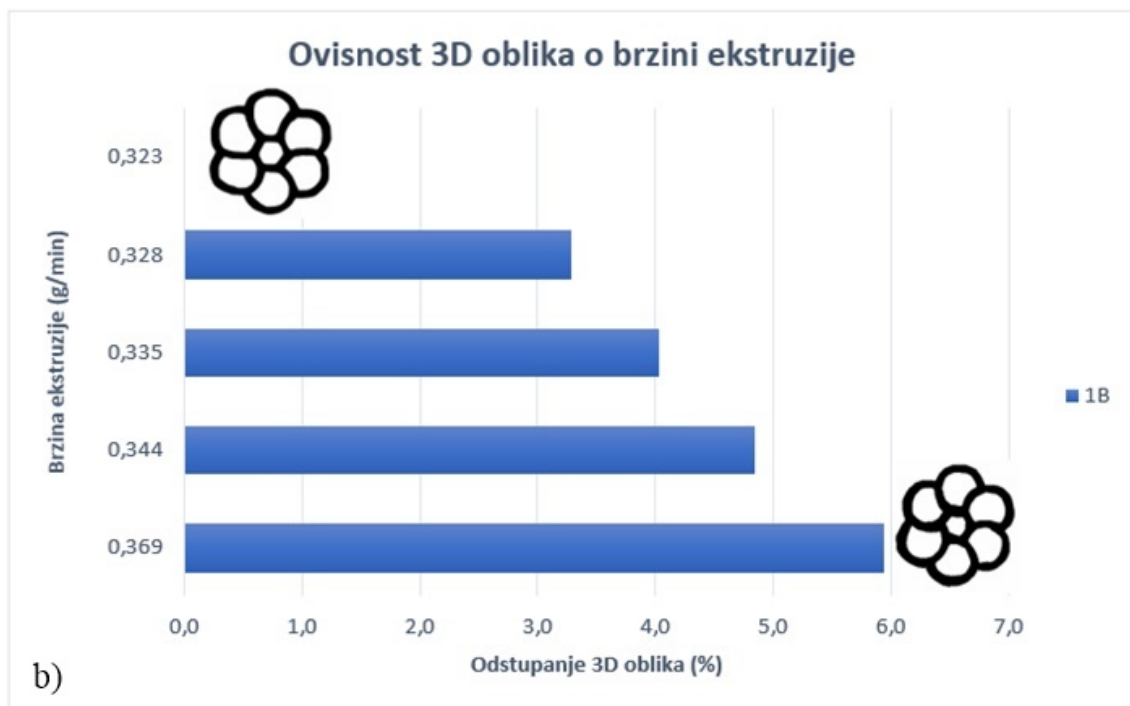
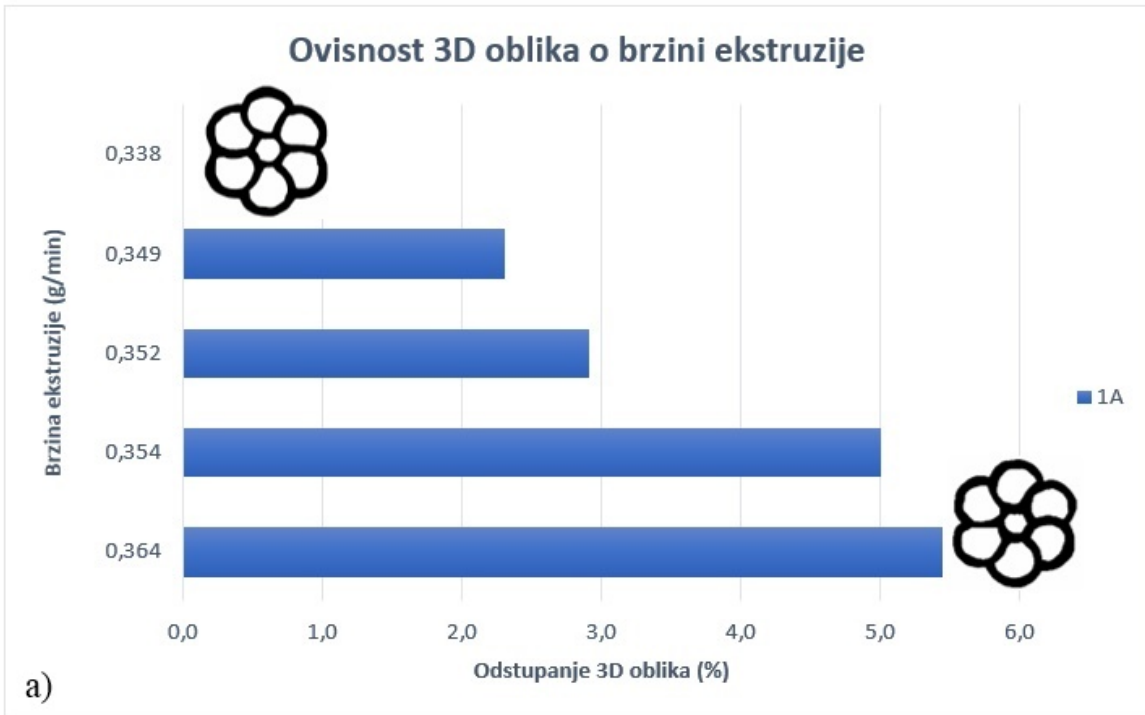
3A				
1. uzorak	2. uzorak	3. uzorak	4. uzorak	5. uzorak
				
4,95 %	1,12 %	0,89 %	0,44 %	Željeni oblik
3B				
1.uzorak	2.uzorak	3.uzorak	4.uzorak	5.uzorak
				
5,26 %	8,24 %	4,85 %	2,37 %	Željeni oblik

4.6. BRZINA EKSTRUZIJE

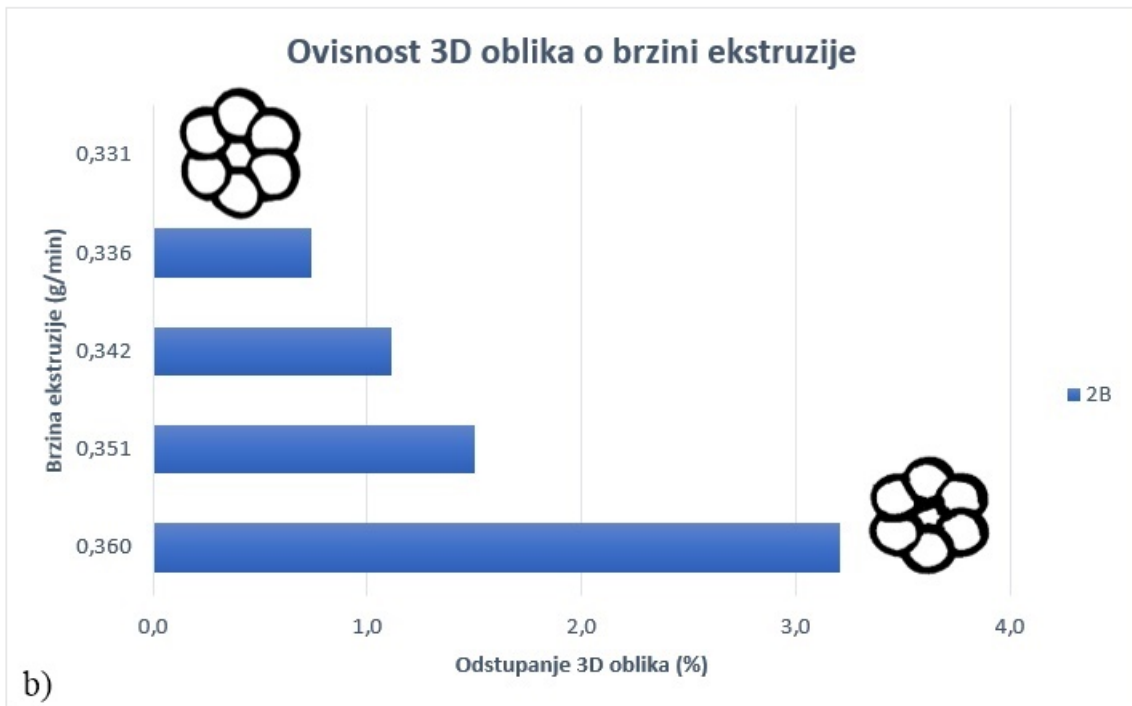
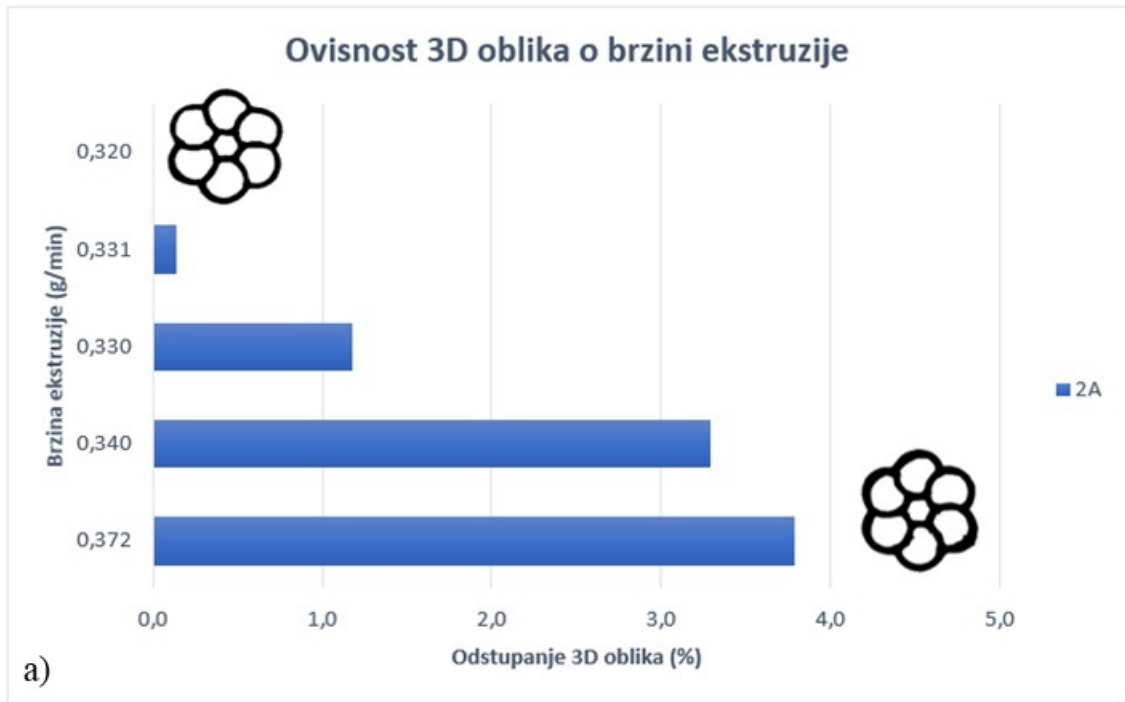
Brzina ekstruzije je određena kako bi se odredilo koliko se tijesta isprinta u jedinici vremena, a izračunata je prema formuli 13 (Mantihal i sur., 2017). Riječ je o važnom parametru 3D printanja koji utječe na krajnju kvalitetu 3D tiskane hrane. Brzina ekstruzije je povezana s brzinom printanja koja omogućava održavanje odgovarajuće ravnoteže između brzine kretanja pisaača i količine istisnutog materijala izbjegavajući prekomjerno ili nedovoljno nanošenje isprintanih slojeva (Derossi i sur., 2020).

$$\text{Brzina ekstruzije (g min}^{-1}\text{)} = \frac{\text{masa uzorka (g)}}{\text{vrijeme printanja (min)}} \quad [13]$$

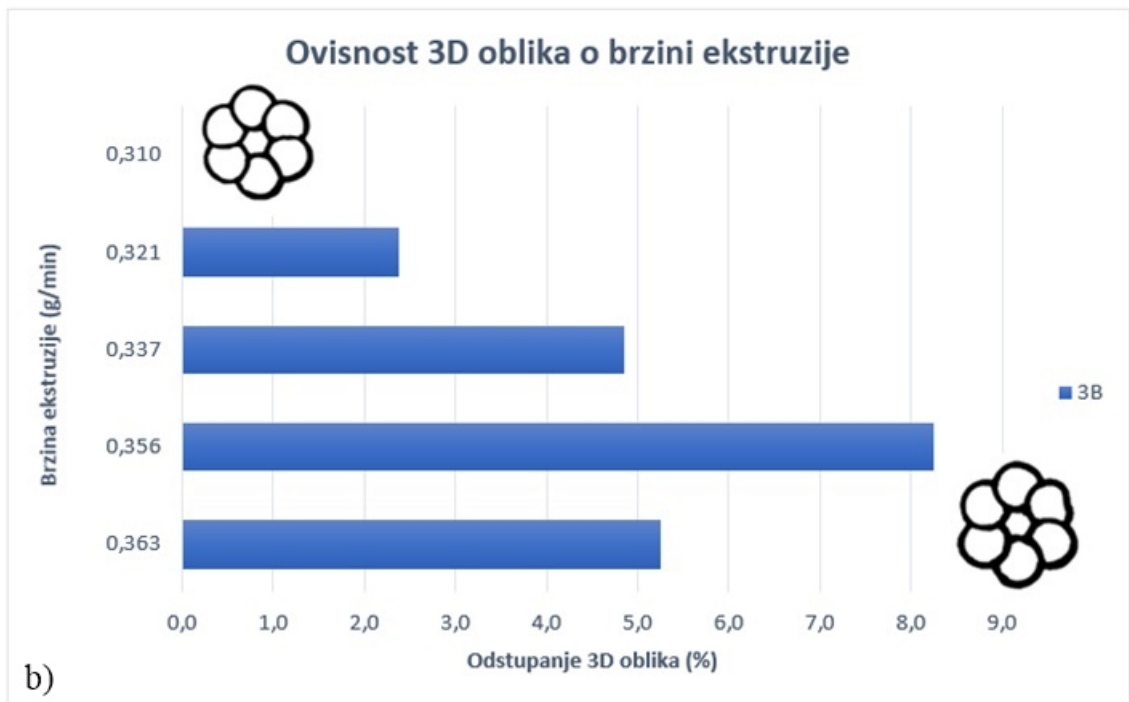
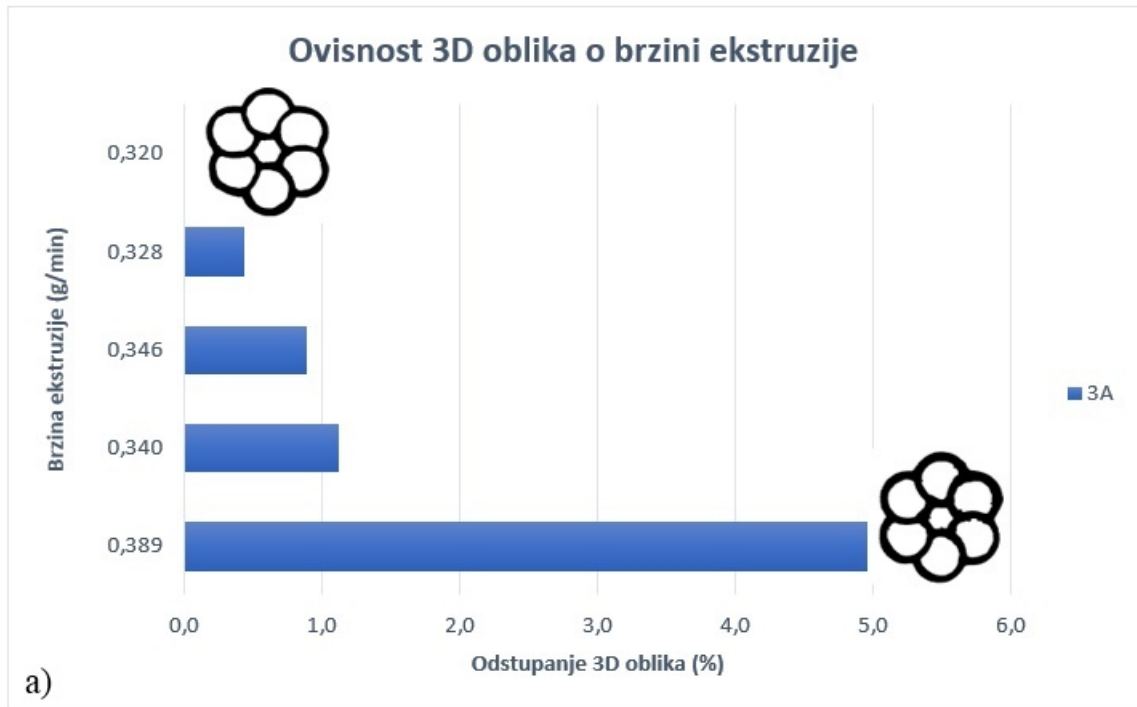
Na slikama 17-19 vidljivo je kako uzorak isprintan najvećom brzinom najviše odstupa od idealnog oblika. Iz toga proizlazi da uzorak najveće mase najviše odstupa od željenog oblika (tablice 13-15). Statističkom analizom nije potvrđena statistički značajna razlika ($p > 0,05$) u brzinama ekstruzije između uzoraka smjesa A i B. Također, statistički značajna razlika nije prisutna niti između brzina ekstruzije uzoraka smjesa 1, 2 i 3. Međutim, iako statistički značajne razlike nisu dokazane, postojeća manja odstupanja u masi isprintanih uzoraka te vremena printanja razlog su različitih brzina koje utječu na odstupanje isprintanih oblika od željenog. Pri većoj brzini ekstruzije taloženje tijesta premašuje pravu količinu što dovodi do taloženja šireg isprintanog sloja smjese, što je dokazano određivanjem c vrijednosti. To je zato što se pri većoj brzini ekstruzije istiskuje veći volumen odnosno masa smjese pri čemu je promjer isprintanog sloja veći od promjera mlaznice (Derossi i sur., 2019). Odnosno prvi isprintani sloj 3D oblika je ujedno i najširi tj. najrazliveniji za uzorke svih smjesa. Pri nižim brzinama ekstruzije primijećeno je dosljednije printanje s manje ili bez razlijevanja prvog isprintanog sloja. Svaki sljedeći sloj nanesen na "temeljni" je sve uži odnosno jednak promjeru korištene mlaznice.



Slika 17. Ovisnost 3D oblika o brzini ekstruzije za smjesu 1A (a) i 1B (b)



Slika 18. Ovisnost 3D oblika o brzini ekstruzije za smjesu 2A (a) i 2B (b)



Slika 19. Ovisnost 3D oblika o brzini ekstruzije za smjesu 3A (a) i 3B (b)

5. ZAKLJUČCI

Na temelju dobivenih rezultata i rasprave provedenog istraživanja čiji je cilj bio utvrditi fizikalna svojstva pripremljenih smjesa te istražiti utjecaj recepture na kvalitetu 3D isprintanog zobenog kekisa, izvedeni su sljedeći zaključci:

1. Vrsta brašna te vrsta masnoće utječu na reološka svojstva tijesta.
2. Reološka svojstva smjese uvjetuju kvalitetu isprintanog oblika, odnosno smjese s većom viskoznošću bilježe manje širenje isprintanog sloja i bolje zadržavanje 3D oblika nakon pečenja.
3. Tijekom procesa trodimenzionalnog printanja svaki sljedeći 3D uzorak je isprintan manjom brzinom ekstruzije te ima manju masu od onog prethodnog.
4. Iz jedne pripremljene mase se s porastom broja isprintanih uzoraka dobiva preciznije isprintan 3D oblik.
5. Utvrđena je statistički značajna razlika između omjera debljine i visine i parametara boje (L^* , a^* , b^*) uzoraka smjesa 1 i 2 te 1 i 3 dok između smjesa 2 i 3 razlika nije dokazana.
6. Dokazana je povezanost između brzine printanja, brzine ekstruzije i promjera mlaznice s visinom i širinom isprintanih slojeva tijesta.
7. Vrijednost c najbližu 1 imaju smjese 2A i 2B u kojima je dio zobenog brašna zamijenjen raženim i rogačevim brašnom, a čiji uzorci bilježe najmanje odstupanje od idealnog oblika, imaju najveće vrijednosti viskoznosti te su najpreciznije isprintani u odnosu na preostale 4 smjese.
8. Modificiranjem recepture za kekse te kontrolom reoloških svojstava tijesta može se razviti "zdravija" smjesa pogodna za 3D ispis bez dodavanja aditiva.

6. LITERATURA

Ahmad, A., Ahmed, Z. (2016) Nutraceutical aspects of β -glucan with application in food products. U: Nutraceuticals, (Gupta, R. C., ured.), Elsevier Science Ltd., San Diego, str. 387–425.

Ahmed, J., Ptaszek, P., Basu, S. (2017) Food rheology: scientific development and importance to food industry. U: Advances in Food Rheology and Its Applications, (Ahmed, J., ured.), Elsevier Science Ltd., Cambridge, str. 1-4.

Araki, E., Ashida, K., Aoki, N., Takahashi, M., Hamada, S. (2016) REVIEW Characteristics of rice flour suitable for the production of rice flour bread containing gluten and methods of reducing the cost of producing rice flour. *Japan Agricultural Research Quarterly*. **50** (1), 23-31.

Awolu, O. O., Omoba, O. S., Olawoye, O., Dairo, M. (2017) Optimization of production and quality evaluation of maize-based snack supplemented with soybean and tiger-nut (*Cyperus esculenta*) flour. *Food Sci. Nutr.* **5** (1), 3–13.

Bao, J., Bergman, C. J. (2018) Rice flour and starch functionality. U: Starch in food: Structure, Function and Applications, 2. izd., (Sjöö, M, Nilsson, L., ured.), Elsevier Ltd., Cambridge, str. 373–419.

Batal, E., H., Hasib, A., Ouatmane, A., Boulli, A., Dehbi, F., Jaouad, A. (2013) Yield and composition of carob bean gum produced from different Moroccan populations of carob (*Ceratonia siliqua* L.). *J. Mater. Environ. Sci.* **4** (2), 309–314.

Benković, M., Belščak-Cvitanović, A., Bauman, I., Komes, D., Srećec, S. (2017) Flow properties and chemical composition of carob (*Ceratonia siliqua* L.) flours as related to particle size and seed presence. *Food Res. Int.* **100**, 211–218.

Boobier, W. J., Baker, J. S., Davies, B. (2006) Development of a healthy biscuit: An alternative approach to biscuit manufacture. *Nutr. J.* **5**, 1–7.

Broeke, J., Pérez, J. M. M., Pascau, J. (2015), Image processing with ImageJ, Packt Publishing Ltd.

Butt, M. S., Tahir-Nadeem, M., Khan, M. K. I., Shabir, R., Butt, M. S. (2008) Oat: unique among the cereals. *Eur. J. Nutr.* **47**, 68-79.

- Chauhan, D., Kumar, K., Kumar, S., Kumar, H. (2018) Effect of incorporation of oat flour on nutritional and organoleptic characteristics of bread and noodles. *Current Research in Nutrition and Food Science*. **6** (1), 148–156.
- Čukelj, N., Novotni, D., Sarajlija, H., Drakula, S., Voučko, B., Čurić, D. (2017) Flaxseed and multigrain mixtures in the development of functional biscuits. *LWT - Food Sci. Technol.* **86**, 85–92.
- Dakia, P. A., Wathélet, B., Paquot, M. (2007) Isolation and chemical evaluation of carob (*Ceratonia siliqua* L.) seed germ. *Food Chem.* **102** (4), 1368–1374.
- Dankar, I., Haddarah, A., Omar, F. E. L., Sepulcre, F., Pujolà, M. (2018) 3D printing technology: The new era for food customization and elaboration. *Trends Food Sci. Technol.* **75**, 231–242.
- Day, L., Golding, M. (2018) Food structure, rheology, and texture. U: Encyclopedia of Food Chemistry, (Melton, L. D., Shahidi, F., Varelis, P., ured.), Elsevier Science Ltd., Amsterdam/Oxford/Cambridge, str. 125–129.
- Derossi, A., Paolillo, M., Caporizzi, R., Severini, C. (2020) Extending the 3D food printing tests at high speed. Material deposition and effect of non-printing movements on the final quality of printed structures. *J. Food Eng.*
- Derossi, Antonio, Caporizzi, R., Ricci, I., Severini, C. (2019) Critical Variables in 3D Food Printing. U: Fundamentals of 3D food printing and applications, (Godoi, F. C., Bhandari, B. R., Prakash, S., Zhang, M., ured.), Elsevier Science Ltd., San Diego, str. 41–91.
- Derossi, A., Caporizzi, R., Azzollini, D., Severini, C. (2018) Application of 3D printing for customized food. A case on the development of a fruit-based snack for children. *J. Food Eng.* **220**, 65-75.
- Devi, A., Khatkar, B. S. (2016) Physicochemical, rheological and functional properties of fats and oils in relation to cookie quality: a review. *J. Food Sci. Technol.* **53** (10), 3633–3641.
- Dogan, H., & Kokini, J. L. (2011) Measurement and interpretation of batter rheological properties. u: batters and breadings in food processing, 2. izd., (Kulp, K., Lorenz, K., Loewe, R., Gelorth, J., ured.), Academic Press, St. Paul, str. 263-299.
- Esra Yener, M. (2008) Cookie Dough Rheology. U: Food engineering aspects of baking sweet goods, (Sumnu, S. G., Sahin, S., ured.), Taylor & Francis, Boca Roca, str. 121-147.

- Fidan, H., Petkova, N., Sapundzhieva, T., Baeva, H., Goranova, Z., Slavov, A., Krastev, L. (2019) Carob syrup and carob flour (*Ceratonia Siliqua* L.) as functional ingredients in sponge cakes. *Carpathian J. Food Sci. Technol.* **11** (1), 71-82.
- Gibson, G. R., Williams, C. M. (2000) *Functional foods*, Elsevier, Cambridge.
- Godoi, F. C., Prakash, S., Bhandari, B. R. (2016) 3D printing technologies applied for food design: Status and prospects. *J. Food Eng.* **179**, 44-54.
- Hager, I., Golonka, A., Putanowicz, R. (2016) 3D Printing of buildings and building components as the future of sustainable construction? *Procedia Eng.* **151**, 292–299.
- Hao, L., Mellor, S., Seaman, O., Henderson, J., Sewell, N., Sloan, M. (2010) Material characterisation and process development for chocolate additive layer manufacturing. *Virtual Phys. Prototyp.* **5** (2), 57–64.
- Huang, C. Y. (2018) *Extrusion-based 3D printing and characterization of edible materials*, Master Thesis, University of Waterloo.
- Jacob, J., Leelavathi, K. (2007) Effect of fat-type on cookie dough and cookie quality. *J. Food Eng.* **79** (1), 299–305.
- Jiang, H., Zheng, L., Zou, Y., Tong, Z., Han, S., Wang, S. (2019) 3D food printing: main components selection by considering rheological properties. *Crit. Rev. Food Sci. and Nutr.* **59** (14), 2335–2347.
- Jie, Z., Ruirui, Z., Buyuan, H., Sufang, B. (2007), *Fractal Image Processing and Analysis by Programming in MATLAB*, Proceedings of the 8th WSEAS Int. Conference on Mathematics and Computers in Biology and Chemistry, Vancouver, Canada, 61–65.
- Kaukinen, K., Collin, P., Huhtala, H., Mäki, M. (2013) Long-term consumption of oats in adult celiac diseases patients. *Nutrients.* **5**, 4380-4389.
- Khalil, S., Sun, W. (2007) Biopolymer deposition for freeform fabrication of hydrogel tissue constructs. *Mater. Sci. Eng. C.* **27** (3), 469–478.
- Kim, H. W., Lee, I. J., Park, S. M., Lee, J. H., Nguyen, M. H., Park, H. J. (2019) Effect of hydrocolloid addition on dimensional stability in post-processing of 3D printable cookie dough. *LWT-Food Sci. Technol.* **101**, 69–75.

Lelas, V. (2006), Prehrambeno-tehnološko inženjerstvo, Golden marketing - Tehnička knjiga, Zagreb.

Lipton, J., Arnold, D., Nigl, F., Lopez, N., Cohen, D., Norén, N., Lipson, H. (2010), Multi-material food printing with complex internal structure suitable for conventional post-processing. Solid freeform fabrication symposium, Austin, str. 809-815.

Liu, Y., Liang, X., Saeed, A., Lan, W., Qin, W. (2019) Properties of 3D printed dough and optimization of printing parameters. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **54**, 9–18.

Liu, Z., Zhang, M. (2019) 3D food printing technologies and factors affecting printing precision. U: Fundamentals of 3D food printing and applications, (Godoi, F. C., Bhandari, B. R., Prakash, S., Zhang, M., ured.), Elsevier Science Ltd., San Diego, str. 19-40.

Liu, Z., Zhang, M., Bhandari, B., Wang, Y. (2017) 3D printing: Printing precision and application in food sector. *Trends Food Sci. Technol.* **69**, 83–94.

Lovrić, T. (2003) Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva, Hinus, Zagreb.

Mantihal, S., Prakash, S., Godoi, F. C., Bhandari, B. (2017) Optimization of chocolate 3D printing by correlating thermal and flow properties with 3D structure modeling. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **44**, 21–29.

Martínez-Monzó, J., Cárdenas, J., & García-Segovia, P. (2019) Effect of temperature on 3D printing of commercial potato puree. *Food Biophysics.* **14** (3), 225–234.

Matsakidou, A., Blekas, G., Paraskevopoulou, A. (2010) Aroma and physical characteristics of cakes prepared by replacing margarine with extra virgin olive oil. *LWT-Food Sci. Technol.* **43** (6), 949–957.

Mir, S. A., Bosco, S. J. D., Shah, M. A. (2019) Technological and nutritional properties of gluten-free snacks based on brown rice and chestnut flour. *J. Saudi Soc. Agric. Sci.* **18** (1), 89–94.

Miś, A. (2011) Interpretation of mechanical spectra of carob fibre and oat wholemeal-enriched wheat dough using non-linear regression models. *J. Food Eng.* **102** (4), 369–379.

Moreira, R., Chenlo, F., Torres, M. D. (2013) Rheology of gluten-free doughs from blends of chestnut and rice flours. *Food Bioproc. Tech.* **6** (6), 1476–1485.

- Ortega, N., Macià, A., Romero, M. P., Reguant, J., Motilva, M. J. (2011) Matrix composition effect on the digestibility of carob flour phenols by an in-vitro digestion model. *Food Chem.* **124** (1), 65–71.
- Özcan, M. M., Arslan, D., Gökçalik, H. (2007) Some compositional properties and mineral contents of carob (*Ceratonia siliqua*) fruit, flour and syrup. *Int. J. Food Sci. Nutr.* **58** (8), 652–658.
- Pathare, P. B., Opara, U. L., Al-Said, F. (2012) Colour measurement and analysis in fresh and processed foods: A review. *Food Bioproc. Tech.*
- Payne, C. L. R., Dobermann, D., Forkes, A., House, J., Josephs, J., McBride, A., Müller, A., Quilliam, R. S., Soares, S. (2016) Insects as food and feed: European perspectives on recent research and future priorities. *J. Insects as Food Feed.* **2**(4), 269–276.
- Pérez, B., Nykvist, H., Brøgger, A. F., Larsen, M. B., Falkeborg, M. F. (2019) Impact of macronutrients printability and 3D-printer parameters on 3D-food printing: A review. *Food Chem.* **287**, 249–257.
- Piironen, V., Lampi, A.-M. (2014) Rye as a source of phytosterols, tocopherols, and tocotrienols. U: Rye and health, (Poutanen, K., Aman, P., ured.), Elsevier Science Ltd., St. Paul, str. 131-158.
- Portanguen, S., Tournayre, P., Sicard, J., Astruc, T., Mirade, P. S. (2019) Toward the design of functional foods and biobased products by 3D printing: A review. *Trends Food Sci. Technol.* **86**, 188–198.
- Poquette, M. N., Wang, Y. J., Lee, S. O. (2012) Parboiled brown rice product reduces postprandial plasma glucose response in men. *J. Nutr. Food Sci.* **02** (09), 1-4.
- Pravilnik o žitaricama i proizvodima od žitarica (2016) *Narodne novine* **81**, Zagreb.
- Pulatsu, E., Su, J. W., Lin, J., Lin, M. (2020) Factors affecting 3D printing and post-processing capacity of cookie dough. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*
- Rasane, P., Jha, A., Sabikhi, L., Kumar, A., Unnikrishnan, V. S. (2013) Nutritional advantages of oats and opportunities for its processing as value added foods - a review. *J. Food Sci. Technol.* **52** (2), 662–675.
- Rincó N-Leó, F. (2003) Functional foods. U: Encyclopedia of food sciences and nutrition, 2. izd. (Caballero, B., ured.), Elsevier Science Ltd., London, str. 2827-2832.

- Rohman, A., Helmiyati, S., Hapsari, M., Setyaningrum, D. L. (2014) Rice in health and nutrition. *Int. Food Res. J.* **21** (1), 13-24.
- Rosén, L. A. H., Silva, L. O. B., Andersson, U. K., Holm, C., Östman, E. M., Björck, I. M. (2009) Endosperm and whole grain rye breads are characterized by low post-prandial insulin response and a beneficial blood glucose profile. *Nutr. J.* **8**, 1-11.
- Rosentrater, K. A., Evers, A. D. (2018). Flour treatments, applications, quality, storage and transport. U: *Ken't technology of cereals*, 5. izd., (Rosentrater, K. A., Evers, A. D., ured.), Elsevier, Cambridge, str. 515-564.
- Sahi, S. S., Alava, J. M. (2003) Functionality of emulsifiers in sponge cake production. *J. Sci. Food Agric.* **83** (14), 1419–1429.
- Saleh, A. S. M., Wang, P., Wang, N., Yang, L., Xiao, Z. (2019) Brown rice versus white rice: Nutritional quality, potential health benefits, development of food products, and preservation technologies. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **18**, 1070-1096.
- Schneeman, B. O. (2001) Dietary fibre and gastrointestinal function. U: *Advance dietary fibre technology*, (McCleary, B. V. Prosky, L., ured.), Blackwell Science Ltd., Cornwall, str. 168-174.
- Sęczyk, Ł., Swieca, M., Gawlik-Dziki, U. (2016) Effect of carob (*Ceratonia siliqua* L.) flour on the antioxidant potential, nutritional quality, and sensory characteristics of fortified durum wheat pasta. *Food Chem.* **194**, 637–642.
- Sun, J., Zhou, W., Huang, D. (2018) 3D Printing of Food. *Reference Module in Food Science*.
- Sun, J., Zhou, W., Huang, D., Fuh, J. Y. H., Hong, G. S. (2015) An Overview of 3D printing technologies for food fabrication. *Food Bioproc. Tech.* **8** (8), 1605-1615.
- Theophilou, I. C., Neophytou, C. M., Kakas, A., Constantinou, A. I. (2017) Carob and its components in the management of gastrointestinal disorders. *J. Hepatol. Gastroenterl.*
- Vitali, D., Dragojević, I. V., Šebečić, B. (2009) Effects of incorporation of integral raw materials and dietary fibre on the selected nutritional and functional properties of biscuits. *Food Chem.* **114** (4), 1462–1469.
- Vithani, K., Goyanes, A., Jannin, V., Basit, A. W., Gaisford, S., Boyd, B. J. (2019) An overview of 3D printing technologies for soft materials and potential opportunities for lipid-based drug delivery systems. *Pharm. Res.* **36** (1), 1-20.

- Wang, L., Zhang, M., Bhandari, B., Yang, C. (2018) Investigation on fish surimi gel as promising food material for 3D printing. *J. Food Eng.* **220**, 101–108.
- Wrigley, C. M., Bushuk, W. (2010) Rye and triticale; characteristics and quality requirements. U: Cereal grains, (Wrigley, C. M., Batey, I. I., ured.), Elsevier, Cambridge, str. 112-140.
- Yan, X., Liu, C., Huang, A., Chen, R., Chen, J., Luo, S. (2020) The nutritional components and physicochemical properties of brown rice flour ground by a novel low temperature impact mill. *J. Cereal Sci.*
- Yang, F., Zhang, M., Fang, Z., Liu, Y. (2019) Impact of processing parameters and post-treatment on the shape accuracy of 3D-printed baking dough. *Int. J. Food Sci. Technol.* **54** (1), 68–74.
- Yang, F., Zhang, M., Prakash, S., Liu, Y. (2018) Physical properties of 3D printed baking dough as affected by different compositions. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **49** (12), 202-210.
- Yang, Fanli, Zhang, M., Bhandari, B., Liu, Y. (2018) Investigation on lemon juice gel as food material for 3D printing and optimization of printing parameters. *LWT-Food Sci. Technol.* **87**, 67–76.
- Yang, Fan, Zhang, M., Bhandari, B. (2015). Recent development in 3D food printing. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **57**, 3145-3153.
- Youssef, M. K. E., El-Manfaloty, M. M., Ali, H. M. (2013) Assessment of proximate chemical composition, nutritional status, fatty acid composition and phenolic compounds of carob (*Ceratonia Siliqua L.*). *Food and Public Health.* **3** (6), 304–308.
- Ötles, S., Cagindi, Ö. (2006) Cereal based functional foods and nutraceuticals. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.* **5** (1), 107-112.

IZJAVA O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristila drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Tomislav Gajić

Ime i prezime studenta