

Utjecaj dodatka hidrokoloida na reološka svojstva smjese za 3D tiskanje i kvalitetu tiska bezglutenskih snack proizvoda

Štriga, Doroteja

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:159:340562>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-13**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

Doroteja Štriga

**UTJECAJ DODATKA
HIDROKOLOIDA NA REOLOŠKA
SVOJSTVA SMJESE ZA 3D
TISKANJE I KVALITETU TISKA
BEZGLUTENSKIH *SNACK*
PROIZVODA**

Rad je izrađen u Laboratoriju za kemiju i tehnologiju žitarica na Zavodu za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Nikoline Čukelj Mustač, te uz pomoć mag. ing. Kristine Radoš.

Diplomski rad izrađen je u sklopu znanstveno – istraživačkog projekta Hrvatske zaklade za znanost: Razvoj nove generacije *snack* proizvoda namijenjenih potrošačima s posebnim prehrambenim potrebama primjenom tehnologija 3D tiskanja (IP-2020-02-3829).

ZAHVALA

Od srca se zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Nikolini Čukelj Mustač koja mi je omogućila izradu ovog diplomskog rada. Zahvaljujem se na konstruktivnim kritikama, susretljivosti, strpljenju, trudu i vremenu utrošenom za nastanak ovog diplomskog rada. Također, zahvaljujem se mag. ing. Kristini Radoš na pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada i izdvojenom vremenu za moja pitanja.

Hvala mojim prijateljicama koje su mi uljepšale dane studiranja.

Neizmjereno se zahvaljujem svojim roditeljima i sestri na potpori, velikoj požrtvornosti, pružanju oslonca i ohrabriranju tijekom cijelog mog obrazovanja.

Veliko hvala mojem Kristijanu na podršci, ljubavi i što je vjerovao u mene.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za kemiju i tehnologiju žitarica

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Diplomski sveučilišni studij: Prehrambeno inženjerstvo

UTJECAJ DODATKA HIDROKOLOIDA NA REOLOŠKA SVOJSTVA SMJESE ZA 3D TISKANJE I KVALITETU TISKA BEZGLUTENSKIH SNACK PROIZVODA

Doroteja Štriga, univ. bacc. ing. techn. aliment., 0058213415

Sažetak: Hidrokoloide su sastojci koji se često koriste za poboljšanje tehnološke kvalitete bezglutenskih proizvoda na bazi žitarica. Budući da je tehnologija 3D tiskanja još u razvoju, cilj ovog rada bio je istražiti kako dodatak hidrokoloida (ksantan, guar guma, natrijev alginat, mikrokristalna celuloza, spreadagar, gelagar VXL) utječe na reološka svojstva tijesta i kvalitetu tiska 3D bezglutenskih *snack* proizvoda. Pokazalo se da dodatak hidrokoloida utječe na reološka svojstva tijesta tako što povećava G' , G'' , faktor gubitka i kompleksnu viskoznost. Ksantan i mikrokristalna celuloza koji su pokazali najbolji potencijal modifikacije kvalitete tiska, koristili su se u daljnjim koracima istraživanja u kojima se promatrala reologija i kvaliteta tiska nakon predtretmana ultrazvukom (30 °C, 15 min) te nakon dodatka viših udjela hidrokoloida. Nije zabilježeno značajno povećanje preciznosti i ponovljivosti niti primjenom ultrazvučnog predtretmana, niti povećanjem koncentracije hidrokoloida. Najbolji rezultati postignuti su uz dodatak ksantana u koncentraciji od 2 %.

Ključne riječi: 3D tiskanje, hidrokoloide, bezglutenski proizvodi, *snack*

Rad sadrži: 68 stranica, 21 sliku, 11 tablica, 75 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

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

Mentor: izv. prof. dr. sc. Nikolina Čukelj Mustač

Pomoć pri izradi: Kristina Radoš, mag. ing.

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Dubravka Novotni (predsjednik)
2. izv. prof. dr. sc. Nikolina Čukelj Mustač (mentor)
3. izv. prof. dr. sc. Tomislava Vukušić Pavičić (član)
4. izv. prof. dr. sc. Martina Bituh (zamjenski član)

Datum obrane: 25. rujna 2023.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Department of Food Engineering
Laboratory for Cereal Chemistry and Technology

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Food Technology

Graduate university study programme: Food Engineering

THE INFLUENCE OF HYDROCOLLOIDS ADDITION ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES
OF THE PASTE FOR 3D PRINTING AND 3D QUALITY OF GLUTEN-FREE SNACK PRODUCTS

Doroteja Štriga, univ. bacc. ing. techn. aliment., 0058213415

Abstract: Hydrocolloids are ingredients commonly used to enhance the technological quality of cereal-based gluten-free products. As 3D printing technology is still in development, the aim of this study was to investigate how the addition of hydrocolloids (xanthan, guar gum, sodium alginate, microcrystalline cellulose, spreadagar, gelagar VXL) affects the rheological properties of the dough and the printing quality of 3D gluten-free snack products. The addition of hydrocolloids was found to influence the rheological properties of the dough by increasing G' , G'' , loss factor, and complex viscosity. Xanthan and microcrystalline cellulose which exhibited the most potential for modifying printing quality, were utilized in subsequent stages of the research. These stages involved assessment of rheology and printing quality of dough with higher concentrations of hydrocolloids and pretreatment in ultrasound waterbath (30 °C, 15 min). There was no significant enhancement in precision and repeatability observed with the application of ultrasound pretreatment or an increase in hydrocolloid concentration. The best results were achieved with the addition of xanthan at 2 %.

Keywords: *3D printing, hydrocolloids, gluten-free products, snacks*

Thesis contains: 68 pages, 21 figures, 11 tables, 75 references

Original in: Croatian

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

Mentor: Nikolina Čukelj Mustač, PhD, Associate professor

Technical support and assistance: Kristina Radoš, MSc

Reviewers:

1. Dubravka, Novotni, PhD, Associate professor (president)
2. Nikolina, Čukelj Mustač, PhD, Associate professor (mentor)
3. Tomislava, Vukušić Pavičić, PhD, Associate professor (member)
4. Martina, Bituh, PhD, Associate professor (substitute)

Thesis defended: September 25th, 2023

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. TRODIMENZIONALNI TISAK	3
2.2. NAČIN RADA 3D PISAČA.....	6
2.3. BEZGLUTENSKO TIJESTO KAO MATERIJAL ZA 3D TISAK.....	7
2.4. REOLOŠKA SVOJSTVA TIJESTA ZA 3D TISKANJE	9
2.5. HIDROKOLOIDI U 3D TISKANJU HRANE	12
2.5.1. Ksantan	13
2.5.2. Guar guma.....	13
2.5.3. Natrijev alginat	14
2.5.4. Mikrokristalna celuloza	14
2.6. SNACK PROIZVODI OD ŽITARICA.....	14
2.7. 3D TISAK ZA PROIZVODNJU FUNKCIONALNE I PERSONALIZIRANE HRANE	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1. MATERIJAL	17
3.2. METODE	17
3.2.1. Mljevenje brašna na kriogenom mlinu	17
3.2.2. Priprema smjese i tijesta za 3D tiskanje	18
3.2.3. Reologija.....	20
3.2.4. Tiskanje 3D <i>snack</i> proizvoda.....	22
3.2.5. Pečenje tiskanih oblika	23
3.2.6. Određivanje dimenzija tiskanih oblika	24
3.2.7. Preciznost tiska	26
3.2.8. Ponovljivost tiska.....	26
3.2.9. Obrada podataka	27
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	28
4.1. UTJECAJ VRSTE HIDROKOLOIDA NA REOLOŠKA SVOJSTVA I KVALITETU TISKA	28
4.1.1. Reološka svojstva tijesta.....	28
4.1.2. Preciznost tiska	34
4.1.3. Određivanje dimenzija tiskanih oblika i rezultati 3D tiskanja.....	35
4.1.4. Ponovljivost tiska.....	38

4.1.5.	Gubitak vode tijekom pečenja	39
4.2.	ISPITIVANJE UTJECAJA ULTRAZVUKA KAO PREDTRETMANA NA REOLOŠKA SVOJSTVA I KVALITETU TISKA BEZGLUTENSKIH SMJESA S ILI BEZ DODATKA HIDROKOLOIDA	41
4.2.1.	Reološka svojstva tijesta.....	41
4.2.2.	Preciznost tiska	44
4.2.3.	Određivanje dimenzija tiskanih oblika	45
4.2.4.	Ponovljivost tiska.....	48
4.2.5.	Gubitak vode tijekom pečenja	49
4.3.	ISPITIVANJE UTJECAJA KONCENTRACIJE HIDROKOLOIDA NA KVALITETU 3D TISKANIH SNACK PROIZVODA	50
4.3.1.	Reološka svojstva tijesta.....	50
4.3.2.	Preciznost tiska	54
4.3.3.	Određivanje dimenzija tiskanih oblika i rezultati 3D tiskanja.....	54
4.3.4.	Ponovljivost tiska.....	57
4.3.5.	Gubitak vode tijekom pečenja	59
5.	ZAKLJUČCI	60
6.	LITERATURA	61

1. UVOD

Trodimenzionalno tiskanje je aditivna tehnologija koja stvara 3D oblik dodavanjem materijala sloj na sloj kao što je to slučaj kod tiskanja na principu ekstruzije. Dizajn se kreira u odgovarajućem računalnom programu u obliku modela koji se tiskanjem pretvara u fizički oblik (Huang i sur., 2013). Iako postoji više tehnika 3D tiskanja hrane najzastupljenija je ona temeljena na ekstruziji, koja uključuje tekući ili polučvrsti materijal koji se istiskuje kroz mlaznicu koja se kreće u X – Y – Z smjeru, gradeći strukturu sloj po sloj (Pérez i sur., 2019). Proizvodi nastali 3D tiskanjem određene smjese mogu imati privlačnu boju, nekonvencionalni oblik i teksturu. Trenutna istraživanja usmjerena su na razvoj inovativnih formulacija (Letras i sur., 2022; Varghese i sur., 2020; Severini i sur., 2018) i optimiranje procesa tiskanja (Guénard – Lampron i sur., 2021; Theagarajan i sur., 2020; Liu i sur., 2019a) kako bi se dobili visoko kvalitetni 3D tiskani proizvodi. Poznavanje reologije hrane je nužno za uspješan razvoj receptura tijesta koja bi se koristila za 3D tiskanje jer neka istraživanja ukazuju da se prema rezultatima reoloških testova može predvidjeti uspješnost 3D tiska (Huang i sur., 2020; Liu i sur., 2017; Kim i sur., 2017).

Prednosti 3D tiskanja hrane su personalizacija i digitalizacija prehrane, stvaranje geometrijski složenih oblika hrane, širok izbor prehrambenih namirnica koje se na ovaj način mogu konzumirati te je pojednostavljena opskrba hranom za osobe s disfagijom ili poremećajima gutanja u obliku „meke hrane“ (Letras i sur., 2022; Pulatsu i sur., 2020; Liu i sur., 2020b). Nedostaci ove tehnologije su učinkovitost procesa tiskanja, odnosno poteškoće pri postizanju točnosti i preciznosti tiskanih oblika u usporedbi s 3D virtualnim modelom i ograničena upotreba nekih sastojaka (Kewuyemi i sur., 2021; Derossi i sur., 2019).

Personalizacija prehrane je posebno zanimljiva u kontekstu poremećaja koji su vezani uz hranu. Jedan od takvih, možda i najpoznatijih poremećaja je celijakija. Celijakija je autoimuni poremećaj prisutan diljem svijeta koji bilježi kontinuirani rast broja oboljelih osoba. Kako za nju ne postoji lijek, jedina terapija koja se preporučuje je doživotna bezglutenska prehrana za koju se pokazalo da ublažava simptome bolesti, smanjuje autoantitijela i potiče ponovni rast crijevnih resica (Gandini i sur., 2021). Osim kod osoba s celijakijom, bezglutenski proizvodi popularni su i među ljudima s necelijakijskom osjetljivošću na gluten. Iako se danas na policama supermarketa može naći veća ponuda bezglutenskih brašna i bezglutenskih proizvoda, zastupljenost bezglutenskih *snack* proizvoda je mala. Budući da su *snack* proizvodi postali vrlo

popularni zahvaljujući današnjem ubrzanom stilu života jer ponekad nisu samo međuobrok, već su i zamjena za redoviti obrok, javlja se sve veća potreba za zdravim i personaliziranim verzijama ove vrste proizvoda. Upravo tu personalizaciju omogućavaju nove tehnologije poput trodimenzionalno (3D) tiskanja hrane na principu ekstruzije.

Kod bezglutenskih tijesta prisutne su teškoće prilikom tehnološke izvedbe 3D tiskanja jer ono, zbog nedostatka glutena, često nema pogodnu i ponovljivu reologiju, pa se tiskani oblik lako deformira i teško zadržava strukturu, pogotovo ako se kod tiskanja koristi mlaznica manjeg promjera (Gong i sur., 2014). Međutim, dodatkom prehrambenih aditiva kao što su hidrokoloidi dolazi do zgušnjavanja i želiranja te do promjene viskoznosti bezglutenskih smjesa za 3D tiskanje, pa je moguće postići zadovoljavajuću kvalitetu tiska (Turabi i sur., 2008).

Cilj ovog rada bio je unaprijediti nutritivno visokovrijednu bezglutensku recepturu kako bi bila pogodna za trodimenzionalno tiskanje *snack* proizvoda. U skladu s ciljem, bilo je ispitano kako dodatak hidrokoloida u bezglutensku smjesu na bazi brašna kukuruza i prosa utječe na uspješnost 3D tiskanja. Proučavao se učinak dodatka različitih hidrokoloida (ksantan, guar guma, natrijev alginat, mikrokristalna celuloza, spreadagar, gelagar VXL) na reologiju i kvalitetu tiskanja bezglutenskog tijesta. Također, ispitan je utjecaj ultrazvučnog predtretmana na tijesto te dodatak različitih koncentracija hidrokoloida (1 i 2 %) na reologiju i kvalitetu 3D tiska. Istražena je povezanost reoloških svojstava tijesta s točnosti i preciznosti tiska, ponovljivost tiska te utjecaj dodatka hidrokoloida na deformacije prilikom pečenja *snack* proizvoda.

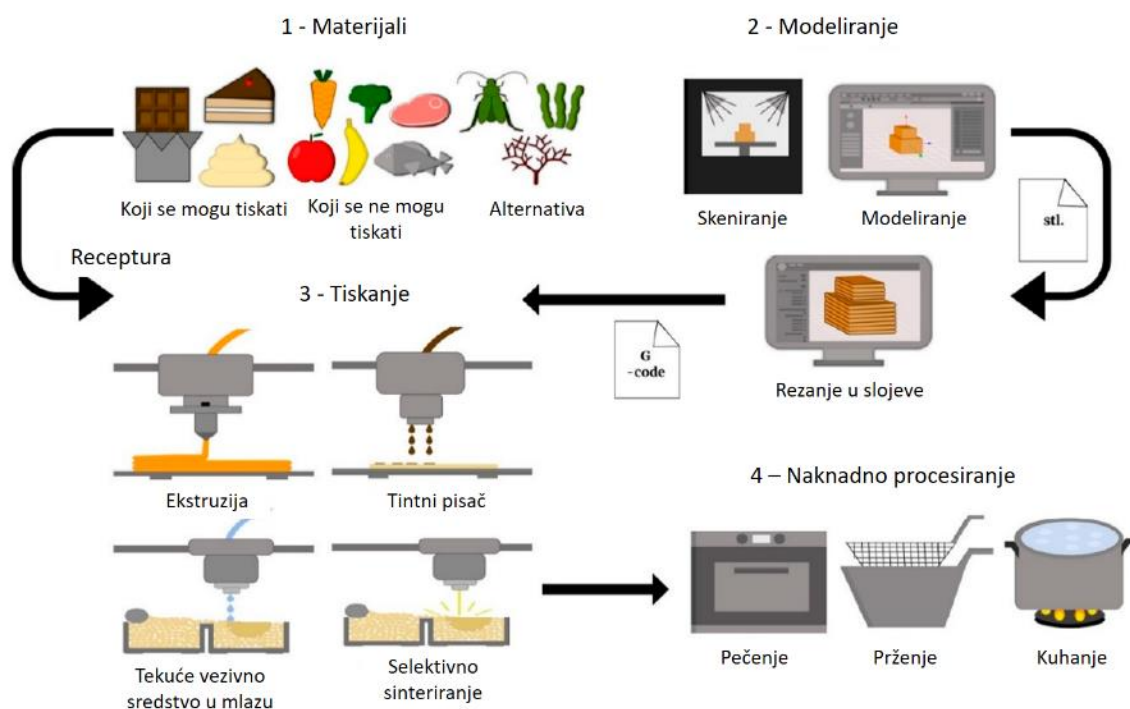
2. TEORIJSKI DIO

2.1. TRODIMENZIONALNI TISAK

Trodimenzijski (3D) tisak je aditivna tehnologija koja za izradu funkcionalnih predmeta ili oblika primjenjuje princip dodavanja materijala sloj na sloj (Godoi i sur., 2016) pri čemu fizički objekt prati strukturu i oblik digitalnog modela (Liu i sur., 2019b; Godoi i sur., 2016). 3D tiskanje primjenjuje se u različitim industrijama kao što su automobilska, strojarska, građevinska, aeronautička, vojna, tekstilna, farmaceutska i prehrambena (Chen i sur., 2022; Tejada – Ortigoza i Cuan – Urquiza, 2022). Što se tiče prehrambenog sektora, istraživači sa Sveučilišta Cornell prvi su predložili primjenu 3D tiskanja za izradu prehrambenih proizvoda. Predstavili su Fab@Home Model 1 kao 3D pisac otvorenog koda koji je mogao tiskati oblike koristeći tekuće prehrambene materijale, a radni sustav pisca temeljio se na ekstruzijskim procesima (Godoi i sur., 2016; Chen i sur., 2022). Danas se povećano zanimanje za 3D tiskanje temelji na prednostima kao što su proširenje upotrebe postojećih prehrambenih materijala, prilagodba i dizajn oblika, personalizirana prehrana, novi senzorski doživljaj i drugi (Tejada – Ortigoza i Cuan – Urquiza, 2022).

Danas postoje 4 vrste tehnologija 3D tiskanja koje se koriste u prehrambenoj industriji (slika 1), a to su:

1. Tehnologija na temelju ekstruzije
2. Tehnologija selektivnog sinteriranja (engl. *Selective sintering technology*)
3. Tehnologija proizvodnje primjenom tekućeg vezivnog sredstva u mlazu (engl. *Powder bed binder jetting*)
4. Tehnologija proizvodnje razvijena na principu tintnih pisca (engl. *Inkjet printing*) (Chen i sur., 2022; Liu i sur., 2017).



Slika 1. Shematski prikaz procesa 3D tiskanja (prema Pereira i sur., 2021)

Trenutno se većina istraživanja tehnologije 3D tiskanja hrane temelji na tehnici ekstruzije (Chen i sur., 2022), gdje se prehrambeni materijal gura kroz mlaznicu pod pritiskom i taloži na ploču pisaa prema određenom modelu (Liu i sur., 2019a). Otopljeni polučvrsti termoplastični materijal ekstrudira se iz pomične glave i taloži u vrlo tanke slojeve. Materijal se zagrijava na temperaturu malo iznad točke taljenja kako bi se brzo skrutnuo nakon ekstruzije i omogućio stapanje svakog nanesenog sloja sa slojem koji je nanesen neposredno prije. U prehrambenom sektoru tisak na principu ekstruzije primjenjuje se na meke materijale kao što su tijesto, čokolada, pire krumpir, sir i pašteta (Baiano, 2020). Taj proces zahtijeva da smjese imaju dovoljno visoku viskoznost kako bi forma bila samonosiva (Pereira i sur., 2021). Najveće prednosti ove tehnike su širok izbor materijala koji se mogu tiskati i jednostavnost izvedbe tiskanja (Baiano, 2020).

Tiskanje temeljeno na ekstruziji može se izvesti pomoću tri različita mehanizma: ekstruzija pomoću vijka, na principu tlaka zraka i ekstruzija pomoću klipa. Kod pužne ekstruzije, protok kroz mlaznicu je kontinuiran i omogućen je pomoću vijka koji pomiče, odnosno gura

prehrambeni materijal. Ovaj mehanizam nije prikladan za prehrambeni materijal koji ima veliku viskoznost i mehaničku čvrstoću. Kod ekstruzije pod tlakom materijal se gura prema mlaznici pomoću tlaka zraka, stoga je on prikladan za tekuće materijale i materijale niske viskoznosti, dok je dovod materijala diskontinuiran. Ekstruzija pomoću klipa sastoji se od klipa koji vrši silu na materijal i potiskuje ga kroz mlaznicu. Ovaj mehanizam prikladan je za tiskanje prehrambenih smjesa visoke viskoznosti i mehaničke čvrstoće (Baiano, 2020).

U tehnologiji selektivnog sinteriranja, energija za sinteriranje dolazi od lasera ili vrućeg zraka i omogućuje spajanje sloja čestica skeniranjem poprečnih presjeka. Proces se ponavlja sloj po sloj do završetka izrade objekta. Svaki sloj oblika može sadržavati različite komponente prehrambenog materijala što znači da se ova tehnologija može primijeniti na više materijala. Glavni čimbenici koji utječu na preciznost tiska su svojstva materijala (veličina čestica, temperatura taljenja, temperatura staklastog prijelaza, tečnost), faktori obrade (vrsta lasera, snaga, energija, debljina sloja) i operacije naknadne obrade (uklanjanje suvišnih dijelova). Ova tehnika se ne koristi za proizvodnju zdrave hrane, posebno kada se toplina koristi za spajanje slojeva jer bi moglo doći do značajnog smanjenja hranjivih tvari (Baiano, 2020).

Kod tehnologije proizvodnje primjenom tekućeg vezivnog sredstva u mlazu, praškasti materijali talože se sloj po sloj te se male kapljice veziva promjera $< 100 \mu\text{m}$ izbacuju i talože na površinu praškastog materijala kako bi povezale slojeve. Nakon taloženja veziva površina se obično zagrijava zračenjem kako bi se povećala mehanička čvrstoća i omogućilo taloženje sljedećeg sloja. Na preciznost tiska utječu: svojstva materijala (veličina čestica, sposobnost vlaženja, viskoznost veziva), čimbenici obrade (brzina tiskanja, promjer mlaznice, debljina sloja) i postupci naknadne obrade (površinsko premazivanje, pečenje i sl.). Prednosti ovakvog tiskanja su veliki broj materijala koji se mogu koristiti za tiskanje te mogućnost stvaranja složenih struktura, a nedostaci su dobivanje proizvoda hrapavog izgleda koje je potrebno dehidrirati ili na drugi način obraditi kako bi se poboljšala čvrstoća konačnog proizvoda (Baiano, 2020).

Tehnologija na principu tintnih pisaa izvedena je kao mlaz kapljica koje se raspršuju iz piezoelektrične ili termalne glave kako bi se ostvarilo dodavanje sloja ili dekoracije proizvoda. Postoje dvije metode ovakvog tiskanja: kontinuirani tisak (punjenje se neprekidno izbacuje kroz piezoelektrični kristal koji vibrira konstantnom frekvencijom) te tiskanje kap po kap prema zahtjevu (punjenje se izbacuje iz glave zbog pritiska ventila). Na preciznost tiska utječu reološka

svojstva smjese, svojstva površine te čimbenici obrade kao što su temperatura, brzina i visina tiska te promjer mlaznice (Baiano, 2020). Ova tehnika se može primijeniti na smjese niske viskoznosti te se uglavnom koristi za završne slojeve i površinsko ukrašavanje što je uz nemogućnost izrade složene strukture nedostatak ove tehnologije, dok su prednosti visoka točnost i razlučivost te mogućnost tiskanja više materijala (Baiano, 2020; Liu i sur., 2017).

2.2. NAČIN RADA 3D PISAČA

Izrada 3D oblika temelji se na dizajniranim 3D virtualnim oblicima. Nakon što se prema vlastitim idejama dizajnira virtualni 3D oblik, on se mora prevesti u strojni jezik ili kôd koji definira pokrete pisača. Taj korak je tehnički poznat kao planiranje puta (Derossi i sur., 2019).

Digitalni model (engl. *Computer Aided Design*, CAD) neophodan je u mnogim područjima strojarstva, elektrotehnike, arhitekture i drugih za izradu 3D virtualnih modela što je prvi korak u planiranju proizvodnog procesa. Dakle, izrada dizajna te modifikacije, analiza i optimizacija su početne faze trodimenzionalnog tiska (Derossi i sur., 2019). Nakon što se u programu izradi trodimenzionalni virtualni model on se sprema u formatu .stl (engl. *standard tessellation language*) datoteke (Kewuyemi i sur., 2021). Model se mora pretvoriti u skup složenih informacija koje obuhvaćaju kontrolu kretanja pisača prema X – Y – Z osima i ekstrudiranje materijala. Sljedeći korak je rezanje, odnosno proces u kojem se 3D virtualni model reže na niz ravnina koje su paralelne s orijentacijom objekta. Definira se 2D putanja ekstruzije prema kojoj se kreće ekstruder kako bi nanio najprije konture predmeta, a zatim ispunio određeno unutarnje područje. Dodaje se određeni broj slojeva dok se ne završi 3D model. Rezanje slojeva, utječe na kvalitetu 3D tiska jer osim što definira pokrete tiskanja, definira i pokrete bez tiskanja, tj. pokrete ekstrudera bez izlaženja materijala. Stoga je optimizacija i proučavanje planiranja staze kretanja vrlo važna (Derossi i sur., 2019).

3D rezač (engl. *3D slicer*) priprema 3D model za tisak na odgovarajući način kako bi se dobila najbolja trodimenzionalna forma. Program za rezanje generira G-kod koji sadrži informacije o kretanju pisača. G-kodovi generirani različitim rezačima različito pokreću pisač što znači da različita kretanja pisača s tiskom i bez tiska, dobivena iz programa za rezanje, mogu utjecati na mehaničku stabilnost i na vizualni aspekt konačnog proizvoda (Derossi i sur., 2019). G-kod je veza između 3D virtualnog modela koji je dizajniran u CAD softveru i stvarnog kretanja pisača što onda omogućuje proizvodnju 3D tiskanog prehrambenog proizvoda. G-kod

označava geometrijski kod i govori pisaču kako da se kreće, kojom brzinom, na kojoj temperaturi da drži smjesu za tiskanje, koje kretnje treba izvesti pri bilo kojem zaustavljanju tiskanja i dr. Izbor parametara G-koda direktno utječe na kvalitetu konačnog proizvoda (Derossi i sur., 2019).

2.3. BEZGLUTENSKO TIJESTO KAO MATERIJAL ZA 3D TISAK

Veliki izazov za 3D tiskanje hrane je to što je količina materijala za tiskanje još uvijek ograničena (Liu i sur., 2020b), a dodatan je izazov osmisлити recepturu tijesta za tiskanje bez glutena koji pomaže u održavanju oblika proizvoda te osigurava njegovu elastičnost, vlažnost i teksturu (Agarwal i sur., 2022). Prema istraživanju Martin i sur. (2020) kombinacijom proteinske frakcije mahunarki i pseudožitarica može se dobiti tijesto za 3D tisak s uravnoteženim sastavom aminokiselina. Zato su proteini mahunarki i pseudožitarice visokovrijedni sastojci za proizvodnju ekstrudiranih bezglutenskih *snack - ova* (Martin i sur., 2020). Slično tome, Agarwal i sur. (2022) razvili su recepturu za tijesto bez glutena s brašnom od lupine i brašnom od slanutka u kombinaciji s izolatima proteina graška. Sva tijesta pokazala su viskoelastično ponašanje i stabilnu strukturu nakon 3D tiskanja.

Posljednjih desetljeća rižino brašno, zbog svojih prehrambenih i zdravstvenih prednosti, se široko primjenjuje u mnogim vrstama hrane, uključujući dječju hranu, bezglutensku hranu, rižine rezance i tako dalje. Istraživanjima se pokazalo da je rižino tijesto ne – Newtonovska tekućina koja pod utjecajem smične sile značajno smanjuje viskoznost te se prema reološkim testovima ponaša slično slabom gelu i pšeničnom tijestu koji su se uspješno koristili kod 3D tiskanja (Liu i sur., 2020b). Liu i sur. (2020b) su u svojoj studiji došli do zaključka da je moguće postići kvalitetan tisak rižinim tijestom, a uspješnost tiska je usko povezana s vrstama riže, formulacijom tijesta i postavkama procesa 3D tiskanja. Kvalitetu tiska ocijenili su prema ujednačenosti ekstruzije, preciznosti i točnosti tiska, stabilnosti strukture nakon tiskanja i kuhanja na pari (Liu i sur., 2020b).

Još jedan primjer bezglutenskog tijesta koje ima potencijal za izradu *snack - ova* razvili su Matas i sur. (2022) koji su u svojem istraživanju koristili bezglutensko brašno uz funkcionalni dodatak liofiliziranog šipka i kapsuliranog šipka koji povećava hranjivu vrijednost proizvoda jer sadrži vlakna i bioaktivne spojeve kao što su polifenoli i karotenoidi s antioksidacijskim djelovanjem. Prema rezultatima reoloških testova nije bilo značajne razlike između kontrole i

tijesta s inkapsuliranim šipkom. Kod tijesta s dodatkom šipka bio je povećan modul elastičnosti i modul viskoznosti što je zbog prisutnosti vlakana iz šipka. Za sve uzorke modul elastičnosti bio je veći od modula viskoznosti što ukazuje na čvrsto elastično ponašanje tijesta bez glutena i upućuje na dobra svojstva tijesta za 3D tisak što se na kraju i potvrdilo (Matas i sur., 2022).

Letras i sur. (2022) kreirali su inovativni *snack* od žitarica bez glutena nutritivno poboljšan ugradnjom mikroalgi *Chlorella vulgaris* i *Arthrospira platensis* (Spirulina) te su koristili tehnologiju trodimenzionalnog tiskanja. Pripremili su tijesto od kukuruznog i rižinog brašna s različitim postocima biomase mikroalgi. Tiskanje kontrole pripremljenog bezglutenskog tijesta, kao i tijesta uz dodatak 5 % mikroalgi teklo je glatko. Tijesto uz dodatak 10 % mikroalgi pokazalo je lošiji tisak. Međutim, uz dodatak 5 – 15 % biomase mikroalgi u bezglutensko tijesto tisak je prihvatljive kvalitete i uglavnom bez većih grešaka. Dodavanjem 30 % mikroalgi tijesto postaje previše viskozno za istiskivanje kroz sapnicu (Letras i sur., 2022).

Inovativnu kombinaciju brašna za pripremu tijesta koristili su Varghese i sur. (2020) miješajući proseno brašno i brašno od sjemenki nangka. Proseno brašno sadrži mnogo kalcija i prehrambenih vlakana, a brašno od sjemenki nangka bogato je ugljikohidratima i bez glutena. Uz to, da bi se dodatno poboljšala nutritivna vrijednost konačnog proizvoda, tijesto za tisak obogaćeno je vitaminima i mineralima. Kako bi se postigao optimalan rezultat tiska trebalo je odabrati odgovarajući omjer vode i maslaca te je korišten ksantan u koncentraciji oko 0,8 %. Za osmišljenu recepturu tijesta dobiveni su povoljni rezultati reoloških testova pri čemu je i tisak bio zadovoljavajuće kvalitete. No, Varghese i sur. (2020) kao zaključak navode da bi ubuduće trebalo optimirati sastojke tijesta i parametre tiska kako bi se dobio visokokvalitetni 3D tiskani proizvod.

Razvojem tijesta za 3D tisak zanimali su se Yang i sur. (2018) koji su optimirali formulaciju tijesta za 3D tiskanje bez posebnih funkcionalnih sastojaka ili aditiva. Tijesto se sastojalo od vode, saharoze, maslaca, brašna s niskim sadržajem glutena i jaja. Povećanjem masenog udjela saharoze, maslaca i brašna, čvrstoća tijesta, elastičnost i viskoznost su se povećavale, a rastezljivost se smanjivala. Sve te promjene pridonijele su kvaliteti tiska. Međutim, iznad graničnih vrijednosti, ekstrudiranje tijesta se pogoršavalo te je došlo do diskontinuiranog tiska (Yang i sur., 2018). Mogućnost tiskanja tijesta osim o njegovom sastavu ovisi i o drugim čimbenicima, kao što su temperatura, karakteristike sastojaka i uporaba aditiva koji imaju značajan učinak na proces i kvalitetu tiska i drugo (Liu i sur., 2019a).

U svojem istraživanju, Pulatsu i sur. (2020) željeli su optimizirati formulacije tijesta za 3D tiskanje. Koristili su različite vrste masti (maslac i *shortening*), brašna (pšenično, rižino, brašno tapioke), količine nemasnog mlijeka (32,5 i 65 g/ 100 g brašna) i razine šećera (37,5 i 55 g/ 100 g brašna), bez upotrebe hidrokoloida i stabilizatora. Prema rezultatima koje su dobili, formulacije tijesta sa smanjenim udjelom šećera bile su pogodnije za tisak. Najuspješniji oblik dobiven je od 37,5 g šećera, 62,5 g maslaca, 100 g tapioka brašna (koje ne sadrži gluten) i 32,5 g mlijeka (Pulatsu i sur., 2020). Ovo istraživanje još jednom pokazuje da je moguće postići uspješan tisak od tijesta s brašnom bez glutena i bez dodataka određenih aditiva.

Postoje istraživanja koja su se bavila 3D tiskanjem smjese na bazi mesa, uključujući piletinu, govedinu i svinjetinu s dodatkom hidrokoloida (ksantan, guar guma, transglutaminaza, natrijev alginat) koji povećavaju viskoznost pri čemu se postiže kontinuirana ekstruzija i visoka točnost i preciznost tiska (Dick i sur., 2021). Također, radila su se istraživanja koja su koristila svježe i smrznuto povrće (grašak, mrkva, kineski kupus) u koje su dodani različiti hidrokoloidi (ksantan, kapa karagenan, guma koštice rogača) kako bi smjesa bila pogodna za tisak što je bilo i postignuto korištenjem optimalnih omjera koji su dali izvrsnu mogućnost 3D tiskanja (Pant i sur., 2021). Ipak, najveći broj istraživanja kao osnovu tijesta za 3D tiskanje koristi pšenično brašno (Liu i sur., 2021; Pulatsu i sur., 2020; Kim i sur., 2019; Severini i sur., 2018). No, gotovo nema istraživanja koja se bave razvojem recepture za *snack* bez glutena koji pritom sadrži i hidrokoloida koji doprinose stabilnoj konzistenciji tijesta dajući mu optimalnu teksturu za 3D tiskanje na principu ekstruzije.

2.4. REOLOŠKA SVOJSTVA TIJESTA ZA 3D TISKANJE

Reologija je znanstvena disciplina koja proučava način na koji se materijali deformiraju kada se na njih primijeni sila. Ime je izvedeno iz grčke riječi *rheos* što znači rijeka, tečenje, strujanje. No, reološki testovi ne uključuju samo proučavanje tečenja tekućina, nego i deformacijsko ponašanje krutih tvari (Rizwan Amjid i sur., 2013). Reološka mjerenja su važan alat za predviđanje ponašanja materijala u određenim situacijama i govori kako će se materijal ponašati pri danim uvjetima. Također, prema rezultatima reoloških testova može se pretpostaviti praktična izvedba procesa kao što je 3D tiskanje tijesta na principu ekstruzije (Rizwan Amjid i sur., 2013).

Reološka svojstva materijala ključni su čimbenici koji ukazuju na učinak 3D tiskanja jer pokazuju da li se određeni materijal može ekstrudirati i taložiti sloj na sloj tijekom tiskanja, odnosno upućuju na to da li će tiskani oblik biti samonosiv i kao takav ostati nepromijenjen nakon tiskanja (Chen i sur., 2022; Huang i sur., 2020). Također, teže je odrediti potrebna svojstva materijala koji se koriste za izgradnju oblika sa šupljom strukturom. Stoga je dobra nosivost materijala korištenih u ovoj tehnologiji ključni čimbenik za uspješan tisak trodimenzionalnih struktura sa šupljinama (Huang i sur., 2020).

Liu i sur. (2019b) podijelili su proces tiskanja u tri koraka. Prvi je ekstruzija za čiju je učinkovitost bitno odrediti viskoznost, smičnu deformaciju i granicu tečenja. Drugi korak je faza oporavka tijesta gdje se mjeri temperatura i oporavak od smične deformacije. Treći korak je nakon tiskanja gdje oblik treba zadržati strukturu te se za uspješnost te faze određuje modul elastičnosti, modul viskoznosti i granica tečenja (Liu i sur., 2019b).

Parametri koji se često ispituju prije 3D tiskanja tijesta su indeks tečenja (n), indeks konzistencije (K) i viskoznost (μ). Oni su povezani s ponašanjem materijala pri smičnoj deformaciji i pokazuju lakoću istiskivanja materijala kroz mlaznicu (Tejada – Ortigoza i Cuan – Urquizo, 2022). U fazi ekstruzije, bitno je da smjesa ima malu viskoznost kako bi se mogla istisnuti iz mlaznice. U fazi oporavka, nakon što je smjesa istisnuta iz mlaznice, da bi se zadržao oblik tiskanog proizvoda, smjesa mora pružati mehaničku potporu što zahtijeva da ima veću viskoznost kako bi poduprla i povezala druge slojeve (Dankar i sur., 2018). Granica tečenja, τ_0 (engl. *yield stress*) je minimalna smična sila koju je potrebno upotrijebiti na materijal da bi se pokrenulo tečenje. Međutim, vrijednost tog parametra sama po sebi ne garantira tisak prehrambenog materijala (Tejada – Ortigoza i Cuan – Urquizo, 2022).

Modul elastičnosti (engl. *storage modulus*, G') opisuje elastično ponašanje, a modul viskoznosti (engl. *loss modulus*, G'') opisuje viskozno ponašanje analiziranog materijala. Vrijednosti G' i G'' opisuju mehaničku krutost i strukturnu čvrstoću u mirovanju te se povezuju sa sposobnošću materijala da zadrži strukturu nakon tiskanja (Maldonado – Rosas i sur., 2022). Općenito, viskoelastična svojstva se koriste za procjenu kod utvrđivanja da li tijesto ima pogodnu teksturu da ne dođe do deformacije oblika tijekom i nakon 3D tiskanja (Kim i sur., 2019). Stabilnost oblika usko je povezana s G' te materijali s višim G' pokazuju bolju sposobnost zadržavanja oblika dobivenog 3D tiskanjem (Zheng i sur., 2021; Costakis i sur. 2016). Tijesto niske vrijednosti granice tečenja i G' nakon ekstruzije nema odgovarajuću mehaničku čvrstoću

pa ekstrudirani slojevi ne podržavaju sljedeće nanese slojeve. Stoga uslijed kompresije gornjih slojeva dolazi do deformacije i slabe rezolucije oblika (Liu i sur., 2018). Dakle, ako tijesto ima visoku vrijednost granice tečenja i visoki G' smanjuje se deformacija tijesta za tisak kad se jednom nanese sloj te se izbjegava kolaps 3D strukture (Tejada – Ortigoza i Cuan – Urquizo, 2022).

Razumijevanje reoloških svojstava ključno je za 3D tisak (Čukelj Mustač i sur., 2023). Neka svojstva tijesta izravno su povezana s mogućnošću tiska, a to su: viskoznost, G' , granica tečenja i fazni kut. Tako se materijali visoke viskoznosti mogu zalijepiti za stijenke ekstrudera i onemogućiti izlaz kroz mlaznicu pisača. Granica tečenja se može definirati kao minimalna sila potrebna za ekstrudiranje materijala, zato kada se ta sila nadmaši struktura materijala se urušava te on počinje teći. Druga svojstva se odnose na stabilnost tiskane hrane, kao na primjer oporavak tijesta nakon smične deformacije. Indeks konzistencije i protok povezani su s načinom na koji se materijal istiskuje kroz mlaznicu pisača. Iako su u velikoj mjeri proučavana reološka svojstva tijesta koja se koriste za 3D tisak, kvantitativni odnos tih parametara još uvijek je područje istraživanja (Maldonado – Rosas i sur., 2022).

Međutim, neke korelacije su poznate, kao na primjer, G'' vrijednosti trebaju biti niže od G' vrijednosti, što znači da materijal pokazuje viskoelastično ponašanje, a tijekom tiskanja prevladava ponašanje koje je slično čvrstom stanju (Tejada – Ortigoza i Cuan – Urquizo, 2022). Naime, tijesta za 3D tiskanje imaju različit sastav glede dodatka hidrokoloida, vlakana, ugljikohidrata, masti i tako dalje. Zbog različitih karakteristika takvih smjesa, kod različitih autora koji su proučavali različite smjese za tiskanje, dobivene su velike razlike između granica tečenja, K , n , G' i G'' . Uz to, radovi ne prikazuju uvijek iste parametre pa je smjese teško usporediti. Raspon vrijednosti reoloških parametara na kojima se hrana može tiskati još uvijek nije uspostavljen i još uvijek postoji praznina u povezivanju reoloških parametara s izvedivošću tiska. Stoga je potrebno proširiti razumijevanje tih parametara i njihovu korisnost tijekom procesa tiskanja (Tejada – Ortigoza i Cuan – Urquizo, 2022).

Kako bi se poboljšala primjenjivost ove tehnologije, potrebna su dodatna istraživanja kako bi se dublje shvatio učinak reoloških svojstava na 3D tiskanje hrane te kako bi neki drugi parametri kao što je temperatura mogli utjecati na konačan rezultat. Ovo je znanje potrebno za mogućnost primjene 3D tiskanja za personaliziranu prehranu koristeći hranjive formulacije s više sastojaka (Maldonado – Rosas i sur., 2022).

2.5. HIDROKOLOIDI U 3D TISKANJU HRANE

Nakon potpunog razumijevanja tiskarskih karakteristika sirovina, mogući korak za poboljšanje uspješnosti 3D tiskanja prehrambene smjese je dodavanje aditiva koji smjesu mogu učiniti prikladnom za tisak ili poboljšati karakteristike tiska (Chen i sur., 2022). Prehrambeni aditiv je svaka tvar koja se obično ne konzumira kao hrana sama po sebi i obično se ne koristi kao tipičan sastojak hrane, bez obzira ima li nutritivnu vrijednost ili ne, te se namjerno dodaje u hranu s ciljem poboljšanja tehnoloških i organoleptičkih svojstava (FAO/WHO, 2021). Aditivi se široko koriste kod 3D tiskanja hrane jer imaju ključnu ulogu u poboljšanju fluidnosti, mazivosti i nanošenju materijala sloj na sloj, te na taj način poboljšavaju izvedbu tiska prirodnih prehrambenih smjesa. Aditivi koji se trenutno koriste za 3D tiskanje hrane uključuju hidrokoloide, ugljikohidrate i lipide (Chen i sur., 2022). Mnogi znanstvenici bavili su se upravo proučavanjem dodatka hidrokoloida za unaprjeđenje 3D tiskanja (Mallakpour i sur., 2021; Huang i sur., 2020; Kim i sur., 2019; Liu i sur., 2019b; Kim i sur., 2017).

Hidrokoloidi su dugolančani hidrofilni polimeri velike molarne mase s različitim funkcionalnim skupinama kao što su amino i karboksilne skupine. U hrani se koriste za zgrušavanje, želiranje, poboljšanje mehaničke stabilnosti tijekom naknadne obrade, zamjenu masti i stvaranje filmova (Zhang i sur., 2021; Kim i sur., 2019). Imaju veliku primjenu u prehrambenoj industriji, a glavni razlog tome je da se vežu s vodom i modificiraju svojstva sastojaka ili smjese (Li i Nie, 2016). Hidrokoloidi se ponašaju kao mimetici masti pa njihov dodatak rezultira hranom s niskim udjelom masti, uz to djeluju kao prehrambena vlakna koja pružaju niz zdravstvenih dobrobiti kao što su prevencija kardiovaskularnih bolesti, povećanje osjećaja sitosti i smanjenje unosa hrane, reguliranje pretilosti, inzulinska kontrola kod dijabetesa tipa 2, reguliranje glikemijskog odgovora, imunološka regulacija i održavanje zdravlja debelog crijeva (Manzoor i sur., 2020).

Hidrokoloidi su strukturno raznolika skupina prehrambenih polisaharida od čega je većina biljnog podrijetla (kopnene biljke i morske alge) te se mogu klasificirati u 4 glavne skupine:

1. hidrokoloidi biljnog podrijetla,
2. hidrokoloidi životinjskog podrijetla (hitin i kitozan),
3. hidrokoloidi iz mikrobni izvora (mikroorganizmi izlučuju razne polisaharide kao sekundarne metabolite) i

4. kemijski modificirani hidrokoloidi biljnog podrijetla (sintetičke gume) (Manzoor i sur., 2020).

2.5.1. Ksantan

Ksantan je izvanstanični polisaharid kojeg izlučuje bakterija *Xanthomonas campestris*. Otopine ksantana su pseudoplastične, a viskoznost im se brzo smanjuje kako raste smično naprezanje. Međutim, nakon uklanjanja smične sile, gotovo odmah se vraća početna viskoznost. Veliko smanjenje viskoznosti uz smičnu silu te brzi oporavak vrlo su poželjni kod 3D tiskanja temeljenog na ekstruziji jer smanjenje viskoznosti omogućuje jednostavno istiskivanje kroz uski otvor sapnice, a brzi oporavak omogućuje smjesama da postignu dovoljnu mehaničku čvrstoću nakon tiskanja da se odupru deformacijama (Liu i sur., 2019b). Ksantan se često koristi kao sredstvo za strukturiranje jer pokazuje snažan učinak zgušnjavanja u širokom temperaturnom području. To se svojstvo može koristiti za povećanje mehaničke čvrstoće 3D tiskanih prehrambenih proizvoda u koraku naknadne obrade (pečenje, prženje, kuhanje na pari) u kojem su proizvodi izloženi visokoj temperaturi (Kim i sur., 2019).

2.5.2. Guar guma

Guar guma je topiva u toploj i u hladnoj vodi te je poznata po svojoj sposobnosti stvaranja vrlo viskoznih otopina čak i pri nižim koncentracijama zbog rasprostranjenih vodikovih veza između jedinica galaktoze i vode. Obično je netopljiva u nepolarnim otapalima, alkoholima, esterima i ketonima, a prema kemijskoj strukturi ona je poli-galaktomanan dobiven iz endosperma sjemenki *Cyamopsis tetragonolobus* (Indurkar i sur., 2020; Sharma i sur., 2018). Smjese s dodatkom guar gume pokazuju veće vrijednosti modula elastičnosti u ovisnosti o frekvenciji, u odnosu na modul viskoznosti. Također, modul elastičnosti značajno ovisi o temperaturi (Ahmed, 2021). Guar guma se obično koristi u proizvodima na bazi škroba kao sredstvo za zgušćavanje, emulgiranje i stabilizaciju te je dobar izvor prehrambenih vlakana (Dartois i sur., 2010).

2.5.3. Natrijev alginat

Natrijev alginat je polisaharid ekstrahiran iz smeđih morskih algi (*Phaeophyceae*) koji se primjenjuje u mnogim prehrambenim proizvodima kao prirodni hidrokoloid za postizanje željene konzistencije. Topiv je u vodi, a dodavanjem natrijevog alginata u bezglutensko tijesto može se povećati sposobnost tečenja, viskoznost i modul elastičnosti. Isto tako, viskoelastičnost paste na bazi riže pokazala je veliku ovisnost o frekvenciji, zbog nedostatka jake elastične strukture (Liu i sur., 2020a). Prema Culetu i sur. (2021) dodatak natrijevog alginata u tijesto na bazi prosenog brašna u koncentraciji od 2 % poboljšalo je reologiju tijesta na način da se povećala viskoznost i elastičnost. Također, povećanjem koncentracije natrijevog alginata povećava se prividna viskoznost (Rysenaer i sur., 2023).

2.5.4. Mikrokristalna celuloza

Mikrokristalna celuloza koristi se za povećanje fizičke stabilnosti, stvaranje željene strukture i modifikaciju teksture u različitim prehrambenim proizvodima. Ako se prikladno koristi, mikrokristalna celuloza može osigurati toplinsku stabilnost pekarskim proizvodima i homogenu suspenziju netopivih čestica u pićima. Pokazalo se da formirani gel uz dodatak mikrokristalne celuloze ima elastična svojstva slična čvrstim tvarima, uz relativno visoku granicu tečenja. Smjese uz dodatak mikrokristalne celuloze toplinski su stabilne, a promjena temperature ima mali ili nikakav učinak na funkcionalnost hidrokoloida i viskoznost smjese. Tek na temperaturi iznad 80 °C počinje se polako smanjivati viskoznost. To svojstvo je izuzetno važno kod pripreme toplinski stabilnih prehrambenih proizvoda, pogotovo kad su prisutne kiseline (Krawczyk i sur., 2009).

2.6. SNACK PROIZVODI OD ŽITARICA

Snack proizvod definira se kao mala količina hrane koja se konzumira između obroka s ciljem smanjenja ili sprječavanja gladi prije sljedećeg obroka. Nerijetko se jede na brzinu ili usput, i često je pogodan za grickanje (Phan, 2019). Iako su *snack* proizvodi često povezani s debljanjem i pretilošću, prepoznata je i njihova dobrobit za zdravlje na način da pridonose unosu hranjivih tvari (Mattes i Tan, 2013). S obzirom na dinamičan stil života, javlja se sve veća potražnja za zdravim *snack* proizvodima i za *snack* proizvodima prilagođenim posebnim

prehrambenim potrebama nekih osoba kao što su bezglutenski *snack* proizvodi (Letras i sur., 2022). Također, bilježi se ubrzani razvoj tržišta *snack* proizvodima koji postaju sve inovativniji, funkcionalni i personalizirani (Souiy i sur., 2022), te se često proizvode ekstruzijom ili novim tehnologijama kao što je 3D tiskanje. Što se tiče recepture, kukuruzna krupica je glavna sirovina za proizvodnju *snack* - ova na bazi žitarica jer daje proizvodu visoku poroznost, hrskavu teksturu i dobar okus. Osim kukuruza, mnoge recepture temelje se na pšeničnom brašnu zbog jedinstvenih svojstava proteina glutena (Morsy Ziena i Morsy Ziena, 2022).

2.7. 3D TISAK ZA PROIZVODNJU FUNKCIONALNE I PERSONALIZIRANE HRANE

Posljednjih nekoliko desetljeća izmijenili su se mnogi koncepti prehrane, a prehrambena industrija uložila je napor da ih prati i prilagodi svoje proizvode tim promjenama. Tradicionalno je primarna uloga prehrane bila osigurati dovoljno hranjivih tvari za zadovoljavanje metaboličkih potreba, istovremeno pružajući potrošačima osjećaj zadovoljstva i dobrobiti (Vieira i sur., 2020). Međutim, danas je utvrđeno da osim zadovoljavanja prehrambenih potreba prehrana može utjecati na različite tjelesne funkcije i može imati korisnu ili štetnu ulogu na organizam, posebice ako osoba boluje od neke bolesti. Vezano uz to, moguće je uočiti sve veću zdravstvenu svijest potrošača i potražnju za zdravom prehranom zbog čega je svjetski interes za funkcionalnu hranu sve veći (Vieira i sur., 2020). Prema Organizaciji za hranu i poljoprivredu (engl. *Food and Agriculture Organization*, FAO) (2023) funkcionalna hrana je hrana koja pruža zdravstvene prednosti izvan osnovne prehrane, pokazujući specifične zdravstvene i medicinske dobrobiti, uključujući prevenciju i liječenje bolesti (FAO, 2023). Razvojem novih tehnologija, kao što je 3D tiskanje, može se unaprijediti konzumacija funkcionalne hrane, ali i hrane prilagođene prehrani osoba koje primjerice boluju od celijakije.

Celijakija je danas prisutna u oko 1,4 % svjetske populacije te se definira kao autoimuni poremećaj izazvan proteinom glutenom koji se nalazi u pšenici, ječmu, raži i drugim žitaricama. Kod osoba koje su intolerantne na gluten može doći do oštećenja crijevnih resica što onda dovodi do pothranjenosti, gubitka gustoće kostiju, neplodnosti i pobačaja, intolerancije na laktozu i većeg rizika razvoja nekoliko oblika raka uključujući intestinalni limfom i rak tankog crijeva. Ne postoji poznati lijek za celijakiju i jedino liječenje je pridržavati se bezglutenske dijeta. Međutim, mnoge osobe imaju necelijakijsku osjetljivost na gluten i one čine veliki dio potrošača

bezglutenskih proizvoda. Pri tome, postoji problem što je na tržištu prisutan nedostatak bezglutenskih proizvoda koji imaju visoku nutritivnu vrijednost i dobra senzorska svojstva (Agarwal i sur., 2022).

Trodimenzionalno tiskanje omogućuje visok stupanj personalizacije hrane u smislu oblika, dizajna obroka i novih ili prilagođenih komponenti smjese za tiskanje (Boland i sur., 2019). Trenutno je tehnologija ograničena na određene prehrambene paste koje se mogu koristiti za tiskanje, kao što su čokolade, paštete, tijesta za kekse i pire od povrća (Boland i sur., 2019; Lipton i sur., 2015). Kako se tehnologija kontinuirano unaprjeđuje, postoji potencijal i za tiskanje prilagođene hrane, koja je u potpunosti personalizirana, odnosno s optimiranim nutritivnim sadržajem na temelju medicinskih ili genetičkih poremećaja (Boland i sur., 2019).

3D tiskanje hrane privuklo je veliku pozornost zbog svojeg potencijala za stvaranje složenih geometrijskih formi, a glavna prednost ove tehnologije mogla bi biti personalizacija hrane na način da se mogu stvoriti najrazličitije strukture s više okusa, boja i tekstura te uključivanje širokog spektra sastojaka (Vieira i sur., 2020). Također, Tejada – Ortigoza i Cuan – Urquizo (2022) navode da najveća prednost leži u mogućnostima prilagodbe nutritivnih i senzorskih karakteristika prema preferencijama i potrebama potrošača.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJAL

U ovom radu korištena je smjesa pripremljena od brašna bijelog kukuruza (OPG Sinković, Hrvatska), prosa (BEZGLUTEN SP. Z.O.O., Krakov, Poljska), rižinog proteina (Nutrigold, EU), chia sjemenki (Nutrigold, EU) i brašna batata (VG Fryer d.o.o.) (tablica 1). Od smjese je pripremljeno tijesto miješanjem smjese sa Omegol biljnim uljem (ZVIJEZDA plus d.o.o., Zagreb, Hrvatska), soli (Solana Pag d.d., Zadar, Hrvatska), praškom za pecivo (Podravka, Koprivnica, Hrvatska) te vodovodnom vodom, prema prethodno definiranoj recepturi (Radoš i sur., 2022) prikazanoj u tablici 1. Osim toga, zamjes za tijesto je uključivao dodatak hidrokoloida ksantana (MYPROTEIN, THG d.o.o., Ujedinjeno Kraljevstvo), guar gume (B.&V. S.R.L., Gattatico, Italija), natrijevog alginata (B.&V. S.R.L., Gattatico, Italija) i mikrokristalne celuloze (Sigma-Aldrich, Darmstadt, Njemačka) u količini 1 %, odnosno 2 % na masu pripremljene smjese.

3.2. METODE

3.2.1. Mljevenje brašna na kriogenom mlinu

Aparatura i pribor:

- Tehnička vaga, Sartorius BL 510, Njemačka
- Kuglični kriogeni mlin, CyroMill, Retsch, Njemačka
- Laboratorijske čaše (200 mL)
- Kist
- Laboratorijska žlica

Postupak rada:

Kukuruzno i proseno brašno te chia sjemenke melju se pomoću kugličnog kriomlina (slika 2) s ciljem postizanja fine veličine čestica ($d(50) = 20,86 \mu\text{m}$) (Radoš i sur., 2023). Odvaži se potrebna količina brašna za izradu smjese, u spremnik za mljevenje doda se 6 kuglica promjera 10 mm, dio izvaganog brašna te se zatvori spremnik i pokrene mljevenje. Mljevenje brašna chia sjemenki traje ukupno 10 minuta od čega 2 minute predhlađenje i 8 minuta mljevenje. Tijekom predhlađenja se pomoću tekućeg dušika temperatura spušta na -196°C i frekvencija kretanja mlina iznosi 5 s^{-1} , dok je za vrijeme mljevenja frekvencija mlina veća i iznosi 30 s^{-1} . Kukuruzno

i proseno brašno također se melju na kriomlinu, bez hlađenja, 1 min uz dodavanje jedne kuglice promjera 25 mm, a frekvencija mljevenja je 30 s^{-1} .



Slika 2. Kuglični mlin sa spremnikom dušika (vlastita fotografija)

3.2.2. Priprema smjese i tijesta za 3D tiskanje

Aparatura i pribor:

- Tehnička vaga, Sartorius BL 510, Njemačka
- Turbula, T2F, Willy Bachoffen Maschinenfabrik, Muttentz, Švicarska
- Ručni mikser, Model M350LBW, Gorenje d.o.o, Slovenija
- Aparat za vakuumiranje, STATUS SmartVac SV750
- Ultrazvučna kupelj, Sonorex Digitec DT 31 H, BANDELIN electronic GmbH & Co. KG, Njemačka
- Plastična laboratorijska čaša (500 mL)
- Metalna žlica
- Jednokratne vrećice za ukrašavanje kolača (Profissimo, dm-drogerie markt GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Njemačka)

Postupak rada:

Smjesa brašna se nakon vaganja svih sirovina homogenizirana u Turbuli (130 okretaja u minuti tijekom 10 minuta), a zatim se pripremi tijesto za 3D tiskanje. Receptura je prikazana u tablici 1.

Tablica 1. Receptura bezglutenskog tijesta

	Sastojak	Postotak (%)
SMJESA BRAŠNA (% ukupne smjese brašna)	Kukuruzno brašno	38,6
	Proseno brašno	15,5
	Rižin protein	33,8
	Chia sjemenke	4,8
	Brašno batata	7,3
DODATNI SASTOJCI ZA PRIPREMU TIJESTA (% na smjesu brašna)	Ulje suncokretovo	20
	Prašak za pecivo	2
	Sol	1
	Hidrokoloid (ksantan, guar guma, natrijev alginat, mikrokristalna celuloza)	1 ili 2
VODA (% na smjesu brašna)	Vodovodna	97,5

Svi sastojci za izradu tijesta izvažu se u plastičnu laboratorijsku čašu te se potom miješaju mikserom oko 2 min na brzini 2. Dobiveno tijesto pusti se odmoriti 20-30 min, nakon čega se napuni u jednokratnu vrećicu za ukrašavanje tako da se tijesto lakše napuni u spremnik. Tijesto se iz vrećice puni u spremnik 3D pisača tako da ne zaostane zraka nakon čega se spremnik umeće u cilindar pisača u početnoj poziciji pokretne glave.

3.2.2.1. Predtretman tijesta ultrazvukom

Kod tijesta koja prolaze ultrazvučni predtretman, nakon miješanja tijesta mikserom i odmaranja, tijesto se napuni u jednokratnu vrećicu za ukrašavanje i poravna u tankom sloju.

Vrećica se vakuumira i stavlja u ultrazvučnu kupelj snage 40 W, na 15 min i 30 °C s ciljem odzračivanja tijesta (Chemat i sur., 2011). Tijesto se iz vrećice puni u spremnik 3D pisača tako da ne zaostane zraka nakon čega se spremnik umeće u cilindar pisača u početnoj poziciji pokretne glave.

3.2.3. Reologija

Aparatura i pribor:

- Reometar, Anton Paar MCR 92, Austrija
- Softver, Anton Paar RheoCompass, Austrija
- Špatula

Postupak rada:

Reološka svojstva pripremljenog tijesta određena su pomoću oscilacijskog reometra MCR 92 (Anton Paar, Austrija) (slika 3) sa sustavom paralelnih ploča (25 mm). Na ploču reometra stavi se komadić tijesta te se pomoću softvera spusti ploča (1 mm razmak između ploča). Višak tijesta se ukloni špatulom (tzv. trimanje uzorka), zatvori se hauba koja osigurava eliminaciju vanjskih utjecaja tijekom mjerenja i pokrene se mjerenje.



Slika 3. Reometar za ispitivanje reoloških svojstava tijesta (vlastita fotografija)

Test promjene amplitude (engl. *Amplitude sweep*) je test koji se koristi za određivanje linearnog viskoelastičnog područja (LVER) (Pulatsu i sur., 2020). Test je proveden na konstantnoj frekvenciji od 1 Hz sa smičnom brzinom od 0,01 do 100 s⁻¹. Nakon toga, proveden je test promjene frekvencije (engl. *Frequency sweep test*) u rasponu frekvencija 1 – 10 Hz pri 30 °C, uz konstantno smicanje definirano prethodno u testu promjene amplitude. U testu promjene frekvencije dobivene su vrijednosti modula elastičnosti (engl. *storage modulus*, G'), modula viskoznosti (engl. *loss modulus*, G''), kompleksne viskoznosti i faktora gubitka (engl. *loss factor*, tan(δ)) koji se izračunava prema formuli:

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'}$$

[1]

gdje je :

G' – modul elastičnosti [Pa]

G'' – modul viskoznosti [Pa]

Osim toga, proveden je test tiksotropije u tri intervala (eng. *Three Interval Thixotropy*, 3ITT). On daje informaciju o stupnju oporavka tijesta nakon primjene deformacije. U prvom intervalu mjerenje se provelo pri niskom smičnom naprezanju i pri konstantnoj frekvenciji. Taj interval se koristi kao referenca jer se tijesto analizira u mirovanju. U drugom intervalu, ispitivani uzorak tijesta se deformira određenim visokim smičnim naprezanjem ili visokom brzinom smicanja što za cilj ima strukturnu deformaciju tijesta. Uvjeti mjerenja u trećem intervalu isti su kao i oni u prvom intervalu, dakle mjerenje je ponovno izvedeno pri niskom smičnom naprezanju. Na ovaj način određuje se vrijeme i količina oporavka (Yılmaz i sur., 2016).

3ITT test proveo se pri sljedećim uvjetima:

- Prvi interval: frekvencija: $\omega = 1$ Hz; vrijeme: $t = 50$ s; gama amplitude: $\gamma = 0,1$ %
- Drugi interval: smično naprezanje: $\tau = 600$ s⁻¹; vrijeme: $t = 40$ s
- Treći interval: frekvencija: $\omega = 1$ Hz; vrijeme: $t = 60$ s; gama amplitude: $\gamma = 0,1$ %

Razmak između sonde reometra i ploče s uzorkom tijesta podešen je na 1 mm. Temperatura se podesila na 30 °C te su reološka svojstva proučavana u rasponu brzine smicanja 600 s⁻¹ i

ukupno 150 sekundi. Odabrana brzina smicanja odgovara brzini smicanja pri ekstruziji uzorka, čime se simulira deformacija koja se događa kod procesa tiskanja tijesta.

S ciljem praćenja promjena u tijestu tijekom pečenja *snack* - ova, proveden je test podizanja temperature (engl. *Temperature ramp test*), to je test koji ispituje termomehanička svojstva, a proveden je na frekvenciji 1 Hz uz povećavanje temperature od 30 °C do 200 °C s brzinom zagrijavanja od 10 °C/min.

3.2.4. Tiskanje 3D *snack* proizvoda

Aparatura i pribor:

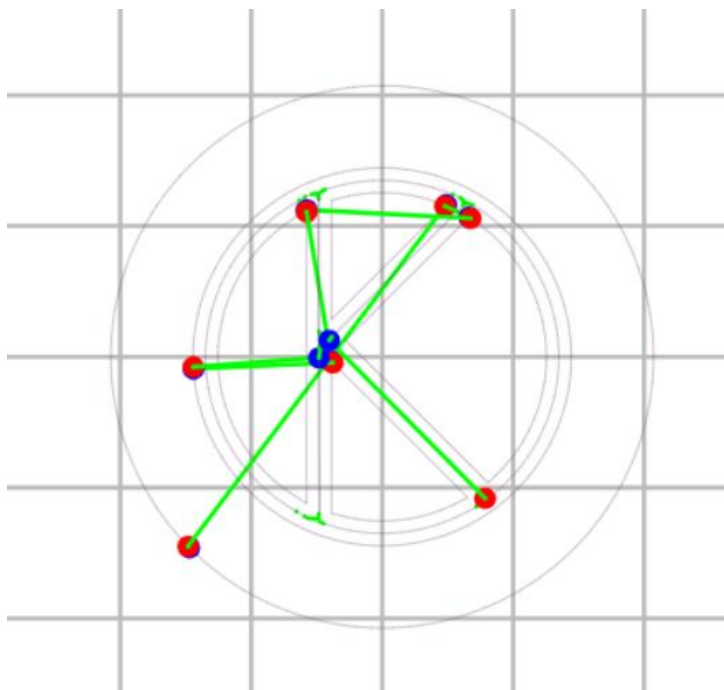
- 3D pisač, FoodBot D2 – Multi Ingredients – Dual Head Food 3D Printer, Changxing Shiyin Technology Co., Ltd., Kina
- SOLIDWORKS, Dassault Systèmes SolidWorks Corporation, Sjedinjene Američke Države
- Slic3er, Alessandro Ranellucci, Sjedinjene Američke Države
- Metalna špatula

Postupak rada:

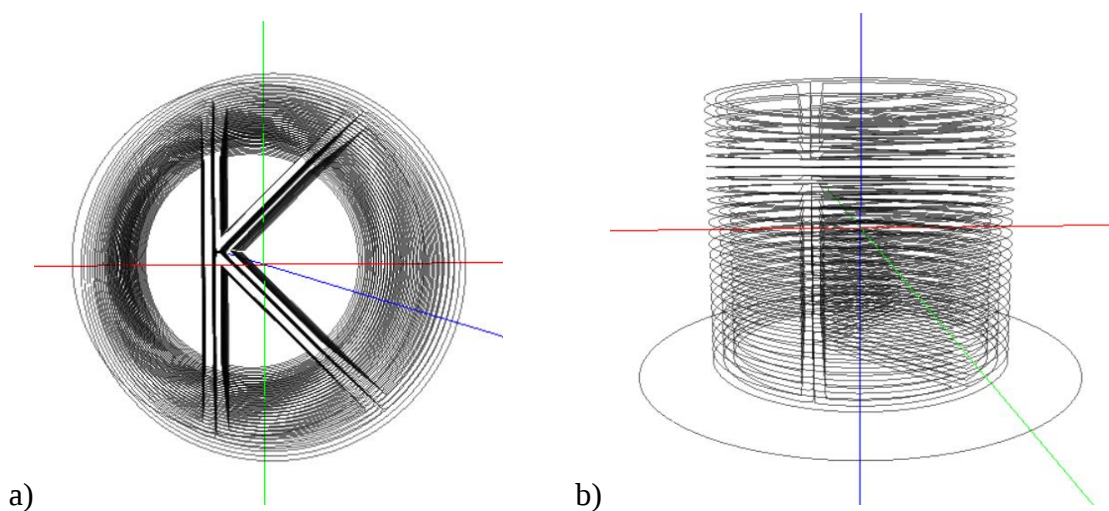
Trodimenzijski oblik je dizajniran uz softver SOLIDWORKS za oblikovanje s pomoću računala (engl. *Computer Aided Design*, CAD) (slika 4), a G-kod koji povezuje dizajn s pisačem stvoren je u Slic3r softveru (slika 5).

Prije početka tiskanja na ekranu FoodBot, 3D pisača koji se koristi za tiskanje *snack* proizvoda, pritisne se tipka „*Extrude in*“ sve dok smjesa ne počne jednoliko teći iz mlaznice pisača. Zatim se u izborniku pisača odabere „*Print*“ i pronađe se prethodno dizajnirani oblik slova „K“ u krugu. Brzina tiskanja podešena je na 15 mm/s, temperatura na 30 °C te je odabrana mlaznica promjera 0,84 mm. Visina prvog sloja podešena je na 1,5 mm, dok su ostali slojevi visine 1 mm. Dimenzije dizajniranog oblika zadane u G-kodu su 2,5 cm za promjer i 2,5 cm za visinu, a proces tiskanja traje oko 11 min.

Postavke tiskanja jednake su za sve pripremljene smjese. Od svake pripremljene smjese tiskano je po 5 oblika.



Slika 4. CAD model prikazan dvodimenzionalno s putanjama pisača



Slika 5. CAD model nakon obrade u Slic3r softveru prikazan: a) tlocrtno; b) bokocrtno

3.2.5. Pečenje tiskanih oblika

Aparatura i pribor:

- Peć, EBO 64-320 IS 600, Wiesheu GmbH, Großbottwar, Njemačka
- Papir za pečenje
- Pleh za pečenje

Postupak rada:

Oblici su nakon tiskanja pečeni u etažnoj peći 60 minuta na 120 °C. nakon čega je uslijedilo

hlađenje na sobnoj temperaturi 30 minuta. Nakon hlađenja uzorcima je izmjerena masa te su fotografirani.

3.2.6. Određivanje dimenzija tiskanih oblika

Aparatura i pribor:

- ImageJ, National Institutes of Health, Sjedinjene Američke Države
- Tehnička vaga, Sartorius BL 510, Njemačka
- Kamera za fotografiranje, SAMSUNG Galaxy A71, SM-A715F/DS

Postupak rada:

Po završetku tiskanja te nakon pečenja *snack* proizvodima je određena masa, zbog izračuna gubitka vlage, pomoću tehničke vage Sartorius BL 510 s točnošću $\pm 0,01$ g. Gubitak u pečenju izračunat je prema sljedećoj formuli:

$$\% \text{ početne mase nakon pečenja (\%)} = 100 - \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100$$

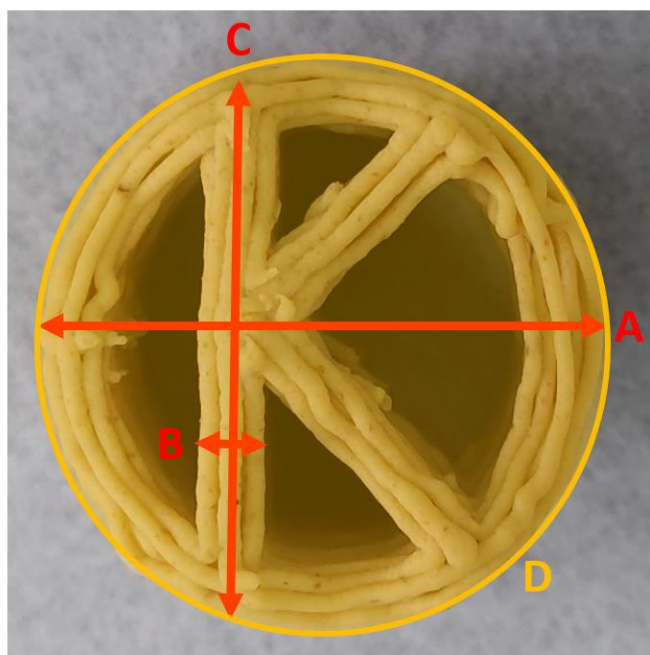
[2]

gdje su:

m_0 – masa oblika prije pečenja (g)

m_1 – masa oblika nakon pečenja (g)

Dimenzije tek tiskanih i pečenih oblika određene su tako što se oblik fotografirao uvijek s istog položaja i s milimetarskim papirom u pozadini za kasniju kalibraciju dimenzija nakon čega su se slike obrađivale pomoću programa ImageJ. Mjerila se širina u promjeru, širina linije slova K, visina slova K i površina baze (slika 6).



Slika 6. Dimenzije oblika koje su se određivale pomoću ImageJ programa: A – dužina promjera; B – širina linije slova K; C – visina slova K; D – površina baze

Na fotografiji se označi 1 cm koji iznosi određeni broj piksela. Na fotografiji se potom dužinom označi dio oblika ili se kružnicom označi područje čija se površina želi izmjeriti nakon čega program daje vrijednosti dužine, odnosno površine u centimetrima, odnosno centimetrima kvadratnim prema broju piksela koji čine označenu dužinu ili površinu. Opseg oblika se nakon toga izračuna prema formuli:

$$O = d \times \pi$$

[3]

gdje je:

O – opseg oblika (cm)

d – promjer oblika (cm)

Na isti način određivale su se dimenzije prije i poslije pečenja, kako bi se moglo vidjeti koliko je skupljanje, odnosno deformacija prilikom termičke obrade.

3.2.7. Preciznost tiska

3D pisač za tiskanje hrane temelji se na ekstruziji. Parametri tiskanja utvrđeni su u prethodnim istraživanjima (Radoš i sur., 2023; Vukušić Pavičić i sur., 2021) te je odabrana mlaznica promjera 0,84 mm. Jedan sloj odabranog oblika sastojao se od tri linije poredane jedna do druge. Da bi dobili debljinu jedne linije u programu ImageJ izmjerena je debljina 3 linije koja je nakon toga podijeljena s tri. Preciznost tiska izražena je kao devijacija dimenzija tiskane linije koja se računa prema formuli (Huang i sur., 2020):

$$\text{Devijacija dimenzija linije (\%)} = \frac{D - D_0}{D_0} \times 100$$

[4]

gdje su:

D – izmjerena širina tiskane linije

D₀ – promjer mlaznice

3.2.8. Ponovljivost tiska

Fotografije se sastoje od mnogo piksela, a svaki piksel ima vrijednost koja je kodirana bitovima. Broj bitova određuje boju. Slika od osam bitova je u sivim tonovima što znači da pikseli od kojih se slika sastoji imaju vrijednost ili 0 (crno) ili 255 (bijelo) (Broeke i sur., 2015). Kako bi se procijenila ponovljivost oblika, odnosno koliko tiskani oblici odstupaju jedan od drugog glede površine oblika gledane odozgo područje oko fotografiranog oblika ručno se označi crno (eng. *brush*), nakon čega se fotografija pretvara u 8-bitni oblik te se po određivanju granične vrijednosti (eng. *threshold*) željeni objekt izdvaja i poprima bijelu boju (tablica 5, tablica 10). Pozadina je označena kao pikseli s vrijednosti 0 (crno), a oblik pikselima s vrijednosti 255 (bijelo). Pomoću programa izbroje se bijeli pikseli prema kojima se onda mogu međusobno usporediti oblici (Broeke i sur., 2015).

Posljednji tiskani oblik određen je kao najbolji pa su se oblici uspoređivali s posljednjim tiskanim oblikom u nizu. U programu ImageJ izbrojani su bijeli pikseli koji označavaju površinu oblika te su izbrojani i ukupni pikseli (bijeli i crni). Nakon toga se izračunao postotak bijelih piksela te se taj postotak koristio za izračun postotka devijacije pojedinog oblika u odnosu na posljednji tiskani.

Ukoliko je postotak bijelih piksela nekog od oblika manji u odnosu na posljednji tiskani oblik, postotak devijacije se računa prema formuli:

$$\% \text{ devijacije} = \frac{\% BP_2 - \% BP_1}{\% BP_2} \times 100$$

[5]

Ukoliko je postotak bijelih piksela nekog od oblika veći u odnosu na posljednji tiskani oblik, postotak devijacije se računa prema formuli:

$$\% \text{ devijacije} = \frac{\% BP_1 - \% BP_2}{\% BP_2} \times 100$$

[6]

gdje je:

% BP 1 – postotak bijelih piksela pojedinog oblika

% BP 2 – postotak bijelih piksela posljednjeg tiskanog oblika u nizu

U konačnici se odredi da posljednji oblik ima točnost 100 %, a kod ostalih oblika se maksimalna točnost umanjuje za postotak devijacije prema formuli:

$$\% \text{ ponovljivosti tiska} = 100 \% - \% \text{ devijacije}$$

[7]

Na ovaj način dobije se postotak koji pokazuje u kolikoj mjeri je pojedini oblik sličan posljednjem u nizu.

3.2.9. Obrada podataka

Za grafičke prikaze eksperimentalno dobivenih rezultata i statističku analizu korišten je Microsoft Office Excel 2016. Svi rezultati u radu prikazani su kao srednja vrijednost $\pm$ standardna devijacija pet mjerenja. Kako bi se utvrdilo postoji li statistički značajna razlika ($p < 0,05$) između uzoraka provedena je analiza varijance (ANOVA) uz post-hoc Tukey test. Podaci su statistički obrađeni u programu GraphPad.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj dodatka različitih hidrokoloida te predtretmana tijesta ultrazvukom na reološka svojstva te kvalitetu tiska bezglutenskog tijesta. Stoga je ovaj rad proveden u nekoliko koraka:

- 1) Ispitivanje utjecaja vrste hidrokoloida (ksantan, guar guma, natrijev alginat, mikrokristalna celuloza, spreadagar, gelagar VXL), dodanih u koncentraciji od 1 %, na reologiju i sposobnost 3D tiskanja tijesta.
- 2) Istraživanje utjecaja ultrazvuka kao predtretmana na reološka svojstva te preciznost i točnost tiska tijesta. Promatrana su tijesta s i bez dodatka hidrokoloida koji su u prvom koraku pokazali najveće poboljšanje kvalitete tiska, odnosno ksantana i mikrokristalne celuloze dodane u koncentraciji od 1 %.
- 3) Ispitivanje utjecaja dvije koncentracije ksantana i mikrokristalne celuloze. Ispitan je utjecaj dodatka hidrokoloida u koncentraciji od 1 % i od 2 % u tijesta na koje je primijenjen predtretman ultrazvukom.

4.1. UTJECAJ VRSTE HIDROKOLOIDA NA REOLOŠKA SVOJSTVA I KVALITETU TISKA

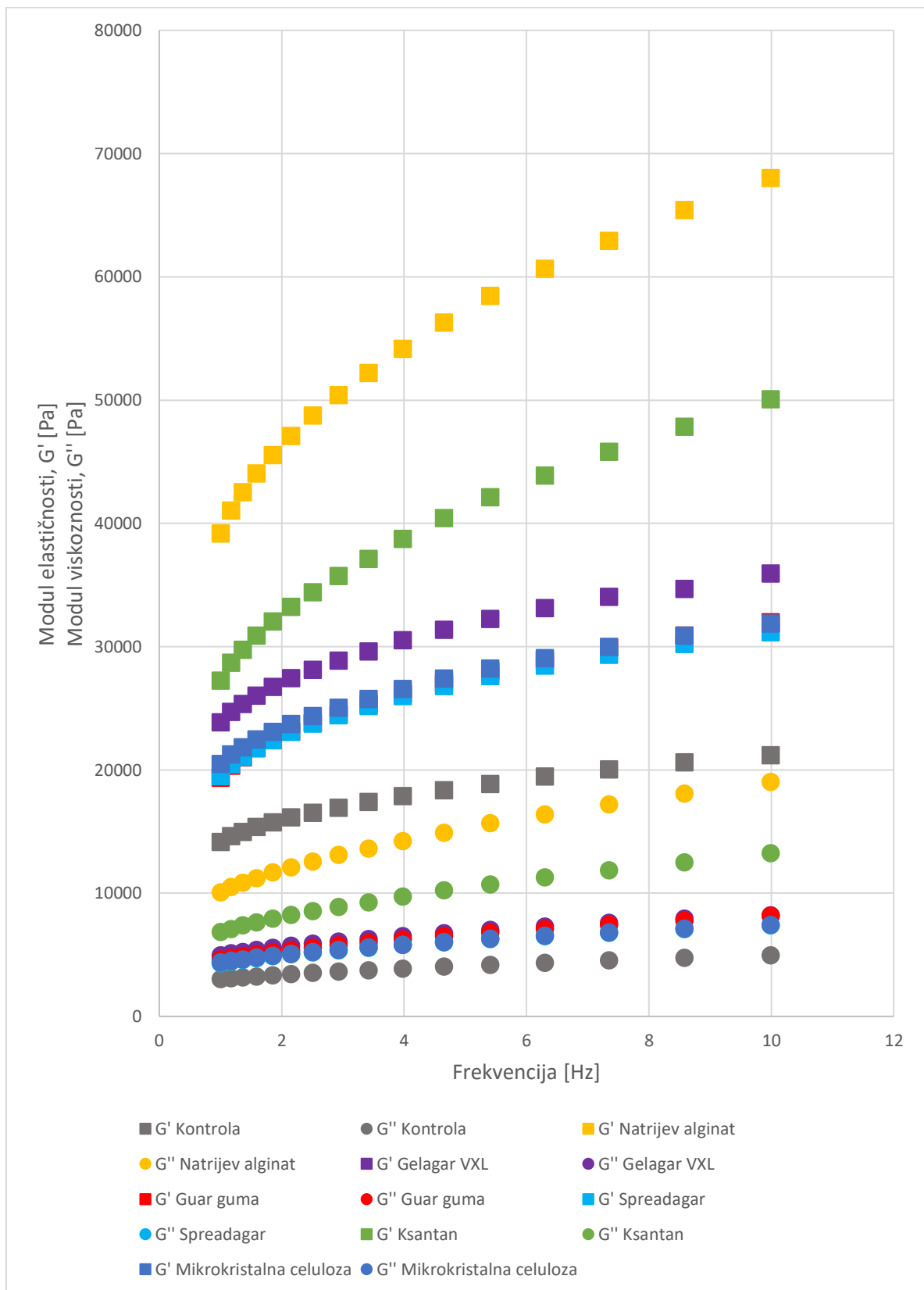
4.1.1. Reološka svojstva tijesta

U prvom koraku istraživanja odabrano je šest različitih hidrokoloida koji se najčešće koriste u proizvodnji bezglutenskih tijesta, ali i oni hidrokoloidi koji do sada nisu ispitivani u bezglutenskim tijestima. Tako su natrijev alginat, gelagar VXL, guar guma, spreadagar, ksantan i mikrokristalna celuloza, dodani u tijesto u koncentraciji od 1 % na smjesu (tablica 1). Reološka svojstva tijesta ispitivala su se određivanjem modula elastičnosti i viskoznosti, faktora gubitka i kompleksne viskoznosti. U cijelom rasponu ispitivanih frekvencija od 1 Hz do 10 Hz svi uzorci imali su veći G' , nego G'' (slika 7) što znači da se tijesto ponaša više elastično, a manje viskozno, odnosno da ima viskoelastična svojstva karakteristična za tijesto. Prema Zheng i sur. (2021) kada bi G'' bio veći od G' struktura smjese za tiskanje bila bi razorena i došlo bi do njezinog tečenja te bi se ona ponašala kao tekućina što znači da bi tijesto pod utjecajem smične deformacije bilo više viskozno, a manje elastično i time neprikladno za 3D tiskanje.

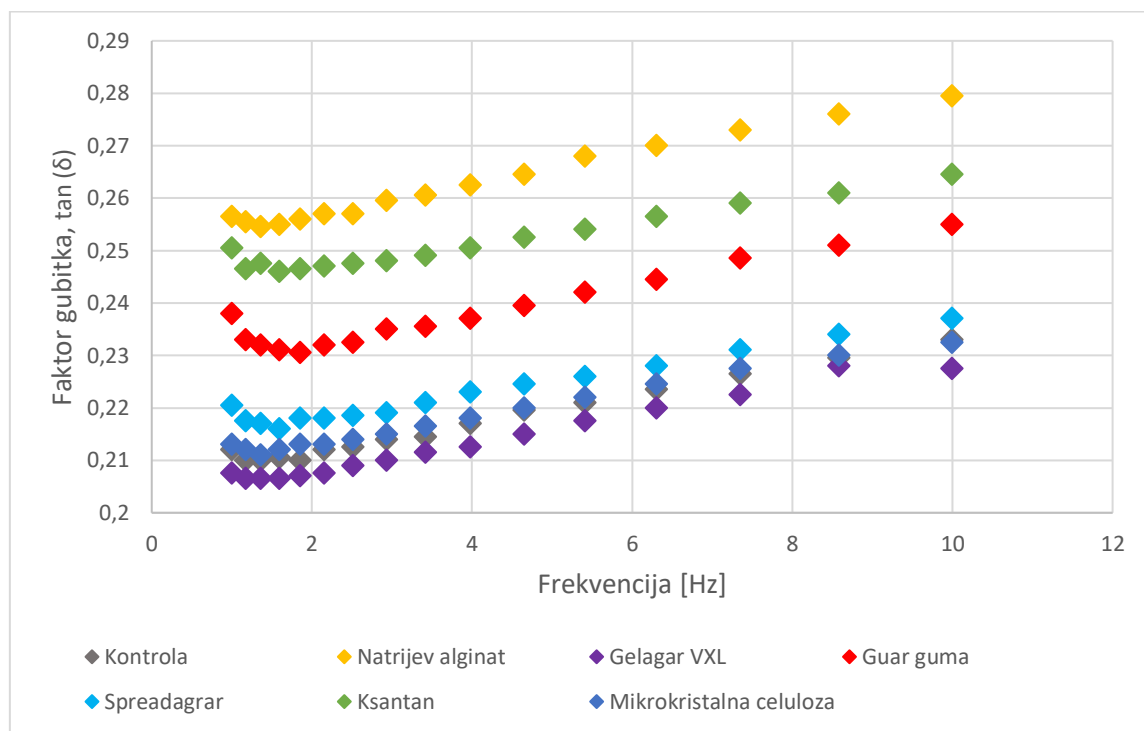
Tijesto pripremljeno s natrijevim alginatom pri frekvenciji od 1 Hz imalo je najviše vrijednosti G' (39167 Pa) i G'' (10039 Pa). Posljedično, kompleksna viskoznost istog uzorka (slika 9), također izmjerena pri 1 Hz, bila je najviša (6436 Pas), u usporedbi s drugim uzorcima. Na slici 8 vidljivo je, da je tijesto s dodatkom natrijevog alginata imalo i najveću vrijednost faktora gubitka (0,256) što također ukazuje na dominantno elastično ponašanje tijesta ($\tan(\delta) < 1$) (Radoš i sur., 2023; Kewuyemi i sur., 2021; Lazaridou i sur., 2007). Tijesta s dodatkom ksantana i gelagar VXL imala su manje vrijednosti G' (27235 Pa i 23841 Pa) i G'' (6830 Pa i 4942 Pa) te kompleksne viskoznosti (4469 Pas i 3875 Pas). Tijesto sa ksantanom imalo je nešto niži faktor gubitka (0,2505) u usporedbi s tijestom s dodatkom natrijevog alginata, dok je tijesto s guar gumom pokazalo srednji faktor gubitka (0,2380) u usporedbi s drugim uzorcima. Niže vrijednosti faktora gubitka od tijesta s dodatkom natrijevog alginata, ksantana i guar gume pokazivala su tijesta sa spreadagaram (0,2205), mikrokristalnom celulozom (0,2130), kontrola (0,2120) i s dodatkom gelagara VXL (0,2075), pa čak i gelagar VXL koji je imao relativno visoki G' i G'' imao je najniži faktor gubitka. Kod tijesta s dodatkom mikrokristalne celuloza, spreadagara i guar gume pri 1 Hz izmjerene su podjednake vrijednosti G' (20475 Pa, 19490 Pa i 19353 Pa) i G'' (4360 Pa, 4302 Pa i 4595 Pa). S povećanjem frekvencije od 1 Hz pa do 10 Hz povećavale su se vrijednosti G' i G'' kod svih uzoraka. Kod tijesta koja su sadržavala natrijev alginat i ksantan je povećanje tih vrijednosti s povećanjem frekvencije bilo strmije u odnosu na ostala tijesta. Istovremeno, tijesta s dodatkom mikrokristalne celuloze, spreadagara, guar gume i gelagara VXL imala su dvostruko manje vrijednosti kompleksne viskoznosti u usporedbi s tijestom s dodatkom natrijevog alginata. Pri 1 Hz najniža vrijednost G' (14137 Pa) i G'' (2997 Pa) izmjerena je kod kontrolnog tijesta bez dodatka hidrokoloida. Prema tome se može zaključiti da dodatak bilo kojeg od odabranih hidrokoloida ima utjecaj na reološka svojstva tijesta i to tako da povećava viskoznost tijesta u koje je dodan. Kontrolno tijesto bez dodatka hidrokoloida imalo je gotovo tri puta manju kompleksnu viskoznost (2300 Pas) u usporedbi s tijestom u koje je dodan natrijev alginat. Slične vrijednosti G' i G'' za bezglutenska tijesta bez dodatka hidrokoloida dobili su i Radoš i sur. (2023). U tom radu pri 1 Hz vrijednosti G' kretale se od oko 18000 Pa pa do oko 32000 Pa, a G'' vrijednosti između 3000 Pa i 7000 Pa. Liu i sur. (2018) istraživali su reološka svojstva pire krumpira s dodatkom krumpirovog škroba pri čemu su se vrijednosti G' kretale između 2500 Pa i 4500 Pa, a za G'' između 800 Pa i 1000 Pa pri 1 Hz. Isto tako, Zheng i sur. (2021) ispitivali su reološka svojstva različitih smjesa u kojima je glavni sastojak sirkovo brašno, špinat u prahu, proteini sirutke u prahu, bundeva u prahu, ljubičasti slatki krumpir i dr.,

a u neke od smjesa dodan je ksantan. Želeći istražiti odnos između mogućnosti tiskanja prehrambenih smjesa i reoloških svojstava pri 1 Hz zabilježili su vrijednosti G' od oko 8000 Pa do oko 60000 Pa, a vrijednosti G'' kretale su se između 1000 Pa i 10000 Pa. U još jednom istraživanju Habuš i sur. (2021) proučavali su reološka svojstva tijesta za 3D tisak. Osnova tijesta bilo je brašno ječma, odnosno zobu uz dodatak posija pri čemu su se postignute vrijednosti G' kretale između 50000 Pa i 90000 Pa, a vrijednosti G'' bile su od oko 10000 Pa pa do oko 20000 Pa.

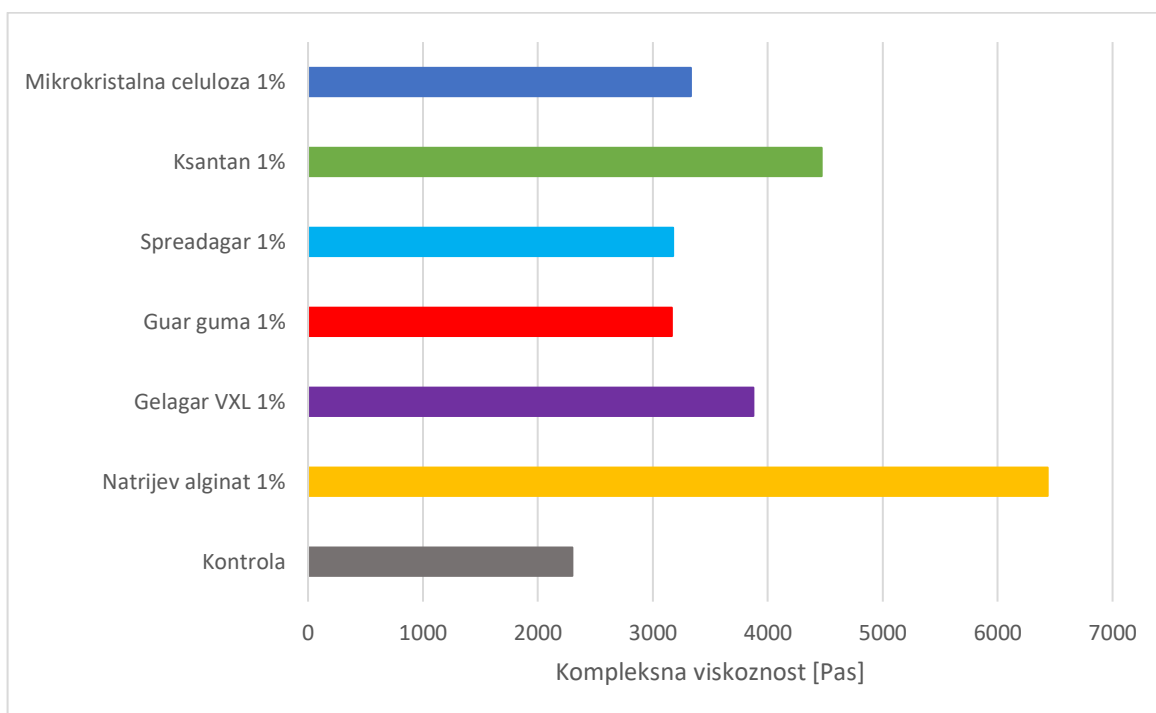
Odgovarajuća viskoznost važan je parametar za 3D tiskanje oblika koji se temelji na ekstruziji. Njezina vrijednost mora biti dovoljno visoka da se može prihvatiti sloj na sloj, a s druge strane mora biti dovoljno niska da se tijesto može istisnuti (Zheng i sur., 2021). Obzirom da su prethodna istraživanja pokazala da smjese veće viskoznosti (viših vrijednosti G' i G'') (Radoš i sur., 2023; Habuš i sur., 2021; Vukušić Pavičić i sur., 2021; Zheng i sur., 2021; Liu i sur., 2017; Costakis i sur. 2016) pokazuju bolju kvalitetu tiska i manju deformaciju u pečenju za nastavak prve faze istraživanja, odnosno 3ITT test i 3D tiskanje odabrani su hidrokoloidi natrijev alginat i ksantan. Osim natrijevog alginata i ksantana, odabrana je guar guma jer je tijestu dala visoki faktor gubitka za razliku od ostalih hidrokoloida. Mikrokristalna celuloza je hidrokoloid koji je slabo istražen u tijestima za 3D tisak pa je također odabran za nastavak istraživanja.



Slika 7. Utjecaj dodatka različitih hidrokoloida u koncentraciji od 1 % na reološka svojstva tijesta: modul elastičnosti G' (■) i modul viskoznosti G'' (●)

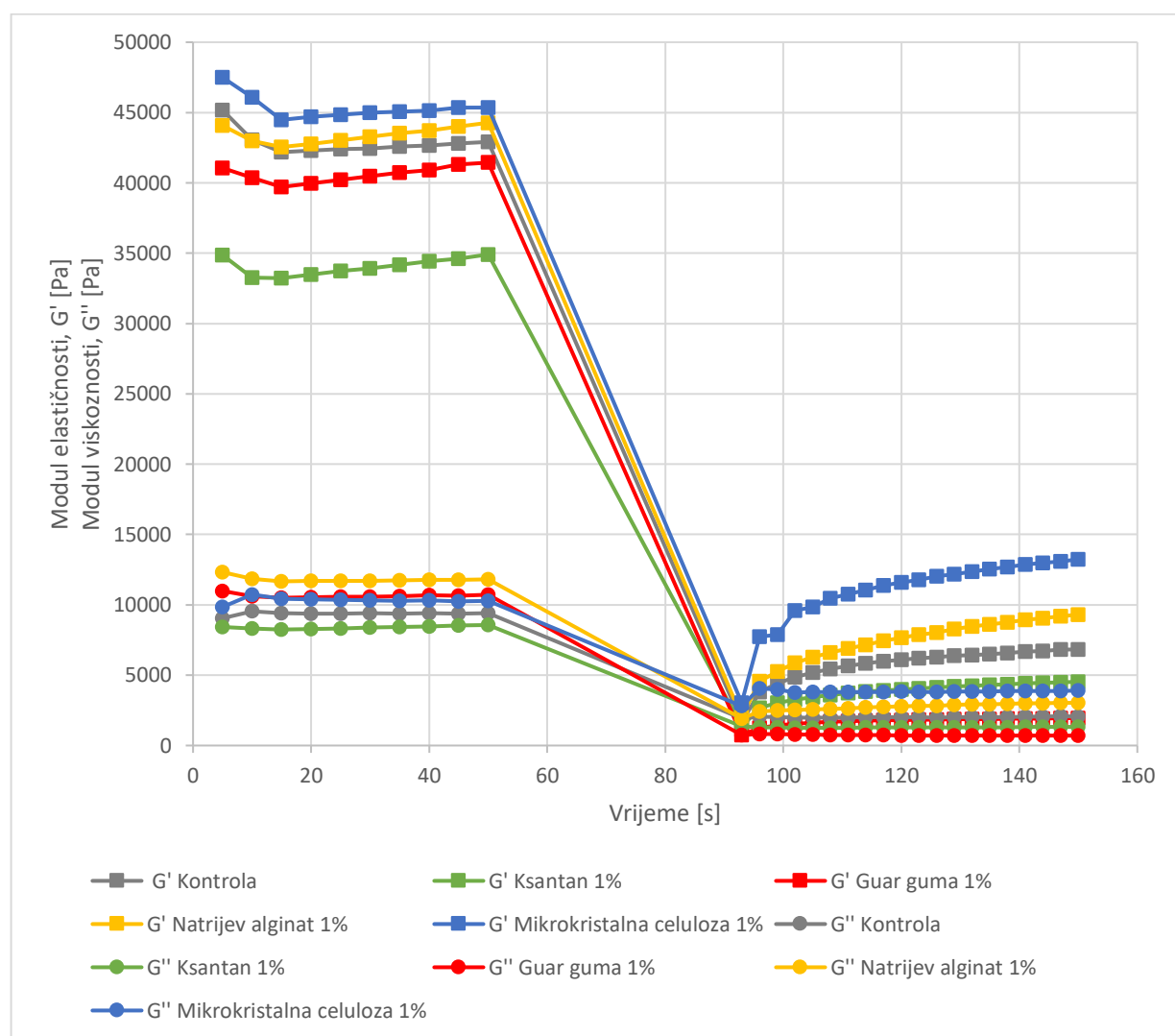


Slika 8. Utjecaj dodatka različitih hidrokoloida na reološka svojstva tijesta: faktor gubitka $\tan(\delta)$



Slika 9. Usporedba kompleksne viskoznosti različitih hidrokoloida dodanih u koncentraciji 1 %, mjereno pri 1 Hz

Na odabranim uzorcima tijesta s dodatkom 1 % hidrokoloida: natrijev alginat, ksantan, guar guma i mikrokristalna celuloza proveden je 3ITT test čiji su rezultati grafički prikazani na slici 10 kao ovisnost modula elastičnosti (G') i modula viskoznosti (G'') izraženi u Pa o vremenu (t) u s. 3ITT test daje informaciju o stupnju oporavka tijesta nakon primjene deformacije (Yılmaz i sur., 2016). Iz grafa je vidljivo da je tijesto s dodatkom mikrokristalne celuloze imalo najbolji oporavak, odnosno vratilo se najbliže početnom stanju. Nešto slabiji oporavak pokazalo je tijesto s dodatkom natrijevog alginata koje je imalo najviše rezultate G' , G'' , faktora gubitka i kompleksne viskoznosti. Tijesto s dodatkom ksantana i ono bez hidrokoloida pokazalo je niži oporavak u odnosu na prethodne i vrijednosti oporavka su slične, dok tijesto s guar gumom ima vrlo slab oporavak u usporedbi s ostalim uzorcima.



Slika 10. 3ITT test na uzorcima tijesta s dodatkom 1 % natrijevog alginata, ksantana, guar gume i mikrokristalne celuloze

Pulatsu i sur. (2020) promatrali su oporavak tijesta koje je bilo podvrgnuto naprezanju izvan linearnog viskoelastičnog naprezanja te postaju li uzorci tekući kada su podvrgnuti stresu tijekom određenog razdoblja. Zaključili su da su smjese koje imaju najviši G' i najviše vrijednosti oporavka najbolje za 3D tisk (Pulatsu i sur., 2020). Stoga bi, na temelju rezultata 3ITT testa, tijesto s dodatkom mikrokristalne celuloze moglo dati zadovoljavajući tisk s niskim postotkom deformacije oblika.

4.1.2. Preciznost tiska

Ponekad prehrambene smjese imaju loše karakteristike tiskanja. Aditivi koji se naširoko koriste u 3D tiskanju mogu značajno poboljšati izvedbu tiska i postizanje oblika visoke točnosti i preciznosti (Chen i sur., 2022). Preciznost tiska određivala se kao devijacija dimenzije tiskane linije. Stoga, što je vrijednost širine tiskane linije bliža promjeru sapnice, manja je devijacija dimenzije i samim time je preciznost veća. U tablici 2. vidljivo je da nije bilo statistički značajne devijacije promjera tiskane linije dodavanjem različitih hidrokoloida u smjesu.

Tablica 2. Preciznost tiska kod smjesa s dodatkom ksantana, guar gume, natrijevog alginata i mikrokristalne celuloze u koncentraciji od 1 %

Hidrokoloid	Devijacija dimenzija linije (%)
Kontrola	$82,78 \pm 10,10$ a
Ksantan 1 %	$72,54 \pm 5,52$ a
Guar guma 1 %	$72,62 \pm 8,73$ a
Natrijev alginat 1 %	$73,89 \pm 7,81$ a
Mikrokristalna celuloza 1 %	$79,52 \pm 8,46$ a

U ovom koraku istraživanja najbolju preciznost tiska pokazala je smjesa s dodatkom ksantana jer je najmanji postotak devijacije u odnosu na ostale smjese. Nešto slabiju preciznost pokazale su smjese s dodatkom guar gume i natrijevog alginata jer je došlo do širenja linije, pa je i postotak devijacije dimenzije linije bio veći. Dodatak mikrokristalne celuloze imao je dosta lošu preciznost tiska jer je promjer linije, u odnosu na ostale smjese najviše odstupao od

promjera sapnice i vrijednost je bila najbliža kontroli koja je ujedno s oko 83 % devijacije dimenzije linije dala najlošiji rezultat.

4.1.3. Određivanje dimenzija tiskanih oblika i rezultati 3D tiskanja

Dimenzije neposredno tiskanih oblika i oblika poslije pečenja određene su pomoću analize digitalne slike (tablica 3). U promjeru prije pečenja postojale su statistički značajne razlike ($p < 0,05$). Tako je kod oblika s guar gumom i natrijevim alginatom izmjeren najmanji promjer koji se statistički razlikovao od promjera oblika sa ksantanom kod kojeg je zabilježen najveći promjer tek nešto veći od 2,5 cm. Za usporedbu, dimenzije promjera CAD modela su 2,5 cm što znači da je oblik sa ksantanom postigao vrlo dobar rezultat glede dimenzija. Također, kod kontrolnog oblika i oblika s mikrokristalnom celulozom nije bilo statistički značajne razlike u promjeru, u odnosu na oblik sa ksantanom. Mjerila se i visina slova K, odnosno linija okomito na promjer te je utvrđena statistički značajna razlika između oblika s natrijevim alginatom koji je imao najmanju visinu i oblika sa ksantanom kod kojeg je izmjerena najveća visina. Pomoću programa opisivanjem kružnice određena je površina oblika, a opseg se izračunao pomoću izmjerenog promjera. Nije bilo statistički značajne razlike ($p > 0,05$) između površina baza koje iznose oko 5,5 cm². No, u opsegu je postojala statistički značajna razlika ($p < 0,05$) među oblicima, te je kod oblika s guar gumom i natrijevim alginatom izmjeren najmanji opseg, a kod ksantana kod kojeg je izmjeren najveći promjer, visina, pa skoro i površina baze, opseg je za gotovo 0,5 cm bio veći u odnosu na oblik s guar gumom.

Tijekom pečenja odvijaju se biokemijske i fizikalno – kemijske promjene kao što su isparavanje vode, denaturacija proteina, želatinizacija škroba, Maillardove reakcije, reakcije posmeđivanja i drugo. Zbog svega toga dolazi do smanjenja promjera (Chevallier i sur., 2000). Smanjenje dimenzija *snack* - ova pečenjem povezano je i s dodatkom hidrokoloida. U istraživanju Reaz i sur. (2023) hidrokoloid karboksimetil celuloza djelovao je kao alternativa glutenu u izradi keksa pa se uz hidrokoloid širenje oblika smanjilo u usporedbi s kontrolom gdje nije dodan hidrokoloid, a bio je prisutan gluten.

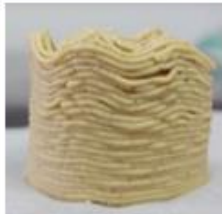
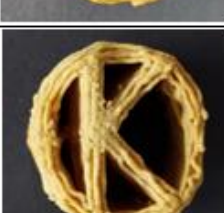
Tablica 3. Dimenzije oblika s dodatkom ksantana, guar gume, natrijevog alginata i mikrokrystalne celuloze u koncentraciji od 1 %, prije i poslije pečenja

Hidrokoloid	Dimenzije prije pečenja				Dimenzije poslije pečenja			
	Promjer (cm)	Visina slova K (cm)	Površina baze (cm ²)	Opseg oblika (cm)	Promjer (cm)	Visina slova K (cm)	Površina baze (cm ²)	Opseg oblika (cm)
Kontrola	2,47 ± 0,08 ab	2,40 ± 0,05 ab	5,41 ± 0,25 a	7,77 ± 0,26 ab	2,09 ± 0,12 b	2,19 ± 0,06 b	4,30 ± 0,12 b	6,58 ± 0,38 b
Ksantan 1%	2,52 ± 0,02 b	2,44 ± 0,04 b	5,70 ± 0,10 a	7,91 ± 0,06 b	2,09 ± 0,07 b	2,13 ± 0,07 b	3,98 ± 0,07 a	6,56 ± 0,21 b
Guar guma 1%	2,38 ± 0,06 a	2,37 ± 0,05 ab	5,72 ± 0,15 a	7,47 ± 0,17 a	2,04 ± 0,09 a	2,11 ± 0,05 a	4,25 ± 0,19 b	6,40 ± 0,29 a
Natrijev alginat 1%	2,39 ± 0,04 a	2,34 ± 0,03 a	5,44 ± 0,09 a	7,50 ± 0,13 a	2,15 ± 0,06 b	2,13 ± 0,06 b	4,15 ± 0,09 ab	6,75 ± 0,20 b
Mikro-kristalna celuloza 1%	2,45 ± 0,03 ab	2,39 ± 0,04 ab	5,52 ± 0,10 a	7,69 ± 0,09 ab	2,18 ± 0,09 c	2,24 ± 0,03 c	4,57 ± 0,27 c	6,83 ± 0,29 c

U ovom radu pečenjem se promjer smanjio, ali statistički značajna razlika ($p < 0,05$) u smanjenju promjera postojala je samo kod nekih hidrokoloida. Tako je postojala statistički značajna razlika u promjeru između kontrole i oblika s guar gumom kod kojeg je zabilježen najmanji promjer, i oblika s mikrokrystalnom celulozom kod kojeg je dobiven najveći promjer. Vrijednosti promjera su se nakon pečenja kretale oko 2,1 cm što je za oko 15 % manje od nepečenih oblika. Nakon pečenja, mjerenjem visine slova K, odnosno linije okomito na promjer, bilo je vidljivo da je postotak skupljanja u visinu kod oblika s guar gumom bio najveći. Kod istog oblika, nakon pečenja je izmjeren i najmanji promjer iz čega se može zaključiti da guar guma uzrokuje najveće deformacije prilikom termičke obrade. Pečenjem se površina baze samanjila za 20 % do 30 %. Kod oblika s mikrokrystalnom celulozom dobivena je najveća vrijednost površine baze koja je bila manja za 20 % u odnosu na površinu baze nepečenog oblika. Također, promjer i visina uz dodatak mikrokrystalne celuloze su se najmanje smanjili iz čega

proizlazi da je došlo do najmanje deformacije pečenjem upravo kod oblika s mikrokristalnom celulozom. Pečenjem se smanjio i opseg svih oblika za oko 1 cm. Pritom je kod oblika s guar gumom zabilježen najmanji opseg, a kod oblika s mikrokristalnom celulozom najveći jer je došlo do najmanjeg skupljanja prilikom pečenja.

Tablica 4. Pregled tiskanih sirovih i pečenih *snack* - ova u koje su dodani različiti hidrokoloidi u koncentraciji od 1 %. Oblici su fotografirani tlocrtno i bokocrtno.

HIDROKOLOID	PRIJE PEČENJA		POSLIJE PEČENJA	
	GORE	BOČNO	GORE	BOČNO
Kontrola				
Ksantan 1 %				
Guar guma 1 %				
Natrijev alginat 1 %				
Mikrokristalna celuloza 1 %				

U tablici 4 vizualno se može procijeniti da je kod oblika sa ksantanom postignut najuspješniji oblik kod kojeg su ujednačeni slojevi te nema urušavanja slojeva što nije slučaj kod ostalih oblika. Isto tako, može se procijeniti najveće skupljanje kod oblika s guar gumom.

4.1.4. Ponovljivost tiska

U ovom istraživanju, prema Vukušić Pavičić i sur. (2021) posljednji tiskani oblik uzet je kao najbolje kvalitete pa su svi prethodno tiskani oblici uspoređivani s njim čime je određena ponovljivost tiska. Analizirao se postotak bijelih piksela koji čine oblik. Gledajući ponovljivost tiska prosječno je najbolja ponovljivost bila kod oblika sa ksantanom kod kojeg je zabilježena i najmanja devijacija (tablica 5). Nešto slabija ponovljivost bila je kod oblika s guar gumom, a najslabija kod oblika s mikrokristalnom celulozom te je čak i kod kontrole zabilježena veća ponovljivost tiska, iako nema statistički značajne razlike ($p > 0,05$) u vrijednostima koje opisuju ponovljivost tiska, vizualno je bilo vidljivo da postoji razlika u kvaliteti (tablica 3).

Tablica 5. Prikaz fotografija tiskanih oblika pomoću bijelih piksela. Postoci ispod slika prikazuju u kojoj mjeri je svaki od oblika sličan posljednjem u nizu koji je određen kao najbolji.

Kontrola	Ksantan 1%	Guar guma 1%	Natrijev alginat 1%	Mikrokristalna celuloza 1%
 95,31%	 98,05 %	 97,50 %	 93,98 %	 92,55 %
 97,38 %	 98,29 %	 99,68 %	 99,58 %	 97,39 %

Kontrola	Ksantan 1%	Guar guma 1%	Natrijev alginat 1%	Mikrokristalna celuloza 1%
 96,77 %	 99,07 %	 97,21 %	 95,48%	 98,87%
 99,66 %	 97,92 %	*	 99,07 %	 98,81%
 100 %	 100 %	 100 %	 100 %	 100 %
97,82 ± 1,78 % a	98,67 ± 0,78 % a	98,60 ± 1,25 % a	97,62 ± 2,43 % a	97,52 ± 2,62 % a

* Oblik koji nedostaje izuzet je iz analize jer je prema rezultatima previše odstupao u odnosu na ostale.

4.1.5. Gubitak vode tijekom pečenja

Tiskanim oblicima mjerila se masa odmah nakon tiskanja te nakon pečenja i hlađenja u trajanju 30 min kako bi se vidjelo koliki je gubitak na masi, odnosno koliki je udio vode ispario tijekom pečenja na 120 °C. Nije bilo značajne razlike u masi oblika prije pečenja za većinu tijesta te se mase statistički nisu razlikovale od kontrole, a vrijednosti mase su se kretale oko 9,35 g (Tablica 6). Jedino se statistički razlikovala masa oblika od tijesta s guar gumom koja je bila manja u odnosu na ostale. Rodge i sur. (2012) su u svojem istraživanju došli do rezultata da tijesto od pšeničnog brašna u koje je dodan 1 % guar gume ima povećanu sposobnost upijanja vode od 8 %. Štruca od takvog kruha imala je 30 % veći volumen u odnosu na kontrolu. Povećanje volumena najvjerojatnije je zbog većeg kapaciteta guar gume za upijanje vode. Stoga

bi se moglo zaključiti da dodatak guar gume utječe na razvoj tijesta na način da je ono prozračnije zbog čega na kraju isti volumen ima manju masu.

Tablica 6. Gubitak vode tijekom pečenja oblika

Hidrokoloid	Masa prije pečenja (g)	% zadržane mase nakon pečenja
Kontrola	$9,35 \pm 0,05$ a	$61,58 \pm 0,66$ a
Ksantan 1 %	$9,42 \pm 0,07$ a	$65,05 \pm 0,61$ c
Guar guma 1 %	$9,08 \pm 0,09$ b	$63,30 \pm 0,68$ b
Natrijev alginat 1 %	$9,37 \pm 0,11$ a	$63,73 \pm 0,98$ bc
Mikrokristalna celuloza 1 %	$9,39 \pm 0,16$ a	$62,57 \pm 0,50$ ab

Usporedbom postotaka mase *snack* proizvoda koja je ostala nakon pečenja vidljivo je da je kontrolni uzorak imao najveći gubitak vlage jer je od ukupne težine oblika prije pečenja dobivena najmanja masa. Neznačajno manje vlage izgubili su oblici s dodatkom mikrokristalne celuloze, a najmanje vode izgubili su oblici sa ksantanom kod kojih je ostalo oko 65 % početne mase. Iz razloga što dodatak hidrokoloida uzrokuje smanjenje gubitka vode tijekom pečenja, valjalo bi pripaziti na udio vlage u gotovom proizvodu koji bi mogao uzrokovati mikrobiološko kvarenje. Stoga bi trebalo podesiti završnu obradu, odnosno parametre pečenja. Chugh sur. (2015) u svojem istraživanju su imali cilj zamijeniti dio masti u recepturi za kekse sa hidrokoloidima te su potvrdili da keksi uz dodatak hidrokoloida imaju veću vlagu nakon pečenja u odnosu na kontrolu što znači da hidrokoloidi utječu na zadržavanje vlage u tijestu tijekom pečenja. Također, Huang i sur. (2020) došli su do zaključka da je kretanje molekula vode ograničeno uz dodatak hidrokoloida jer se formira jači gel sustav. Molekule vode su jače vezane sa sastojcima tijesta i ograničen je njihov protok pa se na taj način može objasniti manji gubitak vode kod oblika koji sadrže hidrokoloidne.

4.2. ISPITIVANJE UTJECAJA ULTRAZVUKA KAO PREDTRETMANA NA REOLOŠKA SVOJSTVA I KVALITETU TISKA BEZGLUTENSKIH SMJESA S ILI BEZ DODATKA HIDROKOLOIDA

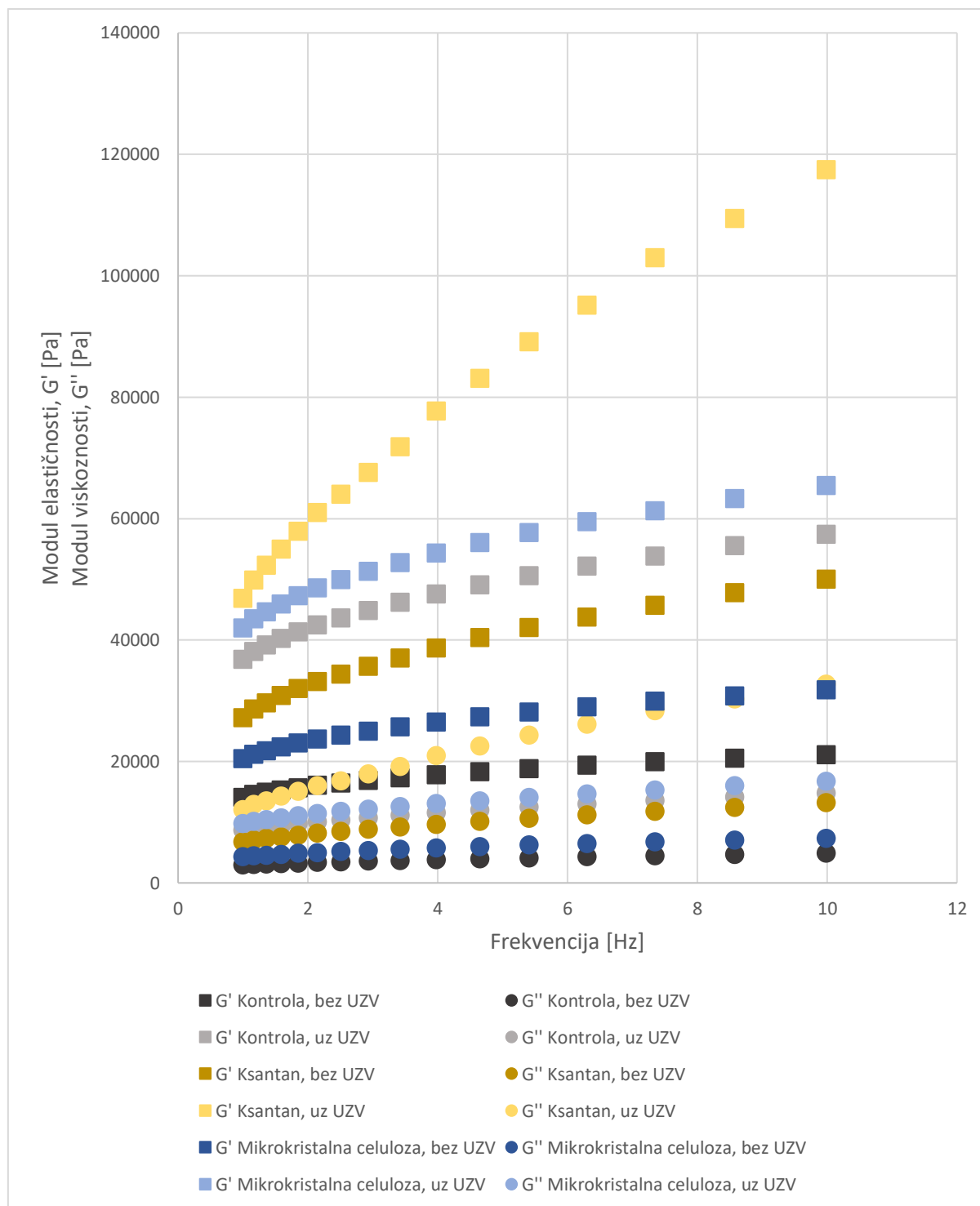
Kako bezglutensko tijesto obično ima loša reološka svojstva, Ulasevich i sur. (2020) testirali su tehnologiju uz upotrebu ultrazvuka u izradi tijesta bez glutena s ciljem poboljšanja reoloških karakteristika. Primjenom ultrazvučnog predtretmana u tijestu dolazi do homogenizacije strukture jer ultrazvuk izaziva mehaničke, fizičke, kemijske i biokemijske promjene u tijestu putem kavitacije. Hidrokoloide se također mogu modificirati pomoću ultrazvuka na isti način kao i škrob tako što dolazi do depolimerizacije i manje uređenosti lanca te promjena u funkcionalnim svojstvima kao što su apsorpcija masti i vode, viskoznosti, topljivosti i drugih (Ulasevich i sur., 2020). Uz to, zbog dodatka hidrokoloida u tijestu je zaostajalo puno zraka čije prisutstvo negativno utječe na kvalitetu 3D tiska. Iz tog razloga je primijenjen ultrazvuk kao predtretman s ciljem odzračivanja tijesta (Chemat i sur., 2011).

4.2.1. Reološka svojstva tijesta

Na temelju karakteristika tiskanih oblika i reologije (poglavlje 4.1.) za drugi korak istraživanja odabrana su dva hidrokoloida: ksantan i mikrokristalna celuloza. U ovom koraku proučavan je utjecaj ultrazvuka na reologiju tijesta, a onda i na uspješnost 3D tiskanja.

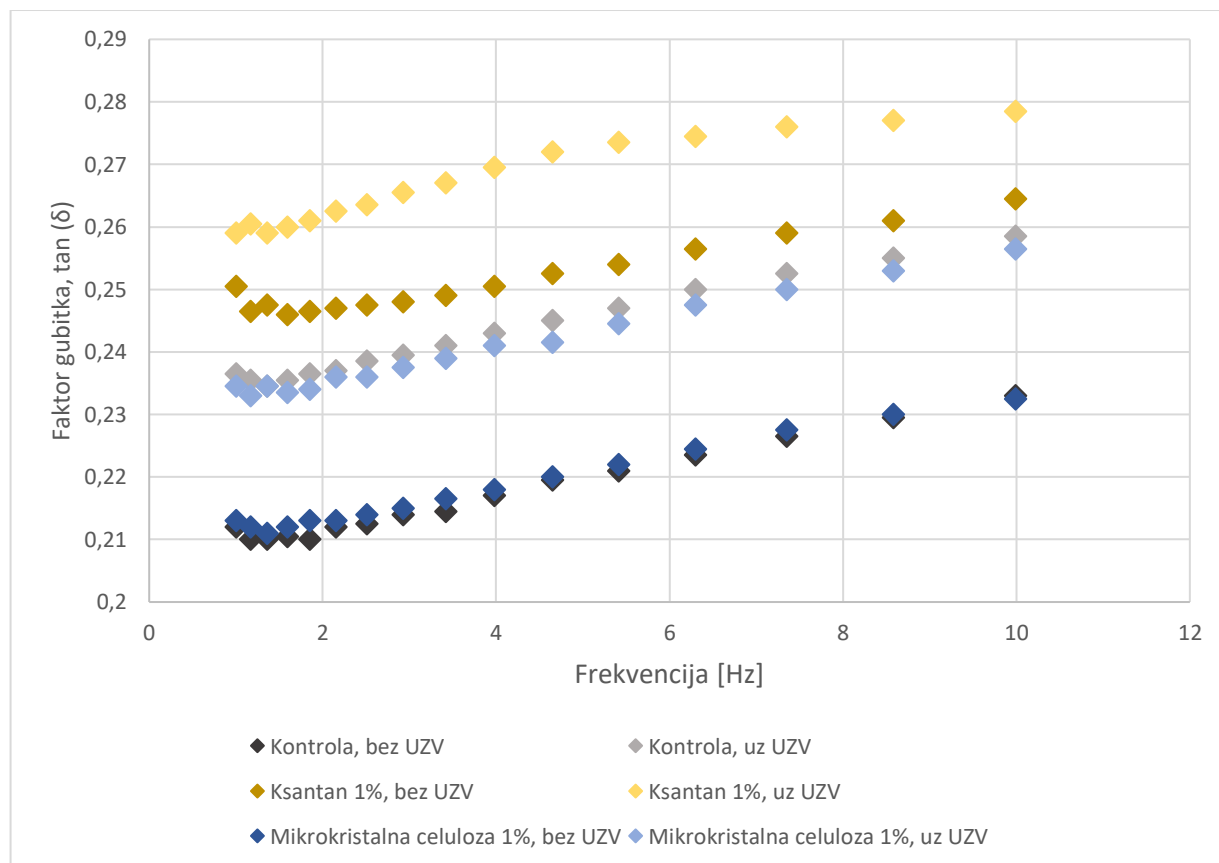
Tijesto uz dodatak ksantana i predtretman ultrazvukom (X + UZV) (slika 11) imalo je najviše vrijednosti G' (46888 Pa) i G'' (12141 Pa). Nešto niže vrijednosti G' (42020 Pa) i G'' (9843 Pa) izmjerene su kod tijesta s mikrokristalnom celulozom koje je prošlo predtretman ultrazvukom (MCC + UZV), a tijesto bez hidrokoloida koje je prošlo ultrazvučni predtretman (0 + UZV) imalo je niže vrijednosti G' (36853 Pa) i G'' (8720 Pa) od tijesta s dodanim hidrokolidima i ultrazvučnim predtretmanom (X + UZV, MCC + UZV), ali je ipak bilježilo više vrijednosti G' i G'' od tijesta s istim hidrokolidima bez ultrazvučnog predtretmana (X – UZV, MCC – UZV). To je pokazatelj da ultrazvučni predtretman ima utjecaj na povećanje G' i G'' , odnosno viskoznosti što posljedično dobro utječe, prema prethodnim istraživanjima, na kvalitetu tiska (Radoš i sur., 2023; Habuš i sur., 2021; Vukušić Pavičić i sur., 2021; Zheng i sur., 2021; Liu i sur., 2017; Costakis i sur. 2016). Za usporedbu, tijesto sa ksantanom (X – UZV) i mikrokristalnom celulozom (MCC – UZV), odnosno tijesto bez hidrokoloida i bez ultrazvučnog

predtretmana (0 – UZV) imalo je vrijednosti G' 27235 Pa, 20475 Pa i 14137 Pa, a vrijednosti G'' bile su 6830 Pa, 4360 Pa, 2997 Pa izmjerene pri 1 Hz.



Slika 11. Utjecaj ultrazvuka (15 min, 30 °C) na tijesta s dodatkom ksantana i mikrokristalne celuloze u koncentraciji od 1 % na reološka svojstva tijesta: modul elastičnosti G' (■) i modul viskoznosti G'' (●)

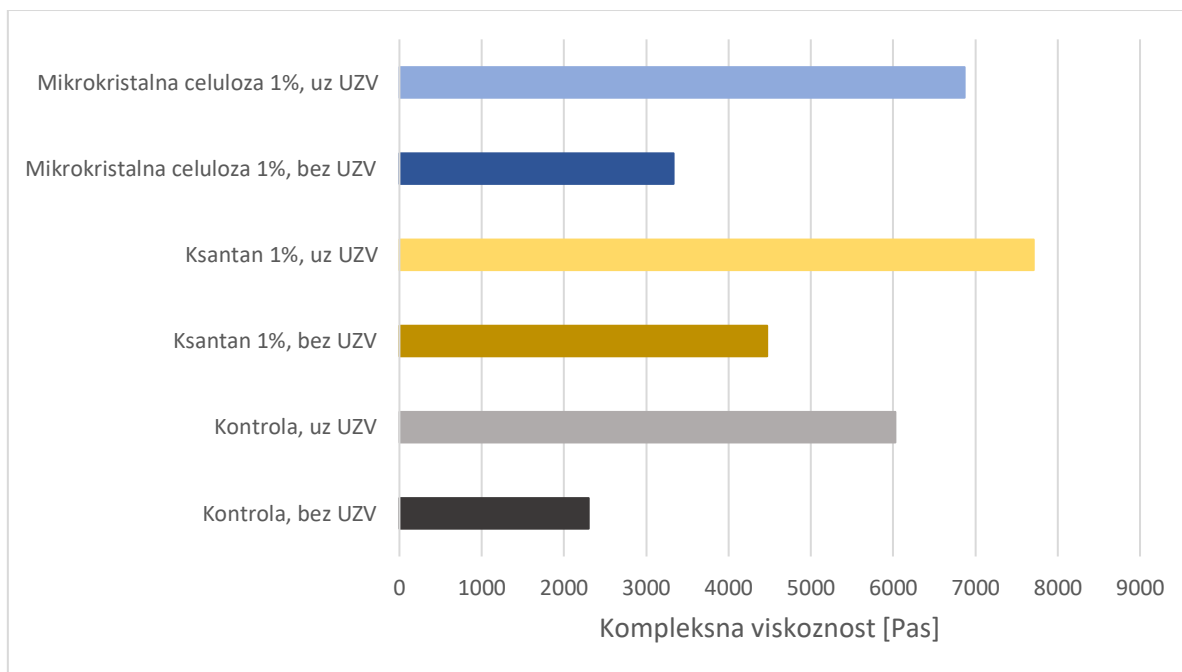
Najveću vrijednost faktora gubitka imalo je tijesto X + UZV te on iznosi 0,259 (slika 12). Tijesto X – UZV pokazalo je tek nešto niže vrijednost faktora gubitka. Srednje vrijednosti faktora gubitka pokazala su tijesta MCC + UZV i 0 + UZV, dok su bez ultrazvučnog predtretmana imala najniži faktor gubitka koji je iznosio 0,213, odnosno 0,212. Generalno, prema dobivenim rezultatima predtretman ultrazvukom ima utjecaja na faktor gubitka jer kod svakog od tijesta izmjeren je veći faktor gubitka u usporedbi s tijestom koje nije prošlo predtretman u ultrazvučnoj kupelji.



Slika 12. Utjecaj ultrazvuka (15 min, 30 °C) na tijesta s dodatkom ksantana i mikrokristalne celuloze u koncentraciji od 1 % na reološka svojstva tijesta: faktor gubitka, $\tan(\delta)$

Trend vrijednosti kompleksne viskoznosti bio je isti kao kod G' i G'' (slika 13). Dakle, najveće vrijednosti kompleksne viskoznosti imala su tijesta koja su prošla ultrazvučni predtretman, s tim da se tijesto sa ksantanom pokazalo kao najbolje i kompleksna viskoznost je iznosila 7709 Pas. Najnižu kompleksnu viskoznost imalo je tijesto 0 – UZV te je vrijednost kompleksne viskoznosti iznosila 2300 Pas pa je tako ona bila više od tri puta manja od

viskoznosti postignute u tijestu X + UZV. Za usporedbu, u prvoj fazi istraživanja, kod tijesta s natrijevim alginatom izmjerena je kompleksna viskoznost 6436 Pas i ona je bila značajno veća od ostalih ispitivanih uzoraka, a u ovom dijelu istraživanja tijestima X + UZV i MCC + UZV izmjerene su kompleksne viskoznosti 7709 Pas, odnosno 6869 Pas što je više za 1300 Pas. Iako su prethodna istraživanja pokazala da povećanje viskoznosti pozitivno utječe na kvalitetu tiska, činjenica je da se prevelika viskoznost, također negativno odražava na uspješnost tiska (Zheng i sur., 2021; Costakis i sur., 2016; Liu i sur., 2017).

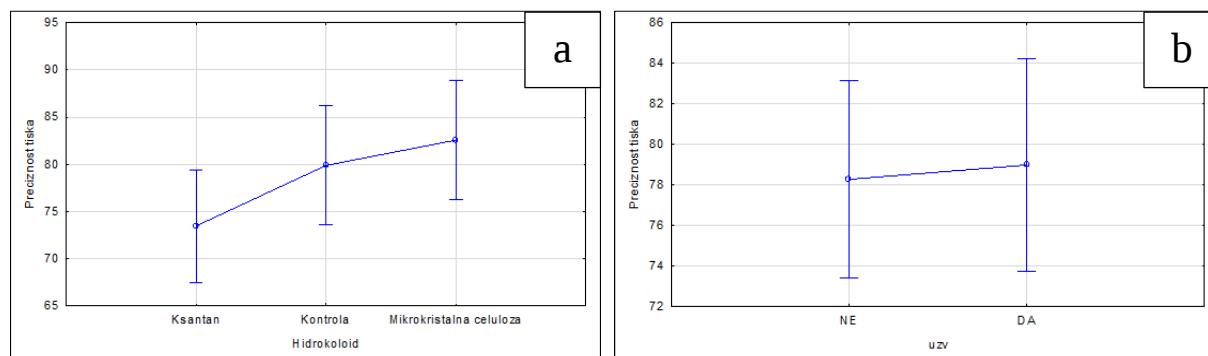


Slika 13. Usporedba kompleksne viskoznosti mjerene pri 1 Hz kod tijesta s dodatkom 1 % hidrokoloida tretiranih ultrazvukom (15 min, 30 °C) i bez predtretmana ultrazvukom

4.2.2. Preciznost tiska

Prema dobivenim rezultatima, smjese s dodatkom hidrokoloida i koje su prošle predtretman ultrazvukom imale su veći postotak devijacije dimenzije tiskane linije što znači da je preciznost tiska bila manja jer je veća razlika u promjeru tiskane linije i promjera sapnice pa ispada veći postotak devijacije širine linije. Kod kontrole dobivena je bolja preciznost tiska ukoliko je smjesa tretirana ultrazvukom ($76,98 \pm 7,57$ %) jer je bio niži postotak devijacije te je za skoro 6 % bila manja devijacija dimenzije linije u odnosu na tijesto 0 – UZV (tablica 2). Najmanju devijaciju linije pokazala je smjesa sa X – UZV (tablica 2) koja je bila oko 2 % manja nego kod

X + UZV ($74,37 \pm 10,05$). Smjesa s MCC – UZV (tablica 2) imala je devijaciju linije koja je bila oko 6 % manja nego uz predtretman ultrazvukom ($85,62 \pm 4,07$). Ipak, nije dokazana statistički značajna razlika između dobivenih vrijednosti preciznosti tiska niti ovisno s vrsti hidrokoloida ($p = 0,10251$) (slika 14a) niti ovisno s primjeni predtretmana ultrazvukom ($p = 0,83968$) (slika 14b).



Slika 14. Preciznost tiska ovisno o vrsti hidrokoloida (a) i o primjeni ultrazvučnog tretmana (b)

4.2.3. Određivanje dimenzija tiskanih oblika

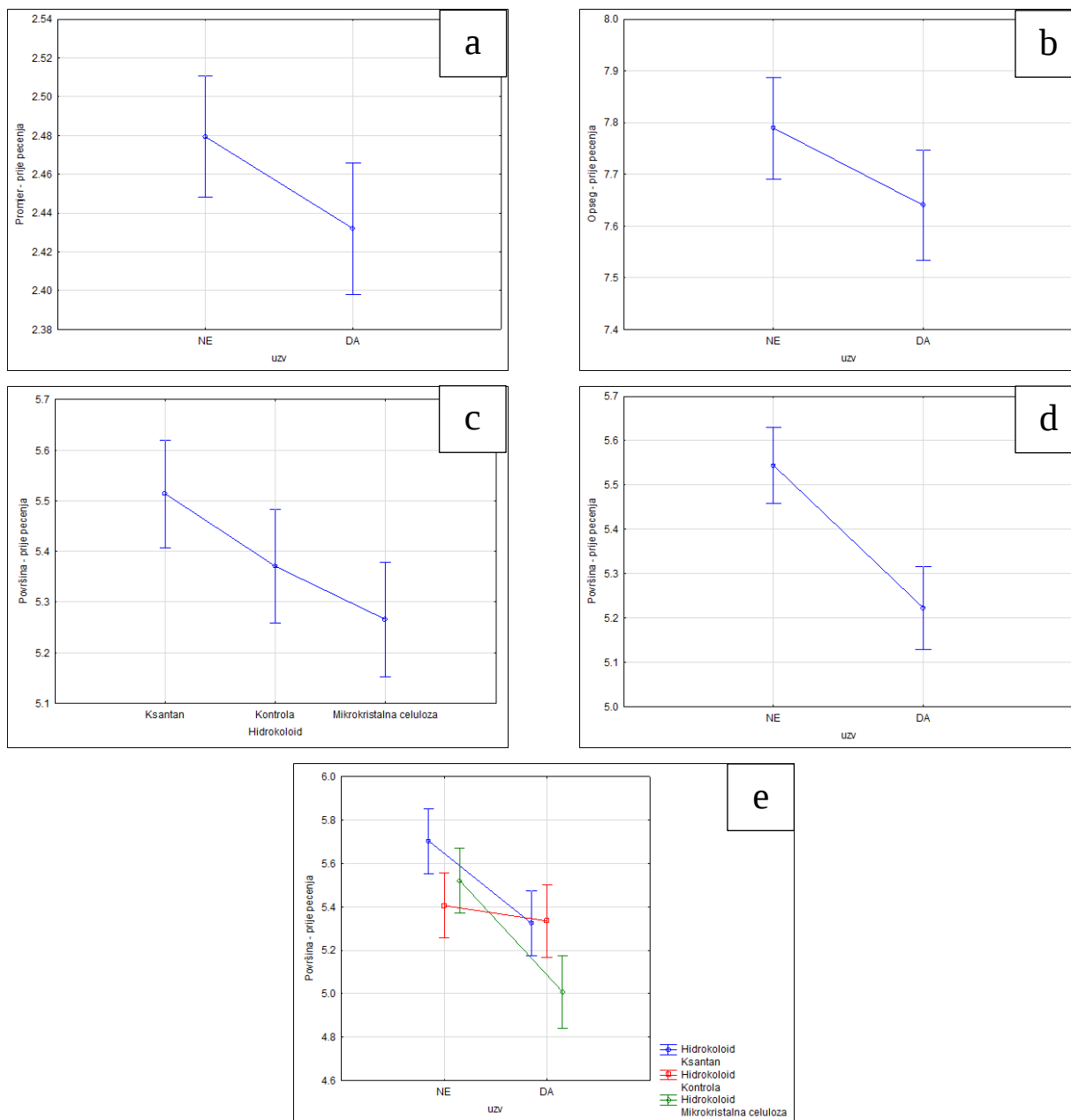
Određivale su se dimenzije tiskanim oblicima prije i poslije pečenja, a čije je tijesto podvrgnuto, odnosno nije podvrgnuto predtretmanu ultrazvukom (tablica 7). Kod promjera oblika prije pečenja postojala je statistički značajna razlika ($p = 0,04408$) između oblika kod kojih je primijenjen, odnosno nije primijenjen predtretman ultrazvukom (slika 15a) te nije bilo statistički značajne razlike ($p > 0,05$) u promjeru između različitih hidrokoloida. Također, u visini oblika nije zabilježena statistički značajna razlika niti u ovisnosti o hidrokoloidu, niti u ovisnosti o ultrazvučnom predtretmanu. Međutim, kod površine oblika prije pečenja zabilježena je značajna razlika između različitih hidrokoloida ($p = 0,01051$) i ovisno o primjeni ultrazvuka ($p = 0,00003$). Tako je vidljivo na slici 15c da su oblici sa ksantanom imali veću površinu prije pečenja u odnosu na kontrolu i mikrokristalnu celulozu, a na slici 15d može se vidjeti kako su oblici bez primjene ultrazvuka imali 7 % veću površinu u odnosu na one bez ultrazvučnog predtretmana (tablice 3 i 7). Isto tako, utjecaj ultrazvuka na površinu baze oblika bio je najizraženiji kod mikrokristalne celuloze, manje izražen kod ksantana, a najmanje kod kontrole na način da ultrazvuk utječe na smanjenje površine (slika 15e). Opseg prije pečenja, također je bio značajno manji kada je tijesto tretirano ultrazvukom ($p = 0,04408$) (slika 15b).

Tablica 7. Dimenzije oblika s dodatkom ksantana i mikrokristalne celuloze u koncentraciji od 1 % uz predtretman ultrazvukom, prije i poslije pečenja. Podaci uzoraka s dodatkom 1 % hidrokoloida bez predtretmana ultrazvukom prikazani su u tablici 3.

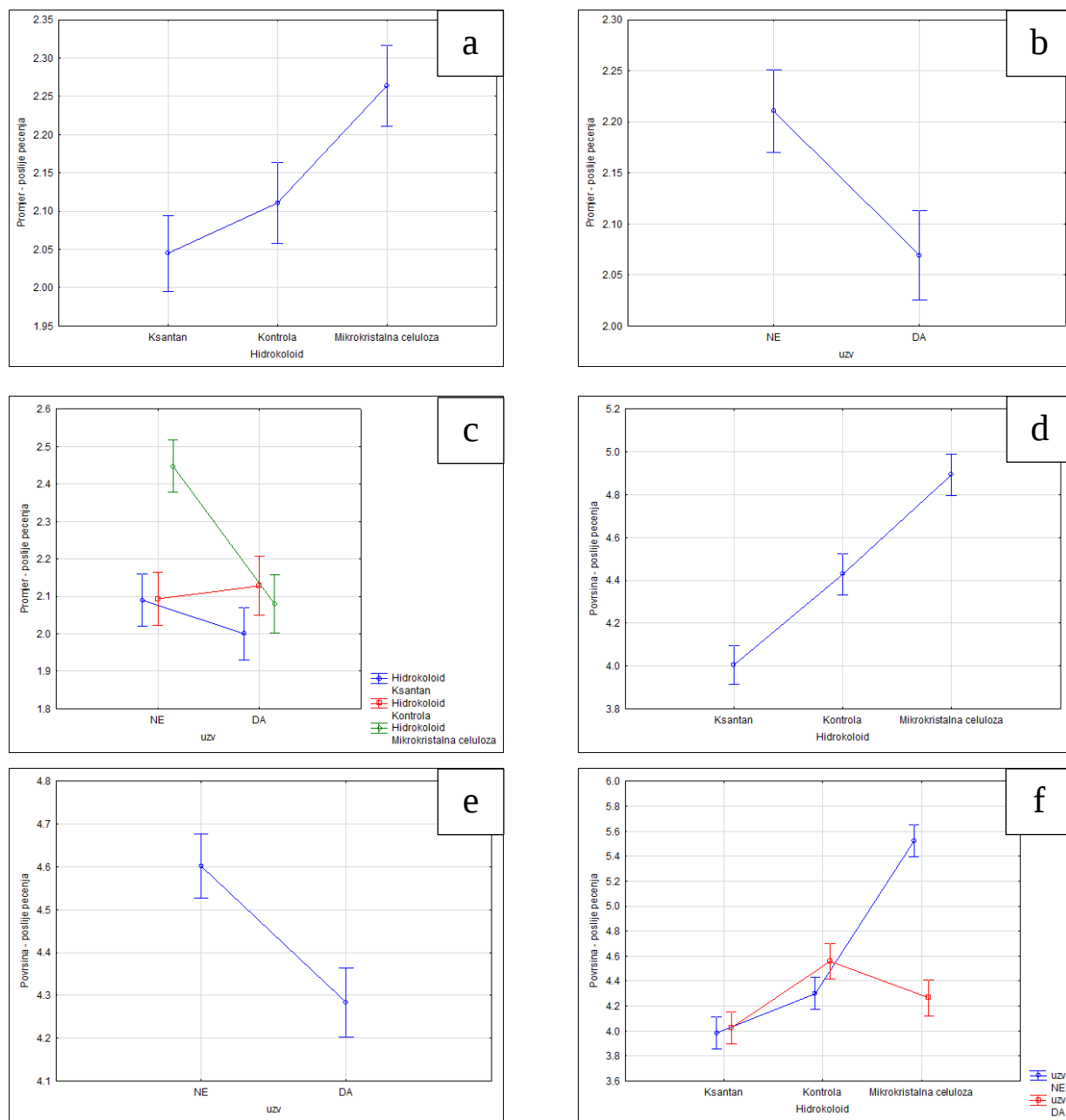
Hidrokoloid	Dimenzije prije pečenja				Dimenzije poslije pečenja			
	Promjer (cm)	Visina slova K (cm)	Površina baze (cm ²)	Opseg oblika (cm)	Promjer (cm)	Visina slova K (cm)	Površina baze (cm ²)	Opseg oblika (cm)
Kontrola, uz UZV	2,45 ± 0,08	2,40 ± 0,03	5,34 ± 0,07	7,68 ± 0,25	2,13 ± 0,06	2,22 ± 0,02	4,56 ± 0,20	6,68 ± 0,19
Ksantan, 1 %, uz UZV	2,52 ± 0,04	2,38 ± 0,04	5,32 ± 0,13	7,90 ± 0,11	2,00 ± 0,04	2,10 ± 0,05	4,03 ± 0,07	6,28 ± 0,13
Mikro-kristalna celuloza, 1 %, uz UZV	2,42 ± 0,03	2,41 ± 0,03	5,01 ± 0,10	7,60 ± 0,10	2,08 ± 0,02	2,22 ± 0,06	4,27 ± 0,16	6,53 ± 0,07

Nakon pečenja zabilježena je značajna razlika u promjeru između uzoraka ovisno o vrsti hidrokoloida ($p = 0,00001$) što nije zabilježeno kod promjera prije pečenja, te je kod mikrokristalne celuloze izmjeren najveći promjer što znači da je došlo do najmanjeg smanjenja, odnosno deformacije prilikom termičke obrade. Istovremeno, pokazalo se da ksantan uzrokuje veliku deformaciju prilikom pečenja pa je kod njega zabilježen promjer manji i od kontrole (slika 16a). Na slici 16c može se vidjeti u kojoj mjeri se promjer oblika s mikrokristalnom celulozom smanjio ukoliko se primijenio predtretman ultrazvukom, u odnosu na oblik sa ksantanom i kontrolu. Do smanjenja visine oblika došlo je u značajnoj mjeri i u ovisnosti o dodanom hidrokoloidu i ovisno o primjeni ultrazvuka. Trendovi dimenzija bili su vrlo slični onima za promjer nakon pečenja. Termička obrada utjecala je i na smanjenje površine baze oblika. Zabilježena je značajna razlika u površini i u ovisnosti o hidrokoloidu ($p < 0,05$) (slika 16d) i ovisno o primjeni ultrazvuka ($p < 0,05$) (slika 16e). Kod mikrokristalne celuloze došlo je do najmanjeg smanjenja površine prilikom pečenja u odnosu na ksantan i kontrolu (slika 16d), a na slici 16f može se vidjeti u kolikoj je mjeri bilo prisutno smanjenje površine baze kod istog hidrokoloida ukoliko je primijenjen ultrazvučni predtretman. Opseg se smanjivao kao i ostale dimenzije s vrlo sličnim trendom kao i one za promjer i površinu nakon pečenja te je isto tako

postojala značajna razlika u opsegu oblika između različitih hidrokoloida ($p = 0,00001$) i ovisno da li je primijenjen ultrazvučni predtretma ($p = 0,00007$).



Slika 15. Utjecaj vrste hidrokoloida (ksantan i mikrokristalna celuloza) i predtremana ultrazvukom na: promjer prije pečenja (a); opseg prije pečenja (b); površinu prije pečenja (c – e)



Slika 16. Utjecaj vrste hidrokoloida (ksantan i mikrokristalna celuloza) i predtretmana ultrazvukom na: promjer poslije pečenja (a – c); površinu poslije pečenja (d – f)

4.2.4. Ponovljivost tiska

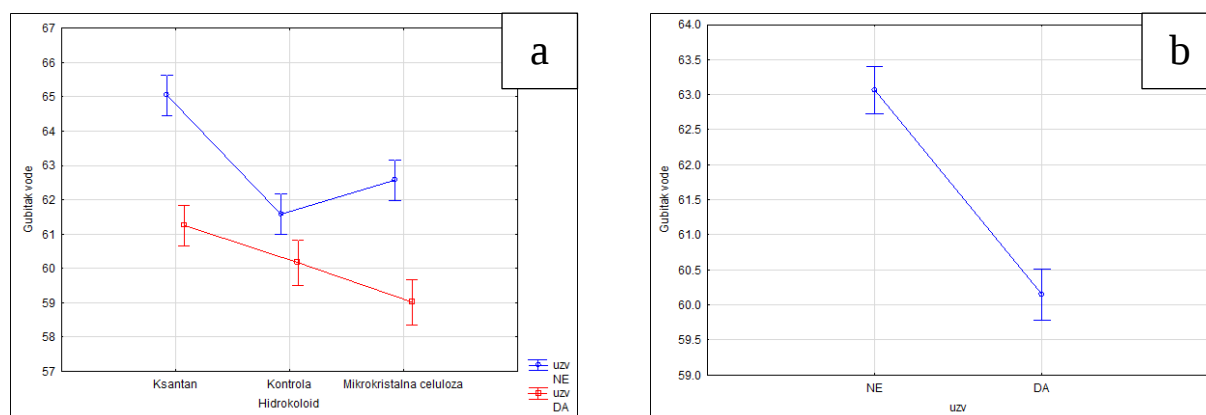
Najbolju ponovljivost pokazali su oblici bez hidrokoloida i uz predtretman ultrazvukom (0 + UZV) ($98,82 \pm 1,00$ %) što potvrđuje da se uz ultrazvuk može postići bolja ponovljivost. Kod tijesta 0 – UZV postignuta je ponovljivost ($97,82 \pm 1,78$ %). Međutim, kada se u tijesto dodao hidrokoloid, postigla se manja ponovljivost tiska uz predtretman ultrazvukom pa je tako tijesto

s 1 % MCC + UZV imalo prosječnu ponovljivost $93,66 \pm 3,78$ %, za razliku od tijesta MCC – UZV kod kojeg je ponovljivost $97,52 \pm 2,62$ %. Ponovljivost tiska za ksantan je bila gotovo jednaka bilo ono tretirano ultrazvukom ($98,52 \pm 1,59$ %) ili ne ($98,67 \pm 0,78$ %). Međutim, treba napomenuti da usprkos razlikama statistička značajnost između prosječne ponovljivosti tiska nije utvrđena ($p > 0,05$).

4.2.5. Gubitak vode tijekom pečenja

Prema dobivenim rezultatima nije bilo značajne razlike u masi oblika između tijesta koja su tretirana ultrazvukom i onih koja nisu, a mase tiskanih oblika su se kretale oko 9,3 g (tablica 6 i 11).

Uspoređujući gubitak vode tijekom pečenja, iz tablica 6 i 11 vidljivo je da su *snack* - ovi od tijesta s ultrazvučnim predtretmanom izgubili značajno više vode u odnosu na one od istog tijesta bez ultrazvuka ($p < 0,05$) (slika 17b) te je to povećanje gubitka vode kod tijesta sa ksantom bilo najveće. Također, značajan je bio gubitak vode i kod tijesta s mikrokristalnom celulozom, dok kod tijesta bez hidrokoloida nije bilo značajne razlike u gubitku vode bilo ono tretirano ultrazvukom ili ne (slika 17a). Mogući razlog povećanog gubitka vode tijekom pečenja kod *snack* - ova čije je tijesto tretirano ultrazvukom može biti taj da primjena ultrazvuka može uzrokovati povećanje hidrofobne površine proteina što može smanjiti sposobnost zadržavanja vode tijekom pečenja (Yaver i Bilgiçli, 2021). Prema Oloruntoba i sur. (2022) trend većeg gubitka vode prilikom pečenja kod oblika čija su tijesta prošla ultrazvučni predtretman i sadrže hidrokoloida, mogao bi biti uzrokovan visokim skupljanjem tijesta i povećanjem viskoznosti što je možda smanjilo migraciju vode i isparavanje vode s površine.



Slika 17. Utjecaj vrste hidrokoloida (ksantan i mikrokristalna celuloza) (a) i predtremana ultrazvukom (b) na gubitak vode tijekom pečenja

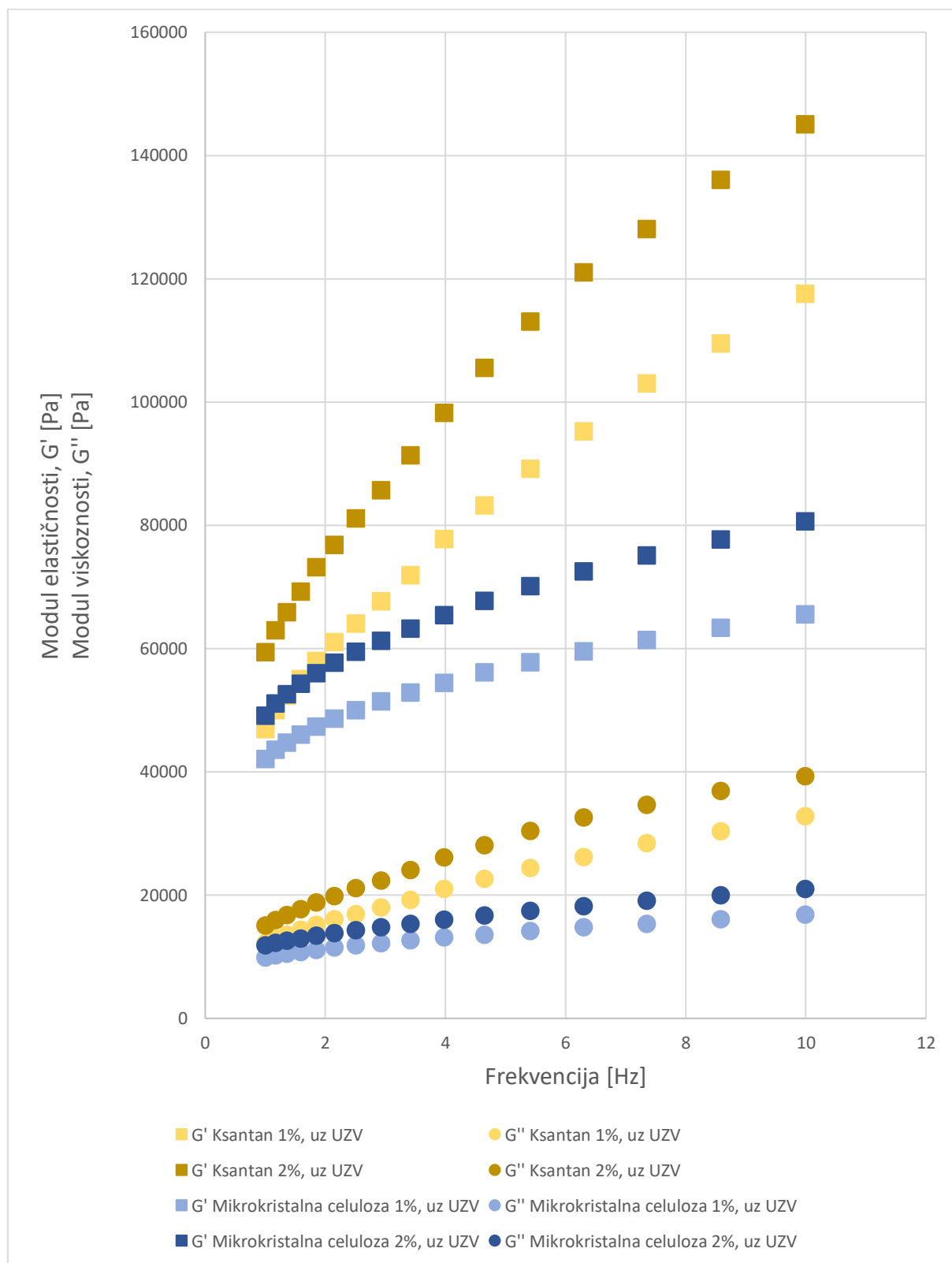
4.3. ISPITIVANJE UTJECAJA KONCENTRACIJE HIDROKOLOIDA NA KVALITETU 3D TISKANIH SNACK PROIZVODA

U ovom dijelu istraživanja proučavalo se da li dodatak hidrokoloida u koncentracijama 1 % i 2 % utječe na reološka svojstva tijesta koje je tretirano ultrazvukom, odnosno da li povećanje koncentracije ksantana i mikrokristalne celuloze za 1 % poboljšava kvalitetu tiska.

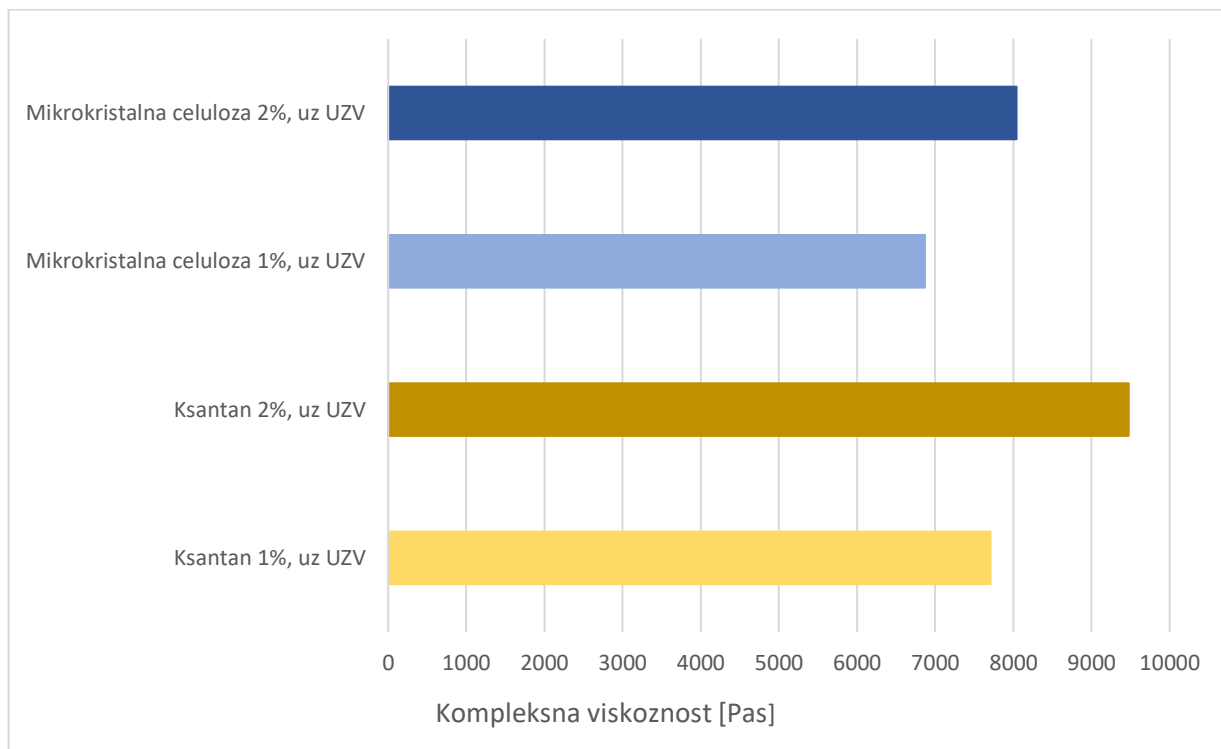
4.3.1. Reološka svojstva tijesta

Za sva ispitivana tijesta G' je bio veći od G'' što znači da su se tijesta ponašala više elastično, a manje viskozno što je poželjno za stabilnost oblika tijekom tiskanja (slika 18). Kod tijesta s dodatkom 2 % ksantana zabilježen je najveći G' i on iznosi 59382,5 Pa kod 1 Hz. Pri istoj frekvenciji kod tijesta s 2 % mikrokristalne celuloze izmjeren G' iznosi 49112 Pa, a u tijestu s 1 % ksantana zabilježena vrijednost G' je 46888 Pa što je bilo manje od tijesta s 2 % mikrokristalne celuloze. Međutim, od oko 1,5 Hz tijesto s 1% ksantana bilježilo je znatno više vrijednosti G' nego tijesto s 2 % mikrokristalne celuloze. Kod tijesta s 1 % mikrokristalne celuloze izmjeren G' je iznosio 42020 Pa, dok je tijesto bez hidrokoloida imalo najniži G' (36853 Pa) (slika 11). Slični rezultati su uočeni i za vrijednosti G'' . Tijesto s dodatkom 2 % ksantana imalo je najveću vrijednost G'' koja je iznosila 15041 Pa, a tijesto s 1 % ksantana 12141 Pa, nešto niža vrijednost G'' je zabilježena kod tijesta s 2 % mikrokristalne celuloze (11839 Pa) i još niža u slučaju dodatka 1 % mikrokristalne celuloze (9843 Pa), dok je najniža vrijednost G'' zabilježena u tijestu bez dodatka hidrokoloida (8720 Pa). Prema rezultatima prikazanim na slici 18 vidljivo je da su se s povećanjem hidrokoloida s 1 % na 2 % povećavali G' i G'' što se u prethodnim istraživanjima pokazalo poželjnim jer su tijesta s većim G' i G'' imala bolju kvalitetu tiska (Radoš i sur., 2023; Habuš i sur., 2021; Vukušić Pavičić i sur., 2021; Zheng i sur., 2021; Liu i sur., 2017; Costakis i sur., 2016).

Kompleksna viskoznost definira se kao otpor viskoznom ili elastičnom strujanju tijesta u oscilirajućem gibanju (Habuš i sur., 2021). Tako su najviše vrijednosti kompleksne viskoznosti izmjerene u tijestima s dodatkom hidrokoloida u koncentraciji od 2 % i to kod 2 % ksantana 9476,5 Pas i 2 % mikrokristalne celuloze 8040,5 Pas, niža kompleksna viskoznost izmjerena je u tijestima u koja je dodana manja koncentracija hidrokoloida, kod 1 % ksantana to je bilo 7708,5 Pas i kod tijesta s 1 % mikrokristalne celuloze 6868,5 Pas (slika 19). U kontrolnom tijestu bez hidrokoloida pri 1 Hz izmjerena je kompleksna viskoznost 6027 Pas (slika 13).

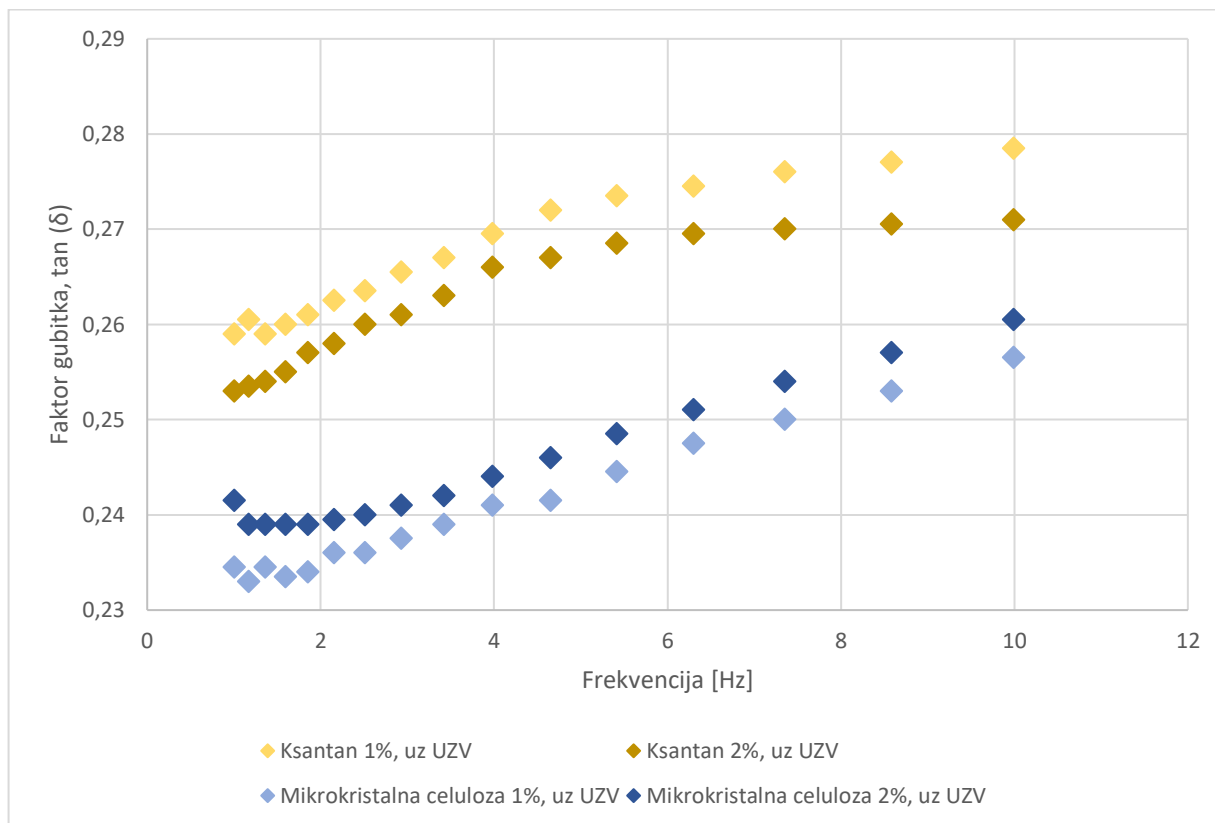


Slika 18. Utjecaj različitih koncentracija hidrokoloida na tijesta s dodatkom ksantana i mikrokrystalne celuloze u koncentraciji od 1 % i 2 % na reološka svojstva tijesta: modul elastičnosti G' (■) i modul viskoznosti G'' (●)



Slika 19. Usporedba kompleksne viskoznosti mjerene pri 1 Hz kod tijesta koja su tretirana ultrazvukom (15 min, 30 °C) i s dodatkom 1 % i 2 % hidrokoloida

Najviše vrijednosti faktora gubitka kao omjera modula viskoznosti i modula elastičnosti izračunate pri 1 Hz za tijesto s dodatkom ksantana i to s 0,2590 za 1 % dodatka i 0,2530 za 2 % dodatka (slika 20). Kod tijesta s dodatkom mikrokrystalne celuloze izračunate su niže vrijednosti faktora gubitka koji je viši kod većeg dodatka hidrokoloida te iznosi 0,2415, a kod dodatka 1 % mikrokrystalne celuloze on iznosi 0,2345. Za kontrolu je dobivena vrijednost faktora gubitka 0,2365 (slika 12) što je bilo vrlo blizu tijestu s 1 % mikrokrystalne celuloze.



Slika 20. Utjecaj različitih koncentracija hidrokoloida na tijesta s dodatkom ksantana i mikrokristalne celuloze u koncentraciji od 1 % i 2 % na reološka svojstva tijesta: faktor gubitka, $\tan(\delta)$

Prema prethodnim istraživanjima veća viskoznost i faktor gubitka mogu poboljšati uspješnost tiskanja 3D oblika (Vukušić – Pavičić i sur., 2021; Pulatsu i sur., 2020; Huang i sur., 2020). U istraživanju Pulatsu i sur. (2020) uspješnost 3D tiska radila se pomoću vizualne analize. Smjesa iz koje je dobiven najbolji oblik piramide imala je viskoznost oko 1000 Pas pri smičnom naprezanju od 1 Pa, dok kod smjesa čija je viskoznost bila u rasponu od oko 10000 Pas pa do oko 80000 Pas nisu dale toliko uspješan tisak. Isto tako, u istraživanju Huang i sur. (2020) mjerila se prividna viskoznost čije su se vrijednosti kretale od 750 Pas pa do 4000 Pas pri brzini smicanja 1 Hz. Kod kontrole se tijekom tiskanja linija lako lomila što je posljedica niske viskoznosti. Isto tako, došlo je do urušavanja kod oblika u čiju je smjesu dodan ksantan, zbog niže viskoznosti smjese. S druge strane, smjese u koje su dodani hidrokoloidi guar guma i agar guma pokazale su lošu kvalitetu tiska na dnu tiskanih oblika zbog poteškoća s ekstrudiranjem na početku tiskanja što se povezuje s visokom viskoznošću. Također, Liu i sur. (2020a) radili su

3D tiskanje pomoću smjese na bazi različitih vrsta riže i s dodatkom različitih koncentracija natrijevog alginata. Oblici dobiveni 3D tiskanjem koji su najbliži 3D modelu imali su faktor gubitka između 0,40 i 0,65, te se pokazalo da veće i manje vrijednosti faktora gubitka od navedenog intervala ne pokazuju toliko uspješan tisak. Prema tome, iako je postizanje veće viskoznosti i faktora gubitka poželjno, prevelike vrijednosti mogu negativno utjecati na kvalitetu tiska.

4.3.2. Preciznost tiska

Prema izmjerenim vrijednostima nije bilo statistički značajne devijacije promjera tiskane linije dodavanjem različite koncentracije hidrokoloida u smjesu ($p = 0,19509$), niti je postojala značajna razlika između dodatka različitih hidrokoloida ($p = 0,20143$). Najmanju devijaciju dimenzije linije imao je oblik s 2 % ksantana ($72,52 \pm 8,63$ %) što znači da je vrijednost širine tiskane linije najbliža promjeru sapnice pa je prema tome i preciznost tjestja s 2 % ksantana najveća. S povećanjem koncentracije hidrokoloida povećavao se postotak devijacije dimenzije linije. Tijesto s 1 % ksantana imalo je devijaciju dimenzije linije $74,37 \pm 10,05$ % što je bilo veće u odnosu na tijesto s 2 % ksantana za oko 2 %. Tijesto s 1 % mikrokristalne celuloze imalo je devijaciju dimenzije linije $85,62 \pm 4,07$ %. Povećanjem koncentracije hidrokoloida devijacija se smanjila na $76,79 \pm 9,58$ % što je za oko 9 % manje. Kontrola je pokazala približnu devijaciju kao i tijesto s 2 % mikrokristalne celuloze ($76,98 \pm 7,57$).

4.3.3. Određivanje dimenzija tiskanih oblika i rezultati 3D tiskanja

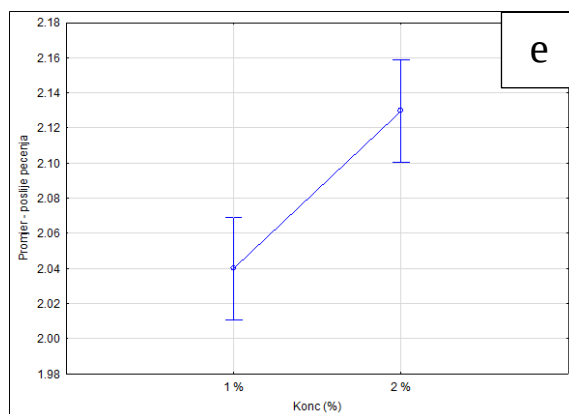
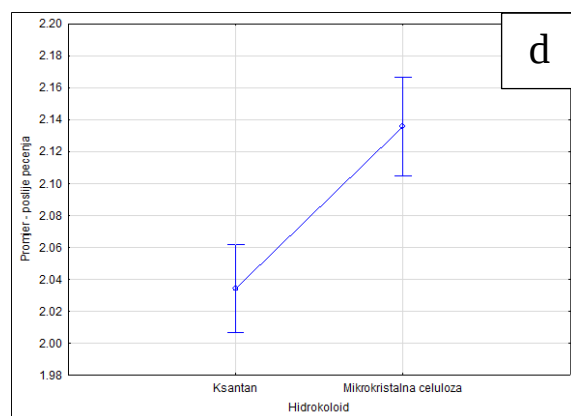
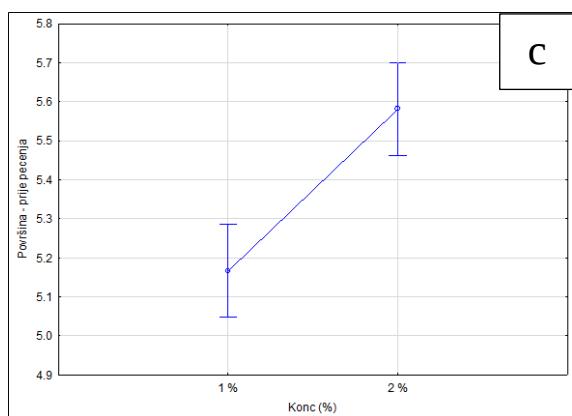
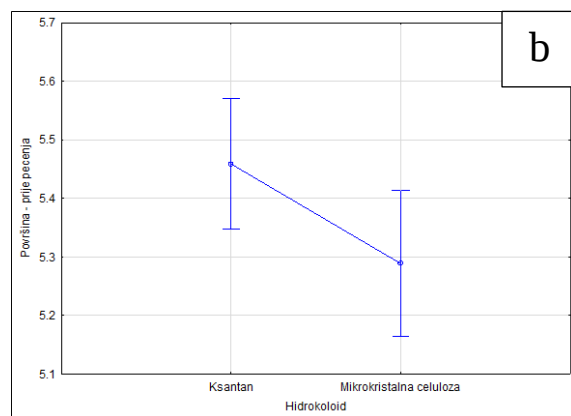
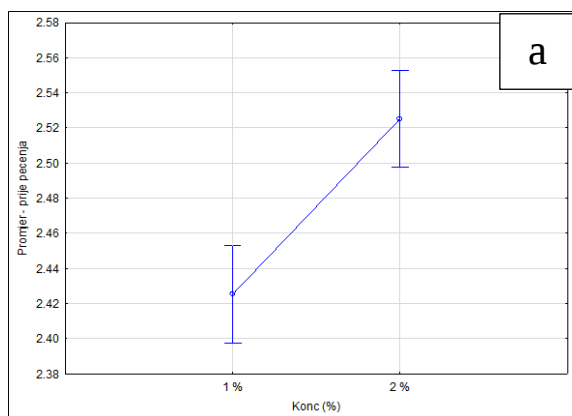
Određivale su se dimenzije 3D tiskanih oblika s dodatkom 1 % i 2 % hidrokoloida prije i poslije pečenja. Na slici 21a vidi se da je postojala značajna razlika ($p = 0,00008$) u promjeru oblika prije pečenja s obzirom na koncentraciju dodanog hidrokoloida te su oblici s 2 % hidrokoloida imali statistički značajno veći promjer u odnosu na oblike s 1 % hidrokoloida. Isto tako, nije bilo značajne razlike ($p > 0,05$) u promjeru kod iste vrste hidrokoloida u različitim koncentracijama (tablica 7 i 8). Kod visine oblika slova K, zabilježena je značajna razlika ($p = 0,00258$) ovisno o koncentraciji te su oblici s dodatkom 2 % hidrokoloida imali i veću visinu, uz veći promjer, a trend je bio sličan kao i za promjer na slici 21a, te isto tako nije bilo značajne razlike ovisno o hidrokoloidu. Određujući površinu oblika prije pečenja, dobiveno je da su oblici sa ksantanom imali značajno veću površinu ($p = 0,04695$) u odnosu na oblike s mikrokristalnom

celulozom (slika 21b). Također, zabilježena je statistički značajna razlika ($p = 0,00011$) u površini oblika ovisno o koncentraciji dodanog hidrokoloida pa je na slici 21c vidljivo da su oblici s 2 % hidrokoloida imali značajno veću površinu u odnosu na one manje koncentracije hidrokoloida. Opseg prije pečenja, kao i ostale dimenzije značajno je ovisio ($p = 0,00008$) o koncentraciji hidrokoloida. a trend je bio jednak kao i za promjer (slika 21a), te nije bilo statistički značajne razlike u opsegu ovisno o hidrokoloidu.

Termičkom obradom dimenzije su se smanjivale (tablica 7 i 8). Zabilježena je statistički značajna razlika ($p = 0,00012$) u promjeru ovisno o hidrokoloidu te je na slici 21d vidljivo kako je promjer oblika s mikrokristalnom celulozom bio značajno veći nakon pečenja u odnosu oblik sa ksantanom što znači je mikrokristalna celuloza manje utjecala na deformaciju oblika u odnosu na ksantan. Za usporedbu, prije pečenja nije bilo statistički značajne razlike u promjeru ovisno o vrsti hidrokoloida. Također, zabilježena je i statistički značajna razlika ($p = 0,00038$) u promjeru ovisno o koncentraciji hidrokoloida. Na slici 21e najbolje se vidi da su oblici s 2 % hidrokoloida imali značajno veći promjer u odnosu na oblike s 1 % hidrokoloida što znači da dodatkom veće koncentracije hidrokoloida u tijesto dolazi do veće deformacije tijekom pečenja. Nakon pečenja dimenzije visine slova K, površine i opsega značajno su se razlikovale ovisno i o hidrokoloidu ($p = 0,00042$, $p = 0,00099$, $p = 0,00012$) i ovisno o koncentraciji ($p = 0,02611$, $p = 0,00025$, $p = 0,00038$), u kojoj je hidrokoloid dodan. Sve dimenzije su bile veće kod oblika s 2 % hidrokoloida u odnosu na 1 %, te su oblici s mikrokristalnom celulozom imali značajno veće dimenzije u odnosu na oblike sa ksantanom, a trendovi su bili jednaki onima za promjer poslije pečenja na slikama 21d i 21e.

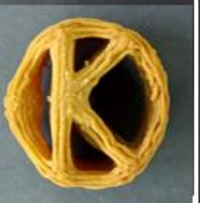
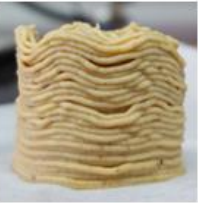
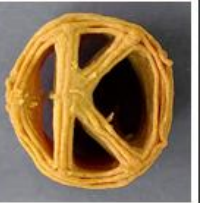
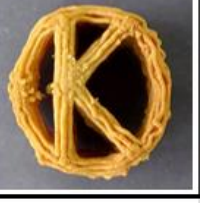
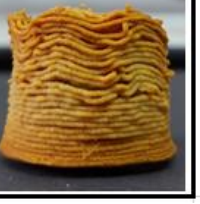
Tablica 8. Dimenzije oblika s dodatkom ksantana i mikrokristalne celuloze u koncentraciji od 1 % i 2 %, i predtretmanom ultrazvukom (15 min, 30 °C), prije i poslije pečenja

Hidrokoloid	Dimenzije prije pečenja				Dimenzije poslije pečenja			
	Promjer (cm)	Visina slova K (cm)	Površina baze (cm ²)	Opseg oblika (cm)	Promjer (cm)	Visina slova K (cm)	Površina baze (cm ²)	Opseg oblika (cm)
Ksantan 2 %	2,52 ± 0,05	2,47 ± 0,03	5,59 ± 0,16	7,93 ± 0,15	2,07 ± 0,05	2,15 ± 0,08	4,31 ± 0,15	6,50 ± 0,15
Mikrokristalna celuloza 2 %	2,53 ± 0,01	2,48 ± 0,05	5,57 ± 0,17	7,94 ± 0,03	2,19 ± 0,01	2,33 ± 0,04	4,62 ± 0,09	6,88 ± 0,05



Slika 21. Utjecaj vrste (ksantan i mikrokristalna celuloza) i količine hidrokoloida (1 i 2 %) na: promjer prije pečenja (a); površinu prije pečenja (b – c); promjer poslije pečenja (d – e)

Tablica 9. Pregled tiskanih sirovih i pečenih *snack* - ova u koje su dodani hidrokoloidi ksantan i mikrokristalna celuloza u koncentraciji od 1 % i 2 %. Tijesto je tretirano ultrazvukom (15 min, 30 °C), a oblici su fotografirani tlocrtno i bokocrtno.

HIDROKOLOID	PRIJE PEČENJA		POSLIJE PEČENJA	
	GORE	BOČNO	GORE	BOČNO
Ksantan 1 %				
Ksantan 2 %				
Mikrokristalna celuloza 1 %				
Mikrokristalna celuloza 2 %				

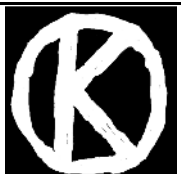
Prema rezultatima prikazanim u tablici 9 vizualno se može procijeniti da kod oblika sa ksantanom nema razlike u uspješnosti tiska kada se poveća koncentracija hidrokoloida. Međutim, kod mikrokristalne celuloze vidljivo je poboljšanje kod oblika s 2 % hidrokoloida, najviše s bočne strane jer se slojevi ne urušavaju do veće visine i linije nisu toliko vijugave.

4.3.4. Ponovljivost tiska

Prema postocima koji prikazuju prosječnu ponovljivost tiska za pojedine smjese, pokazalo se da su oblici s 1 % i 2 % ksantana te oblik s 2 % mikrokristalne celuloze imali vrlo dobru ponovljivost s oko 98,5 % (tablica 10). Međutim, oblici s 1 % mikrokristalne celuloze pokazali su dosta nisku ponovljivost u odnosu na ostale s oko 93 %. Kod tijesta sa ksantanom se nije pokazalo da povećanje koncentracije hidrokoloida utječe na poboljšanje ponovljivosti tiska, dok

kod tijesta s mikrokristalnom celulozom to jest slučaj. Može se zaključiti da ovisno o hidrokoloidu promjena koncentracije utječe na razinu ponovljivosti tiska.

Tablica 10. Prikaz fotografija tiskanih oblika pomoću bijelih piksela. Postoji ispod slika prikazuju u kojoj mjeri je svaki od oblika sličan posljednjem u nizu koji je određen kao najbolji.

Ksantan 1 %	Ksantan 2 %	Mikrokristalna celuloza 1 %	Mikrokristalna celuloza 2 %
 98,29 %	 95,59 %	 90,56 %	 99,55 %
 98,69 %	 99,75 %	 91,04 %	 99,86 %
 99,98 %	 97,57 %	 93,03 %	 94,73 %
 100 %	 100 %	 100 %	 100 %
98,52 ± 1,59 % a	98,23 ± 1,79 % a	93,66 ± 3,78 % a	98,54 ± 2,20 % a

* Prikazana su četiri oblika od ukupno pet tiskanih jer je oblik koji je najviše odstupao u odnosu na ostale izuzet iz analize.

4.3.5. Gubitak vode tijekom pečenja

Prema dobivenim rezultatima nije bilo značajne razlike u masi između oblika prije pečenja ovisno o dodanoj koncentraciji hidrokoloida, a vrijednosti mase tiskanih oblika kretale su se oko 9,3 g. Također, nije bilo značajne razlike u gubitku vlage tijekom pečenja kada se povećala koncentracija hidrokoloida za 1 %, iako se prema dva testirana hidrokoloida vidi trend smanjenja gubitka vlage s povećanjem koncentracije hidrokoloida (tablica 11). Reaz i sur. (2023) su u svojem istraživanju došli do zaključka da dodatak hidrokoloida povećava sposobnost zadržavanja vode u pekarskim proizvodima što za posljedicu ima poboljšanje teksture i veću prihvatljivost gotovih proizvoda. Koristili su hidrokoloid karboksimetil celulozu kao dodatak u smjesi za proizvodnju keksa te se pokazalo da se s povećanjem koncentracije hidrokoloida povećava i količina vlage u keksima.

Tablica 11. Utjecaj različite koncentracije hidrokoloida na gubitak vode tijekom pečenja

Hidrokoloid	Masa prije pečenja (g)	% zadržane mase nakon pečenja
Ksantan 1 %	9,27 ± 0,18 a	61,26 ± 0,69 bc
Ksantan 2 %	9,34 ± 0,15 a	61,75 ± 0,80 c
Mikrokristalna celuloza 1 %	9,42 ± 0,15 a	59,02 ± 0,36 a
Mikrokristalna celuloza 2 %	9,42 ± 0,05 a	59,43 ± 0,34 ab

Kod ksantana je gubitak vode tijekom pečenja bio manji, a kod mikrokristalne celuloze isparilo je za oko 2 % više vode. Kontrola je pokazala srednji gubitak vlage koji je bio negdje između dva testirana hidrokoloida ($60,17 \pm 0,40$ %). Međutim, nije bilo značajne razlike između oblika koji je sadržavao isti hidrokoloid, ali različitu koncentraciju, iz čega proizlazi da je gubitak vode više povezan s vrstom dodanog hidrokoloida, nego s koncentracijom u kojoj se dodaje.

5. ZAKLJUČCI

1. Dodatkom bilo kojeg od ispitanih hidrokoloida u smjesu za 3D tiskanje mijenjaju se reološka svojstva na način da se povećavaju vrijednosti G' , G'' , faktor gubitka i kompleksna viskoznost. Ultrazvučni predtretman te povećanje koncentracije hidrokoloida, također utječu na povećanje navedenih reoloških parametara. Najbolji oporavak tijesta u testu tiksotropije zabilježen je kod tijesta s mikrokristalnom celulozom.
2. Ultrazvučni predtretman kao ni povećanje koncentracije hidrokoloida nisu statistički značajno utjecali na povećanje preciznosti tiska. Ipak, najveća preciznost postignuta je dodatkom ksantana koncentracije 2 % i uz predtretman tijesta ultrazvukom te je taj oblik i prema vizualnoj procjeni ocijenjen kao najkvalitetniji.
3. Oblik s dodatkom ksantana, u usporedbi s drugim hidrokoloidima, postigao je najveću preciznost glede dimenzija. *Snack* u koji je dodana mikrokristalna celuloza najmanje se deformirao tijekom pečenja. Ako se primijeni predtretman ultrazvukom, dimenzije prije i poslije pečenja su više deformirane u odnosu kada nije primijenjen predtretman ultrazvukom. Povećanjem koncentracije hidrokoloida dolazi do veće deformacije oblika prilikom termičke obrade.
4. Od ispitivanih hidrokoloida najvišu ponovljivost tiska pokazali su oblici sa ksantanom. Nije zabilježeno značajno poboljšanje ponovljivosti primjenom ultrazvučnog predtretmana niti povećanjem koncentracije hidrokoloida.
5. Dodatak hidrokoloida značajno je utjecao na smanjenje gubitka vode tijekom termičke obrade. Također, ultrazvučni predtretman značajno je utjecao na povećanje gubitka vode tijekom pečenja, a povećanje koncentracije hidrokoloida nije imalo statistički značajnog utjecaja na gubitak vode.

6. LITERATURA

- Agarwal D, Wallace A, Kim EHJ, Wadamori Y, Feng L, Hedderley D, i sur. (2022) Rheological, structural and textural characteristics of 3D-printed and conventionally-produced gluten-free snack made with chickpea and lupin flour. *Future Foods* 5, 100134. <https://doi.org/10.1016/j.fufo.2022.100134>
- Ahmed J (2021) Effect of pressure, concentration and temperature on the oscillatory rheology of guar gum dispersions: Response surface methodology approach. *Food Hydrocolloid* 113, 106554. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106554>
- Baiano A (2020) 3D printed foods: A comprehensive review on technologies, nutritional value, safety, consumer attitude, regulatory framework, and economic and sustainability issues. *Food Rev Int* 38 (2), 986-1016. <https://doi.org/10.1080/87559129.2020.1762091>
- Boland M, Alam F, Bronlund J (2019) Modern technologies for personalized nutrition. U: Galanakis CM (ured.) Trends in personalized nutrition, Elsevier Inc., London/San Diego/Cambridge/Oxford, str. 195 – 222.
- Broeke J, Pérez JMM, Pascau J (2015) Image processing with ImageJ, 2. izd., Packt Publishing Ltd.
- Chemat F, Huma Z, Khan MK (2011) Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. *Ultrason Sonochem* 18 (4), 813-835. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.11.023>
- Chen Y, Zhang M, Sun Y, Phuhongsung P (2022) Improving 3D/4D printing characteristics of natural food gels by novel additives: A review. *Food Hydrocolloid* 123, 107160. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107160>
- Chevallier S, Colonna P, Della Valle G, Lourdin D (2000) Contribution of Major Ingredients during Baking of Biscuit Dough Systems. *J Cereal Sci* 31 (3), 241-252. <https://doi.org/10.1006/jcrs.2000.0308>
- Chugh B, Singh G, Kumbhar BK (2015) Studies on the optimization and stability of low-fat biscuit using carbohydrate-based fat replacers. *Int J Food Prop* 18, 1446-1459. <https://doi.org/10.1080/10942912.2013.833218>
- Costakis WJ, Rueschhoff LM, Diaz-Cano AI, Youngblood JP, Trice RW (2016) Additive

manufacturing of boron carbide via continuous filamentdirect ink writing of aqueous ceramic suspensions. *J Eur Ceram Soc* **36** (14), 3249-3256.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.002>

Culetu A, Duta DE, Papageorgiou M, Varzakas T (2021) The role of hydrocolloids in gluten-free bread and pasta; rheology, characteristics, staling and glycemic indeks. *Foods* **10**, 3121.
<https://doi.org/10.3390/foods10123121>

Čukelj Mustač N, Pastor K, Kojić J, Voučko B, Ćurić D, Rocha JM, i sur. (2023) Quality assessment of 3D-printed cereal-based products. *LWT – Food Sci Technol* **184**, 115065.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.115065>

Dankar I, Haddarah A, Omar FEL, Sepulcre F, Pujolà M (2018) 3D printing technology: The new era for food customization and elaboration. *Trends Food Sci Tech* **75**, 231-242.
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.03.018>

Dartois A, Singh J, Kaur L, Singh H (2010) Influence of guar gum on the in vitro starch digestibility – rheological and microstructural characteristics. *Food Biophys* **5**, 149-160.
<https://doi.org/10.1007/s11483-010-9155-2>

Derossi A, Caporizzi R, Ricci I, Severini C (2019) Critical variables in 3D food printing. U: Godoi FC, Bhandari BR, Prakash S, Zhang M (ured.) *Fundamentals of 3D food printing and applications*, Elsevier Science Ltd., San Diego, str. 41–91.

Dick A, Dong X, Bhandari B, Prakash S (2021) The role of hydrocolloids on the 3D printability of meat products. *Food Hydrocolloid* **119**, 106879.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106879>

FAO (2023) FAO Term Postal. FAO – Food and Agriculture Organization,
<https://www.fao.org/faoterm/viewentry/en/?entryId=170967>. Pristupljeno 7. kolovoza 2023.

FAO/WHO (2021) Codex Alimentarius – International Food Standard: General Standars for Food Additives: Codex Stan 192-1995. FAO/WHO – Food and Agriculture Organization i World Health Organization.

Gandini A, Gededzha MP, Maayer TD, Barrow P, Mayne E (2021) Diagnosing coeliac disease: A literature review. *Hum Immunol* **82** (12), 930-936.
<https://doi.org/10.1016/j.humimm.2021.07.015>

- Godoi FC, Prakash S, Bhandari BR (2016) 3d printing technologies applied for food design: Status and prospects. *J Food Eng* **179**, 44-54. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.01.025>
- Gong J, Shitara M, Serizawa R, Makino M, Kabir MH, Furukawa H (2014) 3D printing of meso-decorated gels and foods. *Mater Sci Forum* **783-786**, 1250-1254. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.783-786.1250>
- Guénard – Lampron V, Masson M, Leichtnam O, Blumenthal D (2021) Impact of 3D printing and post-processing parameters on shape, texture and microstructure of carrot appetizer cake. *Innov Food Sci Emerg* **72**, 102738. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2021.102738>
- Habuš M, Golubić P, Vukušić Pavičić T, Čukelj Mustač N, Voučko B, Herceg Z, i sur. (2021) Influence of flour type, dough acidity, printing temperature and bran pre-processing on browning and 3D printing performance of snacks. *Food Bioprocess Tech* **14**, 2365-2379. <https://doi.org/10.1007/s11947-021-02732-w>
- Huang MS, Zhang M, Guo CF (2020) 3D printability of brown rice gel modified by some food Hydrocolloids. *J Food Process Preserv* **44** (7), 14502. <https://doi.org/10.1111/jfpp.14502>
- Huang SH, Liu P, Mokasdar A, Hou L (2013) Additive manufacturing and its societal impact: a literature review. *Int J Adv Manuf Technol* **67**, 1191- 1203. <https://doi.org/10.1007/s00170-012-4558-5>
- Indurkar A, Bangde P, Gore M, Reddy P, Jain R, Dandekar P (2020) Optimization of guar gum-gelatin bioink for 3D printing of mammalian cells. *Bioprinting* **20**, e00101. <https://doi.org/10.1016/j.bprint.2020.e00101>
- Kewuyemi YO, Kesa H, Adebo OA (2021) Trends in functional food development with three-dimensional (3D) food printing technology: prospects for value-added traditionally processed food products. *Crit Rev Food Sci Nutr* **62** (28), 7866-7904. <https://doi.org/10.1080/10408398.2021.1920569>
- Kim HW, Bae HJ, Park HJ (2017) Classification of the printability of selected food for 3D printing: Development of an assessment method using hydrocolloids as reference material. *J Food Eng* **215**, 23-32. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.07.017>
- Kim HW, Lee IJ, Park SM, Lee JH, Nguyen MH, Park HJ (2019) Effect of hydrocolloid addition on dimensional stability in post-processing of 3D printable cookie dough. *LWT – Food Sci Technol* **101**, 69-75. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.11.019>

Krawczyk G, Venables A, Tuason D (2009) Microcrystalline cellulose. U: Phillips GO, Williams PA (ured.) Handbook of Hydrocolloids, 2. izd., Woodhead Publishing Ltd., Oxford/Cambridge/New Delhi, str. 740 – 759.

Lazaridou A, Duta D, Papageorgiou M, Belc N, Biliaderis CG (2007) Effects of hydrocolloids on dough rheology and bread quality parameters in gluten-free formulations. *J Food Eng* **79** (3), 1033-1047. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.03.032>

Letras P, Oliveira S, Varela J, Nunes MC, Raymundo A (2022) 3D printed gluten-free cereal snack with incorporation of *Spirulina (Arthrospira platensis)* and/or *Chlorella vulgaris*. *Algal Res* **68**, 102863. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2022.102863>

Li JM, Nie SP (2016) The functional and nutritional aspects of hydrocolloids in foods. *Food Hydrocolloid* **53**, 46-61. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.01.035>

Lipton JJ, Cutler M, Nigl F, Cohen D, Lipson H (2015) Additive manufacturing for the food industry. *Trends Food Sci Tech* **43** (1), 114-123. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.02.004>

Liu Y, Liang X, Saeed A, Lan W, Qin W (2019a) Properties of 3D printed dough and optimization of printing parameters. *Innov Food Sci Emerg* **54**, 9-18. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2019.03.008>

Liu Y, Tang T, Duan S, Qin Z, Li C, Zhang Z, i sur. (2020a) Effects of sodium alginate and rice variety on the physicochemical characteristics and 3D printing feasibility of rice paste. *LWT – Food Sci Technol* **127**, 109360. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109360>

Liu Y, Tang T, Duan S, Qin Z, Zhao H, Wang M (2020b) Applicability of rice doughs as promising food materials in extrusion-based 3D printing. *Food Bioprocess Tech* **13**, 548-563. <https://doi.org/10.1007/s11947-020-02415-y>

Liu Y, Yi S, Ye T, Leng Y, Hossen MA, Sameen DE, i sur. (2021) Effects of ultrasonic treatment and homogenization on physicochemical properties of okara dietary fibers for 3D printing cookies. *Ultrason Sonochem* **77**, 105693. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105693>

Liu Z, Bhandari B, Prakash S, Mantihal S, Zhang M (2019b) Linking rheology and printability of a multicomponent gel system of carrageenan – xanthan – starch in extrusion based additive manufacturing. *Food Hydrocolloid* **87**, 413-424. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.08.026>

Liu Z, Zhang M, Bhandari B, Wang Y (2017) 3D printing: Printing precision and application in

food sector. *Trends Food Sci Tech* **69**, 83-94. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.08.018>

Liu Z, Zhang M, Bhandari B, Yang C (2018) Impact of rheological properties of mashed potatoes on 3D printing. *J Food Eng* **220**, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.04.017>

Maldonado – Rosas R, Tejada – Ortigoza V, Cuan – Urquizo E, Mendoza – Cachú D, Morales – de la Peña M, Alvarado – Orozco JM, i sur. (2022) Evaluation of rheology and printability of 3D printing nutritious food with complex formulations. *Additive Manufacturing* **58**, 103030. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103030>

Mallakpour S, Azadi E, Hussain CM (2021) State-of-the-art of 3D printing technology of alginate-based hydrogels – An emerging technique for industrial applications. *Adv Colloid Interfac* **293**, 102436. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102436>

Manzoor M, Ahmad M, Bandral JD, Gani A, Singh J, Shams R (2020) Functional, nutraceutical and novel applications for delivery of bioactive compounds. *Int J Biol Macromol* **165**, 554-567. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.182>

Martin A, Schmidt V, Osen R, Bez J, Ortner E, Mittermaier S (2020) Texture, sensory properties and functionality of extruded snacks from pulses and pseudocereal proteins. *J Sci Food Agric* **102** (12), 5011-5021. <https://doi.org/10.1002/jsfa.11041>

Matas A, Igual M, García – Segovia P, Martínez – Monzó (2022) Application of 3D printing in the design of functional gluten-free dough. *Foods* **11**, 1555. <https://doi.org/10.3390/foods11111555>

Mattes R, Tan SY (2013) Snacking and Energy Balance in Humans. U: Coulston AM, Boushey CJ, Ferruzzi MG (ured.) Nutrition in the Prevention and Treatment of Disease, 3. izd., Academic Press, str. 501 – 515.

Morsy Ziena H, Morsy Ziena AH (2022) Nutritious novel snacks from some of cereals, legumes and skimmed milk powder. *Applied Food Research* **2**, 100092. <https://doi.org/10.1016/j.afres.2022.100092>

Oloruntoba D, Ampofo J, Ngadi M (2022) Effect of ultrasound pretreated hydrocolloid batters on quality attributes of fried chicken nuggets during post-fry holding. *Ultrason Sonochem* **91**. 106237. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.106237>

Pant A, Lee AY, Karyappa R, Lee CP, An J, Hashimoto M, i sur. (2021) 3D food printing of

fresh vegetables using food hydrocolloids for dysphagic patients. *Food Hydrocolloid* **114**, 106546. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106546>

Pereira T, Barroso S, Gil MM (2021) Food texture design by 3D printing: A review. *Foods* **10**, 320. <https://doi.org/10.3390/foods10020320>

Pérez B, Nykvist H, Brøgger AF, Barmar Larsen M, Fiilsøe Falkeborg M (2019) Impact of macronutrients printability and 3D-printer parameters on 3D-food printing: A review. *Food Chem* **287**, 249-257. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.02.090>

Phan UTX (2019) Meal and snack: Two different contexts for foods and drinks. U: Meiselman HL (ured.) Context: The effects of environment on product design and evaluation. Woodhead Publishing Ltd., str. 169 – 189.

Pulatsu E, S JW, Lin J, Lin M (2020) Factors affecting 3D printing and post-processing capacity of cookie dough. *Innov Food Sci Emerg* **61**, 102316. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102316>

Radoš K, Benković M, Čukelj Mustač N, Habuš M, Voučko B, Vukušić Pavičić T, i sur. (2023) Powder properties, rheology and 3D printing quality of gluten-free blends. *J Food Eng* **338**, 111251. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2022.111251>

Radoš K, Čukelj Mustač N, Varga K, Drakula S, Voučko B, Ćurić D, i sur. (2022) Development of high-fibre and low-FODMAP crackers. *Foods* **11** (17), 2577. <https://doi.org/10.3390/foods11172577>

Reaz AH, Abedin MJ, Abdullah ATM, Satter MA, Farzana T (2023) Physicochemical and structural impact of CMC-hydrocolloids on the development of gluten-free foxtail millet biscuits. *Heliyon* **9** (6), e17176. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17176>

Rizwan Amjid M, Shehzad A, Hussain S, Shabbir MA, Khan MR, Shoaib M (2013) A comprehensive review on wheat flour dough rheology. *Pak J Food Sci* **23** (2), 105-123.

Rodge AB, Sonkamble SM, Salve RV, Hashmi SI (2012) Effect of Hydrocolloid (guar gum) Incorporation on the Quality Characteristics of Bread. *J Food Process Technol* **3** (2), 1000136. <https://doi.org/10.4172/2157-7110.1000136>

Rysenaer VBJ, Ahmadzadeh S, Bockstaele FV, Ubeyitogullari A (2023) An extrusion-based 3D food printing approach for generating alginate-pectin particles. *Curr Res Food Sci* **6**, 100404. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2022.11.023>

- Severini C, Azzollini D, Albenzio M, Derossi A (2018) On printability, quality and nutritional properties of 3D printed cereal based snacks enriched with edible insects. *Food Res Int* **106**, 666-676. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.01.034>
- Sharma G, Sharma S, Kumar A, Al – Muhtaseb AH, Naushad M, Ghfar AA, i sur. (2018) Guar gum and its composites as potential materials for diverse applications: A review. *Carbohydr Polym* **199** (1), 534-545. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.053>
- Souiy Z, Zakhama N, Cheraief I, Hammami M (2022) Nutritional, physical, microbial, and sensory characteristics of gluten-and sugar-free cereal bar enriched with spirulina and flavored with neroli essential oil. *LWT – Food Sci Technol* **169**, 113955. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113955>
- Tejada – Ortigoza V, Cuan – Urquizo E (2022) Towards the development of 3D-printed food: A rheological and mechanical approach. *Foods* **11**, 1191. <https://doi.org/10.3390/foods11091191>
- Theagarajan R, Moses JA, Anandharamakrishnan C (2020) 3D extrusion printability of rice starch and optimization of process variables. *Food Bioprocess Tech* **13**, 1048-1062. <https://doi.org/10.1007/s11947-020-02453-6>
- Turabi E, Sumnu G, Sahin S (2008) Rheological properties and quality of rice cakes formulated with different gums and an emulsifier blend. *Food Hydrocolloid* **22** (2), 305-312. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.11.016>
- Ulasevich SA, Gusinskaia TA, Semina AD, Gerasimov AA, Kovtunov EA, Iakovchenko NV, i sur. (2020) Ultrasound-assisted fabrication of gluten-free dough for automatic producing dumplings. *Ultrason Sonochem* **68**, 105198. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105198>
- Varghese C, Wolodko J, Chen L, Doschak M, Srivastav PP, Roopesh MS (2020) Influence of selected product and process parameters on microstructure, rheological, and textural properties of 3D printed cookies. *Foods* **9** (7), 907. <https://doi.org/10.3390/foods9070907>
- Vieira MV, Oliveira SM, Amado IR, Fasolin LH, Vicente AA, Pastrana LM, i sur. (2020) 3D printed functional cookies fortified with *Arthrospira platensis*: Evaluation of its antioxidant potential and physical-chemical characterization. *Food Hydrocolloid* **107**, 105893. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105893>
- Vukušić Pavičić T, Grgić T, Ivanov M, Novotni D, Herceg Z (2021) Influence of flour and fat

type on dough rheology and technological characteristics of 3D-printed cookies. *Foods* **10**, 193. <https://doi.org/10.3390/foods10010193>

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* **49**, 202-210. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2018.01.001>

Yaver E, Bilgiçli N (2021) Ultrasound-treated lupin (*Lupinus albus* L.) flour: Protein- and fiber-rich ingredient to improve physical and textural quality of bread with a reduced glycemic indeks. *LWT – Food Sci Technol* **148**, 111767. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111767>

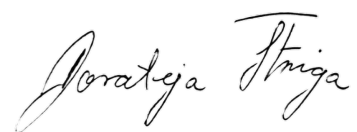
Yılmaz MT, Kutlu G, Tulukcu E, Toker OS, Sagdic O, Karaman S (2016) Rheological characteristics of *Salvia sclarea* seed gum solutions at different hydration temperature levels: Application of three interval thixotropy test (3ITT). *LWT – Food Sci Technol* **71**, 391-399. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2016.03.043>

Zhang N, Zhou Q, Fan D, Xiao J, Zhao Y, Cheng KW, i sur. (2021) Novel roles of hydrocolloids in foods: Inhibition of toxic maillard reaction products formation and attenuation of their harmful effects. *Trends Food Sci Tech* **111**, 706-715. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.03.020>

Zheng Z, Zhang M, Liu Z (2021) Investigation on evaluating the printable height and dimensional stability of food extrusion-based 3D printed foods. *J Food Eng* **306**, 110636. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2021.110636>

IZJAVA O IZVORNOSTI

Ja (DOROTEJA ŠTRIGA) 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.

A handwritten signature in black ink, reading "Doroteja Štriga". The signature is written in a cursive style with a horizontal line underneath it.

Vlastoručni potpis