Planiranje i optimiranje eksperimenta 3D printanja alginatnog gela s ekstraktom lista masline

Baruškin, Marko

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:289828

Rights / Prava: Attribution-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

prehrambeno biotehnološki fakultet

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2020. Marko Baruškin

1245/PI

PLANIRANJE I OPTIMIRANJE EKSPERIMENTA 3D PRINTANJA ALGINATNOG GELA S EKSTRAKTOM LISTA MASLINE

Rad je izrađen u Laboratoriju za održivi razvoj na Zavodu za opće programe Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Anet Režek Jambrak uz pomoć Marinele Nutrizio, mag. nutr.

Ovaj diplomski rad izrađen je u sklopu projekta *„Ekstrakcije bioaktivnih spojeva iz mediteranskog bilja sa „zelenim otapalima“ primjenom visokonaponskog pražnjenja* - financiranog sredstvima Hrvatske zaklade za znanost *(IP-2016-06-1913).*

Najljepše se zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Anet Režek Jambrak na savjetima, pomoći i prenesenom znanju prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Veliko hvala asistentici Marineli Nutrizio, mag. nutr. na strpljenju i velikoj pomoći pri izradi praktičnog dijela diplomskog rada.

Zahvaljujem se i doc. dr. sc. Svenu Karloviću na pomoći i savjetima.

Hvala prijateljima i kolegama koje su studiranje učinili zbavnijim, lakšim i posebnim.

Najveće zahvale dugujem svojim roditeljima i sestri na razumijevanju, strpljenju i podršci tijekom cijelog školovanja, bez vas sve ovo ne bi bilo moguće.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Zavod za opće programe
Laboratorij za održivi razvoj

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

PLANIRANJE I OPTIMIRANJE EKSPERIMENTA 3D PRINTANJA ALGINATNOG GELA S EKSTRAKTOM LISTA MASLINE

Marko Baruškin, 1245/PI

Sažetak: 3D printanje kao jedan od glavnih stupova Industrije 4.0 predstavlja održivu tehniku kojom je moguće proizvesti proizvode prilagođenog i personaliziranog oblika i sastava. Cilj ovog rada bio je optimirati parametre 3D printanja alginatnog gela s ekstraktom lista masline. Dizajn eksperimenta proveden je u programu STATGRAPHICS Centurion, a rezultati su analizirani i optimirani putem metode *Response surface methodology* – RSM. Ispitivan je utjecaj različitih parametara 3D printanja (koncentracija alginata, promjer nastavka, brzina printanja i brzina ekstruzije) na vrijeme printanja, potrošnju energije, ugljični otisak te teksturalna svojstva (elastičnost, tvrdoća, rad i Youngov modul). Dobiveni su optimalni uvjeti 3D printanja za 3D printane gelove s najpovoljnijim svojstvima, koncentracija alginata od 3 %, promjer nastavka 1,6 mm (za vrijeme printanja, potrošnju energije, ugljični otisak, tvrdoću i elastičnost) odnosno 1,2 mm (za rad i Youngov modul), brzina printanja 150, odnosno 50 za teksturalna svojstva te brzina ekstruzije 95, odnosno 50 za teksturalna svojstva. Utvrđen je značajan statistički utjecaj brzine ekstruzije na sve ispitane parametre, dok brzina printanja i promjer nastavka pokazuju značajan statistički utjecaj na vrijeme printanja, potrošnju energije i ugljični otisak.

Ključne riječi: 3D printanje, ekstrakt lista masline, alginat, industrija 4.0, održivost

Rad sadrži: 62 stranice, 28 slika, 19 tablica, 61 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

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

Mentor: *prof. dr. sc. Anet Režek Jambrak*

Pomoć pri izradi: *Marinela Nutrizio, mag. nutr.*

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:
1. Doc.dr.sc. *Sven Karlović*
2. Prof.dr.sc. *Anet Režek Jambrak*
3. Prof.dr.sc. *Jasenka Gajdoš Kljusurić*
4. Doc.dr.sc. *Mia Kurek* (zamjena)

Datum obrane: 23. rujna 2020.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Department of General Programmes
Laboratory for sustainable development

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Food Technology

PLANNING AND OPTIMIZATION OF 3D PRINTING PROCEDURE OF ALGINATE GEL ENRICHED WITH OLIVE LEAF EXTRACT

Marko Baruškin, 1245/PI

Abstract: 3D printing as one of the pillars of the Industry 4.0 represents a sustainable technique that enables the production of modified and personalized products. The aim of this research was to optimize the 3D printing parameters of alginate gel with olive leaf extract. The design of the experiment was executed in the program STATGRAPHICS Centurion and the results were analyzed and optimized using the response surface methodology – RSM. The influence of different 3D printing parameters (alginate concentration, nozzle diameter, printing speed and extrusion speed) on the printing time, energy consumption, carbon footprint and texture properties (elasticity, hardness, work and Young's modulus) was examined. Optimal 3D printing requirements were obtained for 3D printed gels with the most favorable properties, alginate concentration of 3 %, nozzle diameter 1.6 mm (for printing time, energy consumption, carbon footprint, hardness and elasticity) and 1.2 mm (for work and Young's modulus), printing speed of 150 and 50 for texture properties then extrusion speed of 95 and 50 for texture properties. A significant statistical influence was determined between the extrusion speed and all of the examined parameters. Printing speed and nozzle diameter showed a significant statistical influence on the printing time, energy consumption and carbon footprint.

Keywords: 3D printing, olive leaf extract, alginate, Industry 4.0, sustainability

Thesis contains: 62 pages, 28 figures, 19 tables, 61 references

Original in: Croatian

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

Mentor: *Anet Režek Jambrak, PhD, Full Professor*

Technical support and assistance: *Marinela Nutrizio, MSc*

Reviewers:
1. PhD. *Sven Karlović,* Assistant professor
2. PhD. *Anet Režek Jambrak,* Full professor
3. PhD. *Jasenka Gajdoš Kljusurić,* Full professor
4. PhD. *Mia Kurek,* Assistant professor (substitute)

Thesis defended: 23 September 2020

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 2
2.1 AGENDA 2030 2
2.1.1 Uloga Industrije 4.0 u postizanju ciljeva održivog razvoja 3
2.2 INDUSTRIJA 4.0 3
2.3 ADITIVNE TEHNIKE 4
2.3.1 3D printanje hrane 5
2.4 ODRŽIVOST ADITIVNIH TEHNIKA 6
2.5 LIST MASLINE 8
2.6 Konvencionalne i nekonvencionalne (alternativne) metode ekstrakcije 9
2.6.1 Ekstrakcija visokonaponskim električnim pražnjenjem 10
2.7 Hidrokoloidi i hidrogelovi 11
2.7.1 Alginat 13
2.8 Tekstura 15
2.9 Planiranje i optimiranje eksperimenta 3D printanja alginatnog gela s ekstraktom lista masline 16
2.9.1 Faktorijalni plan eksperimenta 17
2.9.2 Metoda odzivne površine – RSM 18
3. EKSPERIMENTALNI DIO 20
3.1 MATERIJALI 20
3.2 METODE 20
3.2.1 Dizajn eksperimenta i statistička obrada podataka 20
3.2.2 HVED ekstrakcija 21
3.2.3 Priprema otopine alginata za 3D ispis 23
3.2.4 3D printanje 23
3.2.5 Analiza teksture 24
3.2.6 Procjena utjecaja procesa na okoliš – ugljični otisak i potrošnja energije 25
4. REZULTATI I RASPRAVA 26
4.1 ANALIZA VREMENA PRINTANJA 31
4.2 ANALIZA POTROŠNJE ENERGIJE 34
4.3 ANALIZA UGLJIČNOG OTISKA 37
4.4 ANALIZA SVOJSTVA ELASTIČNOSTI 40
4.5 ANALIZA SVOJSTVA TVRDOĆE 43
4.6 ANALIZA SVOJSTVA RADA 46
4.7 ANALIZA YOUNGOVOG MODULA 49
5. ZAKLJUČCI 56
6. LITERATURA 57

1. UVOD

3D printanje predstavlja automatizirani proces izrade trodimenzionalnih objekata direktno iz računalno dizajniranih 3D modela dodavanjem materijala sloj po sloj (Gebhardt, 2011). Posljednjih godina 3D printanje hrane sve više dobiva na značaju zbog mogućnosti prilagodbe oblikom, bojom, okusom, teksturom čak i nutritivnim sastavom što dovodi do personaliziranog pristupa potrošačima. Osim u vidu personalizacije, 3D printanje omogućava i upotrebu netradicionalnih sirovina poput kukaca i nusproizvoda prehrambene industrije stvarajući nove i funkcionalne proizvode koji podupiru održivi razvoj (Sun i sur., 2015).

Kroz Agendu 2030 predstavljeni su Globalni ciljevi održivog razvoja čija je svrha potaknuti djelovanje u područjima od kritičnog značaja za čovječanstvo i planet što se postiže ravnotežom i integracijom kroz ekonomsku, društvenu i ekološku dimenziju održivog rasta (UN, 2015). Industrija 4.0 predstavlja novu razinu organizacije i kontrole nad cjelokupnim životnim ciklusom proizvoda i procesa, a elementi Industrije 4.0 predstavljaju potencijalan alat za ublažavanje problema i pružanje rješenja za poboljšanje načina života stvarajući održive proizvode i usluge (Berawi, 2019). Ulaganje u zelene i održive tehnologije dovodi do ravnoteže u sve tri dimenzije održivog rasta, a aditivne tehnike kao jedan od glavnih supova Industrije 4.0 u budućnosti bi mogle postati glave tehnike proizvodnje (Berawi, 2019; Vaidyaa i sur., 2018).

Cilj ovog rada je optimirati parametre 3D printanja alginatnog gela s ekstraktom lista masline pomoću eksperimentalnog dizajna. Kako bi se optimirao proces, istražit će se utjecaj parametara 3D printanja na teksturalna svojstva isprintanog gela. U skladu s održivom proizvodnjom ispitat će se utjecaj procesa na okoliš u vidu ugljičnog otiska i potrošnje energije s ciljem minimiziranja utjecaja procesa na okoliš.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 AGENDA 2030.

Agenda 2030. predstavlja plan djelovanja za ljude, planetu i prosperitet u svim dimenzijama u svrhu transformacije na stalan i održiv razvojni put. Agenda je usvojena 2015. godine na 69. sjednici Ujedinjenih Naroda (UN) sa 17 Globalnih ciljeva održivog razvoja (*Sustainable Development Goals*, SDG) i 169 specifičnih podciljeva. Ciljevi Agende nastavljaju se na nedovršene Milenijske razvojne ciljeve (*Millennium Development Goals*) te se integriraju i uravnotežuju kroz tri dimenzije održivog razvoja: ekonomski, društveni i okolišni. Svrha ciljeva i podciljeva je do 2030. godine potaknuti djelovanje u područjima od kritičnog značaja za čovječanstvo i planet (UN, 2015).

Ciljevi održivog razvoja Agende 2030:

1. Iskorijeniti siromaštvo u svim njegovim oblicima
2. Iskorijeniti glad i osigurati sigurnu visokonutritivnu hranu promičući održivu poljoprivredu
3. Osigurati zdrav život i promicati blagostanje za sve dobne skupine
4. Osigurati jednako kvalitetno obrazovanje i promicanje cjeloživotnog učenja
5. Postići rodnu ravnopravnost i osnažiti sve žene i djevojke
6. Svima osigurati pristup pitkoj vodi te higijenske uvjete
7. Osigurati pristup pouzdanoj, održivoj i suvremenoj energiji po pristupačnim cijenama
8. Promovirati uključiv i održiv gospodarski rast, punu zaposlenost i dostojanstven rad
9. Izgraditi prilagodljivu infrastrukturu, promovirati uključivu i održivu industrijalizaciju i poticati inovativnost
10. Smanjiti nejednakosti unutar i između zemalja
11. Učiniti gradove i naselja uključivim, sigurnim, prilagodljivim i održivim
12. Osigurati održive oblike proizvodnje i potrošnje
13. Poduzeti hitne mjere u borbi protiv klimatskih promjena i njihovih posljedica
14. Očuvati i održivo koristiti oceane, mora i morske resurse
15. Održavati, obnavljati i promovirati održivo korištenje kopnenih ekosustava, održivo upravljati šumama, suzbiti dezertifikaciju, zaustaviti degradaciju tla te spriječiti uništavanje biološke raznolikosti

16. Promovirati miroljubiva i uključiva društva za održivi razvoj, osigurati pristup pravdi i izgraditi učinkovite, odgovorne i uključive institucije na svim razinama
17. Ojačati načine provedbe i učvrstiti globalno partnerstvo za održivi razvoj (UN, 2015).

Razvoj znanosti i tehnologije te ulaganje u inovacije od presudnog su značaja za postizanje Ciljeva održivog razvoja. Ulaganje u zelene i održive tehnologije, efikasne i učinkovite procese te sigurnije materijale predstavljaju instrument za poticanje odgovarajućeg tehnološkog razvoja koji zadovoljava sve tri dimenzije održivosti; ekonomske, društvene i ekološke. Takav tehnološki razvoj zahtjeva korištenje obnovljivih izvora energije, održivu javnu infrastrukturu, povećanje proizvodnje hrane te proizvodnju ekološki prihvatljivih materijala i proizvoda radi postizanja ciljeva održivog razvoja.

Razvoj ekonomičnih i visokotehnoloških inovacija zahtjeva primjenu boljih rješenja za učinkovite proizvodne procese i usluge kako bi se zadovoljili novi zahtjevi i potrebe. Postizanje održivog gospodarskog rasta zahtjeva institucionalne promjene i promjene u poslovnim procesima te kulturalnu prilagodbu (Berawi, 2019).

2.1.1 Uloga Industrije 4.0 u postizanju ciljeva održivog razvoja

Kroz Industriju 4.0, tehnologija ima značajnu ulogu u održivom društvenom, ekonomskom i okolišnom razvoju. Oskuda i ograničenje prirodnih resursa u novom tehnološkom razvoju dovest će do snažnijih i boljih tehnoloških procesa. Elementi Industrije 4.0 predstavljaju potencijalan alat za ublažavanje problema i pružanje rješenja za poboljšanje načina života stvarajući održive proizvode i usluge. Tehnologije poput interneta stvari, umjetne inteligencije, analitike podataka, strojnog učenje i 3D printanja mogu se koristiti za stvaranje, proširenje i nadzor učinkovitosti održivog razvoja i to povezivanjem i automatskom razmjenom informacija unutar i izvan sustava. Kako tehnologija mijenja način na koji živimo, ona će i dalje imati veliki utjecaj na način kojim obnavljamo i čuvamo okoliš kroz održivost (Berawi, 2019).

2.2 INDUSTRIJA 4.0

Razvoj industrijskih proizvodnih sustava može se predstaviti kao put kroz četiri industrijske revolucije. Prva industrijska revolucija je započela 1800-te godine razvojem mehanizacije i mehaničkom proizvodnjom energije. Drugu industrijsku revoluciju karakterizira prijelaz s ručnog rada na prve proizvodne procese, a potaknuta je elektrifikacijom koja je omogućila

industrijalizaciju i masovnu proizvodnju. Treću industrijsku revoluciju karakterizira digitalizacija i uvođenje mikroelektronike i automatizacije koja olakšava fleksibilnu proizvodnju (Blunck i Werthmann, 2017).

Danas se nalazimo u razdoblju četvrte industrijske revolucije (Industrija 4.0) koja je potaknuta razvojem informacijsko-komunikacijskih tehnologija čija je osnova pametna automatizacija kibernetičko-fizičkih sustava s decentraliziranom kontrolom i naprednim povezivanjem (Rojko, 2017). Prvi puta pojam Industrija 4.0 javno se spomenuo na sajmu „*Hannover trade fair*“, Njemačka, 2011. godine, a ubrzo se ovaj pojam krenuo koristiti diljem Europe s ciljem opisivanja digitalne transformacije u proizvodnim pogonima industrije (Blunck i Werthmann, 2017). Industrija 4.0 predstavlja novu razinu organizacije i kontrole nad cjelokupnim lancem vrijednosti životnog ciklusa proizvoda prvenstveno usmjerena na sve veće individualne potrebe potrošača. Središnji njezini cilj je ispunjavanje individualnih potreba potrošača čime se direktno utječe na područja upravljanja, istraživanja i razvoja, isporuke i u konačnici ponovne upotrebe ili recikliranja proizvoda (Vaidyaa i sur., 2018).

Glavni pokretači Industrije 4.0 su internet stvari (IoT - *Internet of Things*), industrijski internet stvari (IIoT - *Industrial Internet of Things*), proizvodnja u oblaku (*Cloud based manufacturing*) i pametna proizvodnja (*smart manufacturing*) koji transformiraju klasični u potpuno digitalizirani i inteligentni proizvodni proces. Uz glavne pokretače, 9 stupova Industrije 4.0; Veliki podaci (*Big data*); Autonomni roboti (*Autonomus robots*); Simulacije (*Simulations*); Sistemska integracija (*System integration*); Industrijski internet stvari (*Industrial internet of things*); Kibernetičko-fizički sustavi (*Cyber-Physical systems*); Oblak (*Cloud*); Aditivna proizvodnja (*Additive manufacturing*) i Proširena stvarnost (*Augmented reality*) transformirat će proizvodnju u potpuno integrirani, automatizirani i optimirani tijek što dovodi do veće učinkovitosti i promjena u tradicionalnim odnosima između dobavljača, proizvođača i potrošača kako i između čovjeka i stroja (Vaidyaa i sur., 2018).

2.3 ADITIVNE TEHNIKE

Aditivne tehnike kao jedan od glavnih stupova Industrije 4.0, u budućnosti bi mogle postati glavne tehnike za proizvodnju, posebno za proizvodnju malih serija personaliziranih proizvoda kompleksnog dizajna. Zbog svoje visoke učinkovitosti i mogućnosti decentralizacije sustava proizvodnja bi trebala biti brža i jeftinija (Vaidyaa i sur., 2018).

Aditivna proizvodnja je automatizirani proces izrade trodimenzionalnih (3D) fizičkih objekata izravno iz 3D-CAD podataka dodavanjem materijala sloj-po-sloj. U literaturi se najčešće naziva 3D printanje (Gebhardt, 2011). Početci aditivne proizvodnje javljaju se 1987. godine u vidu brze izrade prototipova (*Rapid Prototyping*) koji su označavali brzu proizvodnju izvornog modela, odnosno prototipa iz kojeg će se kasnije izraditi konačan proizvod (Gibson i sur., 2015; Gebhardt, 2011). Prva komercijalna tehnika 3D printanja bila je stereolitografija, a princip na kojem se zasniva je skrućivanje tekućeg polimera pod utjecajem ultraljubičastog svjetla (Li i sur, 2020). Nakon stereolitografije, razvijeni su brojni procesi aditivne tehnologije (3D printanja) poput ekstruzije materijala (nanošenje materijala ekstruzijom sloj-po-sloj), *material jetting* (nanošenje materijala na podlogu i naknadno očvršćavanje), *binder jetting* (selektivna raspodjela vezivnog sredstva i povezivanje s praškastim materijalom), *powder bed fusion* (stapanje praškastog materijala taljenjem selektivnih regija), *direct energy deposition* (taljenje i stapanje materijala djelovanjem izvora energije – najčešće laserom) te laminacija slojeva (vezanje pojedinačnih slojeva materijala) koji svoju primjenu nalaze u brojnim granama industrije (Khanpara i Tanwar, 2020).

2.3.1 3D printanje hrane

Prvo 3D printanje primijenjeno u prehrambenom sektoru proveli su znanstvenici s Cornell Sveučilišta koristeći printer **Fab@home** koji radi na principu ekstruzije. Metodu 3D ispisa hrane karakterizira nanošenje materijala sloj po sloj pomoću 3D printera direktno iz unaprijed dizajniranih modela (Liu i sur, 2017a). Svrha primjene aditivnih tehnika (3D printanja) u prehrambenoj industriji ne oslanja se samo na koncept proizvodnje proizvoda u jednom koraku, već je usko povezana s dizajnom hrane s novim teksturalnim svojstvima te potencijalnom povećanom nutritivnom vrijednošću hrane. Taj pristup se postiže sinergijom osnovnih sastojaka hrane (ugljikohidrati, proteini, masti...) imajući u vidu njihova svojstva i mehanizme vezanja tijekom 3D ispisa. Ova tehnologija ima brojne prednosti u odnosu na konvencionalne proizvodne postupke jer omogućava dizajn i proizvodnju složenih, visoko kvalitetnih proizvoda uz manji utrošak vremena i materijala (Liu i sur., 2017b), a njezin glavni oslonac je personalizacija proizvoda određenim potrebama potrošača (Godoi i sur., 2016).

Za 3D ispis, materijali moraju posjedovati sljedeća svojstva: mogućnost ispisa, primjenjivost i naknadnu obradu. Mogućnost ispisa predstavlja rukovanje materijalom i zadržavanje strukture nakon ispisa, primjenjivost podrazumijeva sposobnost ispisa kompleksnih struktura, dok se

naknadna obrada odnosi na zadržavanje 3D oblika i nakon dodatne obrade (pr. kuhanja, prženja, pečenja). Sva ta svojstva su direktno ovisna o reološkim i fizikalno-kemijskim svojstvima samog materijala za 3D ispis (Godoi i sur., 2016). Kao materijali za 3D printanje hrane koriste se hidrokoloidi, sir, čokolada, razni pirei, tijesta, šećeri, proteini, masti itd. (Liu i sur., 2017a). Potencijal kao materijal za 3D printanje imaju i netradicionalne prehrambene sirovine poput kukaca, biljnih materijala bogatih vlaknima i nusproizvodi prehrambene industrije koji predstavljaju održivi i ekološki prihvatljivi printabilni materijal (Sun i sur., 2015).

U prehrambenoj industriji, 3D printanje hrane moguće je provesti jednom od 4 metode koje se najčešće koriste, a to su printanje na principu ekstruzije ili modeliranje taložnim srašćivanjem (*Fused Deposition Modelling*), selektivnim laserskim sinteriranjem (*Selective Laser Sintering*), primjenom vezivnog sredstva (*Binder Jetting Printing*) te tintni ispis (*Inkjet Printing*). Printanje na principu ekstruzije provodi se na način da se smjesa unosi u ekstruder te se djelovanjem sila pritiska pomoću klipa istiskuje iz mlaznica na podlogu (Liu i sur., 2017a). Fizikalno-kemijska svojstva materijala imaju važnu ulogu pri ekstrudiranju i povezivanju slojeva (Godoi i sur., 2016) i od ključne su važnosti za preciznost i točnost ispisa te konačan izgled proizvoda (Liu i sur., 2017a).

2.4 ODRŽIVOST ADITIVNIH TEHNIKA

Održiva proizvodnja predstavlja sustav proizvodnje koji objedinjuje dugoročnu brigu za okoliš, zdravlje i sigurnost radnika, zajednice te cjelokupan ekonomski život. Sam koncept održivosti je podijeljen u tri dimenzije: okolišna, ekonomska i društvena održivost, a aspekti održive proizvodnje se također svrstavaju unutar te tri dimenzije (Winroth i sur., 2016). Okolišni utjecaj moguće je sagledati kroz tri glavna aspekta: potrošnja resursa, gospodarenje otpadom i kontrola zagađenja. Aditivne tehnike predstavljaju proizvodnju s visokim stupnjem iskorištenja materijala do čak 97 % u odnosu na konvencionalne metode proizvodnje (pr. subtraktivne metode) koje proizvode velike količine otpada. Potrošnja električne energije za pokretanje opreme i materijala za 3D ispis predstavljaju glavninu potrošnje resursa, a usporedno sa konvencionalnim metodama proizvodnje, nastaje manje toksičnih produkata s obzirom na to da se uglavnom upotrebljavaju netoksični materijali (Peng i sur., 2018).

Jedna od glavnih metoda procjene okolišne održivosti je procjena životnog ciklusa - LCA (*Life-Cycle Assessment*). LCA je međunarodno prihvaćena metoda za ocjenu utjecaja procesa,

proizvoda i aktivnosti na okoliš. Ona identificira i kvantificira materiju, energiju i emisije koje se ispuštaju u okoliš, određuje njihov utjecaj i procjenjuje te provodi strategije poboljšanja utjecaja na okoliš (Colorado i sur., 2020; Peng i sur., 2018). Kod LCA analize, potrebno je u obzir uzeti sve sirovine, pomoćne usluge i otpad nastao tijekom procesa proizvodnje u cilju utvrđivanja pokazatelja koji ocjenjuju ključne aspekte zaštite okoliša. Ti aspekti omogućavaju organizacijama da identificiraju žarišta gdje treba usredotočiti napore u svrhu poboljšanja ekološke učinkovitosti, bilo u odabiru sirovina, u procesu ili proizvedenom otpadu (Colorado i sur., 2020). Aditivne tehnike smatraju se „čistom" proizvodnjom (*„clean" processes*) jer troše manje materijala u odnosu na konvencionalne metode te srazmjerno tome i manjoj potrošnji energije čime aditivne tehnike imaju i manji ugljični otisak (*Carbon Footprint*, CF) (Le Bourhis i sur., 2013). Ugljični otisak definira se kao mjera ukupne količine emisije ugljičnog dioksida (CO_2) koja je izravno ili neizravno uzrokovana nekom aktivnošću ili se akumulira u životnim fazama proizvoda (Li i sur., 2017b). Kao kvantitativan izraz emisije stakleničkih plinova, ugljični otisak pomaže u upravljanju emisijama i procjenama mjera njihova ublažavanja u svrhu okolišne učinkovitosti (Pandey i sur., 2011).

Društvenim utjecajem smatra se nešto što se doživljava u kognitivnom ili fizičkom smislu, na razini pojedinca, društvene grupe, radnog mjesta te općenito zajednice tj. društva (Matos i Jacinto, 2018). Upravo aditivne tehnike mogu revolucionalizirati postojeću proizvodnu industriju i pružiti mnoge dobrobiti za cijelo društvo (Huang, 2013). Društveni utjecaj se očituje prvenstveno u razvoju zdravstven skrbi prilagođene potrebama pojedinca, od kirurških implantanata (Huang, 2013) pa sve do personaliziranih lijekova (Lind i sur., 2016) i 3D printanja hrane za određene skupine pojedinaca (Kodama i sur., 2017).

S ekonomske strane, aditivna proizvodnja predstavlja izazov za postojeće poslovne modele i tržišne strukture (Jiang i sur., 2017). Glavne prednosti aditivnih tehnika su upravo fleksibilnost proizvodnje te proizvodnja u jednom koraku čime se značajno utječe na individualizaciju, kapitalne i granične troškove proizvodnje, a decentralizacija proizvodnje značajno smanjuje logističke troškove u lancu opskrbe (Waller i sur., 2015). U posljednjih 25 godina globalno tržište aditivnih tehnika poraslo je s 295 milijuna dolara na 5,1 milijardu dolara, a do 2026. očekuje se rast do čak 23,33 milijarde dolara (Cruz Sanchez i sur., 2020; Peng i sur., 2018). Iz podataka globalnog rasta i brojnih tehnoloških i društvenih prednosti i prilika aditivnih tehnika, očekuje se kako će one u budućnosti postati ključne tehnike proizvodnje u održivom društvu (Huang, 2013).

2.5 LIST MASLINE

Maslina (*Olea europaea* L.) je spororastuće zimzeleno stablo visine 8-15 m sa životnim vijekom i preko 1000 godina. Listovi su srebrnozeleni, debeli i kožasti, cvjetovi su žuto-bijele boje, a plod je koštunica s jednom košticom i jestivim mesnatim mezokarpom crne boje kada dozre (slika 1) (Guerrero Maldonado i sur., 2016). Još od antičkih vremena maslina je od posebne komercijalne važnosti u zemljama istočnog Mediteranskog sliva te obalnog područja jugoistočne Europe. Upotrebljava se kao sirovina za proizvodnju maslinovog ulja i stolnih maslina, ali i za korištenje u narodnoj medicini, no tek posljednjih desetljeća znanstveno su dokazani pozitivni učinci bioaktivnih komponenti masline na ljudsko zdravlje (Nicolí i sur., 2019; Özcan i Matthäus, 2016). Tijekom uzgoja i prerade maslina nastaje velik broj nusprodukata, međutim većina tih nusprodukata nema praktičnu primjenu. Listovi masline u velikim količinama predstavljaju ostatak u procesu prerade maslina do maslinova ulja. Sam termin „list masline“ odnosi se na mješavinu lišća i grančica dobivenih obrezivanjem maslina te berbom i čišćenjem za preradu u maslinovo ulje. Listovi čine oko 10 % mase maslina prikupljenih za ekstrakciju maslinovog ulja te se najveći dio toga koristi kao stočna hrana ili se spaljuje zajedno sa obrezanim granama te mnogi proizvođači maslinovog ulja maslinarima dodatno naplaćuju odlaganje lista masline. Kao takav, list masline predstavlja jeftinu sirovinu koja je izvor visokovrijednih bioaktivnih spojeva (Özcan i Matthäus, 2016). Listovi masline sadrže veliku raznolikost fenolnih spojeva uključujući oleuropeozide (oleuropein i verbaskozid); flavonole (rutin); flavone (luteolin-7-glukozid, apigenin-7-glukozid, diosmetin-7-glukozid, luteolin i diosmetin); flavan-3-ole (katehin), substituirane fenole (tirozol, hidroksitirozol, vanillin, vanilična kiselina i kafeinska kiselina), oleozide i sekoiridoidne glikozide (oleuricin A i oleuricin B) (Žuntar i sur., 2019). Zbog bogatog sadržaja polifenolnih spojeva, ekstrakt lista masline pokazuje iznimno antioksidativno djelovanje. Polifenoli kao antioksidanski mogu spriječiti ili smanjiti oksidativni stres na staničnoj razini koji je rezultat neravnoteže između reaktivnih kisikovih vrsta (ROS) i reaktivnih dušikovih vrsta (RNS) i staničnih antioksidanasa. Prema brojnim istraživanjima, složeniji sustavi poput ekstrakta, pokazuju veću djelotvornost, nego izolirane komponente. Ekstrakt lista masline pokazuje veću antioksidacijsku aktivnost u odnosu na vitamin C i E, što se pripisuje sinergijskom djelovanju flavonoida, oleuropeozida i fenola (Žuntar i sur., 2019; Sahin i Bilgin, 2017). Osim antioksidacijskog djelovanja, dokazano je i antimikrobno, hipoglikemijsko, antihipertenzivno, antiseptičko, antikancerogeno i kardioprotektivno djelovanja ekstrakta lista masline (Sahin i Bilgin, 2017; El i Karakaya, 2009). Upravo zbog tih benefita, posljednjih godina raste potražnja

za ekstraktom lista masline za upotrebu u hrani, prehrambenim aditivima te funkcionalnoj hrani (Özcan i Matthäus, 2016).

Slika 1. Listovi masline (Anonymus 1, 2014)

2.6 Konvencionalne i nekonvencionalne (alternativne) metode ekstrakcije

Ekstrakcija predstavlja tehnološku operaciju separacije bioaktivnih komponenti biljaka primjenom selektivnog otapala. Svrha ekstrakcije je separacija topljivih biljnih metabolita ostavljajući iza sebe netopljivi stanični materijal (Azwandia, 2015). Najčešći čimbenici koji utječu na proces ekstrakcije su svojstva matriksa biljnog materijala, otapalo, temperatura, tlak i vrijeme, a ekstrakcija biljnog materijala je moguća brojnim metodama ekstrakcije. Gruba podjela metoda ekstrakcije jesu konvencionalne i nekonvencionalne (alternativne) metode ekstrakcije (Azmir i sur., 2013). U konvencionalne metode ubrajamo maceraciju, infuziju, perkolaciju, dekokciju te Soxhlet ekstrakciju. Glavne karakteristike konvencionalnih metoda ekstrakcije su korištenje jeftinijih otapala uz primjenu topline i/ili miješanja te je cilj povećanje topljivosti ciljanih komponenti uz poboljšan prijenos mase. Konvencionalne metode često zahtjevaju složene i dugotrajne postupke u više koraka što zahtjeva dulje vrijeme ekstrakcije te dovodi do niske selektivnosti metoda, velike potrošnje organskih otapala i energije, onečišćenja i gubitka analita (Giacometti i sur., 2018; Azwandia, 2015). Zbog brojnih nedostataka konvencionalnih metoda, razvijene su razne nekonvencionalne (alternativne) metode ekstrakcije. U nekonvencionalne metode ekstrakcije ubrajamo mikrovalnu ekstrakciju (*Microwave assisted extraction*, MAE), ultrazvučnu ekstrakciju (*Ultrasound-assisted extraction*, UAE), ubrzana ekstrakcija otapalima (*Accelerated solvent extraction*, ASE),

ekstrakcija superkritičnim fluidima (*Supercritical fluid extraction*, SFE), ekstrakcija subkritičnim fluidima (*Subcritical Fluid Extraction*, SFE) ekstrakcija otapalima pri povišenom tlaku (*Pressurized liquid extraction*, PLE), ekstrakcijama pulsirajućim električnim poljem (*Pulsed electric field*, PEF) te ekstrakcija visokonaponskim električnim pražnjenjem (*High voltage electrical discharge*, HVED) (Giacometti i sur., 2018; Poojary i sur., 2016; Azwandia, 2015). Glavne prednosti nekonvencionalnih tehnika ekstrakcije su povećanje prinosa u kraćem vremenu uz minimalnu potrošnju otapala za ekstrakciju. Primjena zelenih otapala u ekstrakciji bioaktivnih spojeva doprinosi razvoju zelene kemije i održive proizvodnje (Giacometti i sur., 2018). Opća definicija zelene kemije je inovacija, dizajn i primjena kemijskih proizvoda i procesa u svrhu smanjenja ili uklanjanja potrebe i stvaranja opasnih tvari. Modifikacija te definicije na primjeru zelene ekstrakcije glasi: „Zelena ekstrakcija temelji se na otkrivanju i dizajniranju procesa ekstrakcije koji će smanjiti potrošnju energije, omogućiti upotrebu alternativnih otapala i obnovljivih prirodnih proizvoda te osigurati siguran i kvalitetan ekstrakt/proizvod“ (Chemat i sur., 2012).

Chemat i sur. (2012) navode 6 načela zelene ekstrakcije:

1. Inovacija izborom varijeteta i upotrebom obnovljivih biljnih izvora
2. Upotreba alternativnih otapala, uglavnom vode i agro-otapala
3. Smanjiti potrošnju energije te korištenje inovativnih tehnologija
4. Proizvodnja ko-proizvoda umjesto otpada
5. Smanjiti jedinične operacije i favoriziranje sigurne, robusne i kontrolirane proizvodnje
6. Cilj je dobiti nedenaturiran i biorazgradivi ekstrakt bez kontaminanata

Ekstakcija, prema ovih 6 načela zelene ekstrakcije prirodnih proizvoda, predstavlja novi koncept koji se suočava s izazovima 21. stoljeća, kako za zaštitu okoliša, tako i za potrošače, a u međuvremenu za cilj ima poboljšanje konkurencije industrija koje bi postale ekološkije, ekonomičnije i inovativnije.

2.6.1 Ekstrakcija visokonaponskim električnim pražnjenjem - (High Voltage Electrical Discharge, HVED)

HVED predstavlja netoplinsku tehniku ekstrakcije primjenom električne struje visokog napona (do 80 kV) u kratkim pulsevima (do nekoliko μs) uslijed čega dolazi do električnog pražnjenja i formira se plazma kanal između dviju nasuprotnih elektroda te se u literaturi često naziva i

hladna plazma (Xi i sur., 2017). Izravni učinci visokonaponskog pražnjenja u tekućinama dovode do destabilizacije i oštećenja stanične strukture te formiranja membranskih pora. Taj fenomen se naziva elektroporacija te se na njemu zasniva ekstrakcija bioaktivnih komponenti (Nutrizio i sur., 2019). Glavne prednosti HVED ekstrakcije su kraće vrijeme obrade, veći prinos ekstrakcije, manja potrošnja energije te mogućnost ne mijenjanja aktivnost i strukture biološki aktivnih spojeva (Xi i sur., 2017). Kao netoplinska tehnika zelene ekstrakcije, uz korištenje zelenih otapala HVED ekstrakcija predstavlja primjer održive proizvodnje (Žuntar i sur., 2019).

2.7 Hidrokoloidi i hidrogelovi

Hidrokoloidi su heterogena skupina dugolančanih hidrofilnih polimera (polisaharidi i proteini) koje karakterizira sposobnost tvorbe viskoznih disperzija i/ili gelova nakon dispergiranja u vodenoj fazi (Abdul Khalil i sur., 2018; Saha i Bhattacharya, 2010). Veliki broj hidroksilnih skupina (-OH) prisutnih u hidrokoloidima povećava njihovu sposobnost vezanja vode pružajući im izvrsna svojstva bubrenja te formiranja hidrogelova i filmova (Abdul Khalil i sur., 2018). Hidrokoloidi obiluju u prirodi kao strukturni, skladišni i drugi funkcionalni sastojci biljnih i životinjskih tkiva, ali samo ograničen broj ima komercijalnu primjenu (Li i Nie, 2016). Glavna klasifikacija hidrokoloida prema podrijetlu i strukturi prikazana je u tablici 1.

Tablica 1. Klasifikacija hidrokoloida (prema Li i Nie, 2016)

Podrijetlo	Biljni	pektin, inulin, škrobovi, guma arabika, konjac, psilium, guar guma..
	Animalni	želatina, hitin, kitozan
	Algalni	agar-agar, alginat, karagenan
	Mikrobni	ksantan, gelan guma, pululan, kurdlan
	Sintetski	metil celuloza, metil etil celuloza, hidroksipropil celuloza, mikrokristalična celuloza
Struktura	Glukani	škrobovi, pululan
	Fruktani	inulin
	Galaktomanani	guar guma
	Glukomanani	konjac, alginat
	Arabinoksilani	psilium
	Galaktani	agar-agar, karagenan
	Galakturonani	pektin
	Proteini	želatina

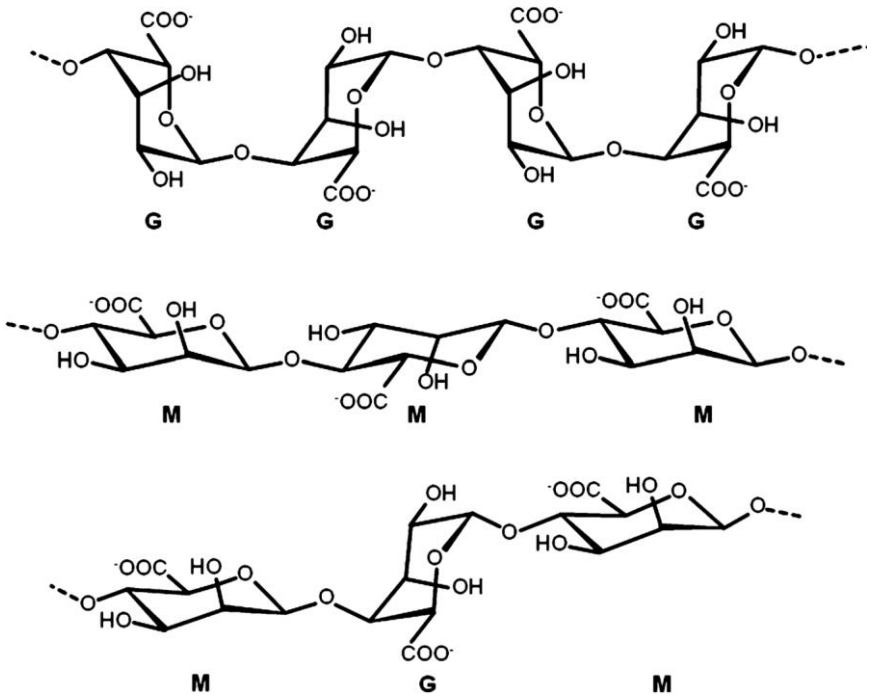
Glavni razlog velikog interesa prehrambene industrije za upotrebom hidrokoloida je upravo u njihovoj sposobnosti modifikacije reoloških svojstava prehrambenih sustava, odnosno hrane. Ta modifikacije uključuje dva osnovna svojstva: viskoznost i tekstura. Modifikacijom teksturalnih svojstava i/ili viskoznosti prehrambenih sustava dolazi i do modifikacije senzorskih svojstava samog proizvoda te su upravo zbog toga, hidrokoloidi važni aditivi u hrani da bi se postigla određena, željena svojstva (Saha i Bhattacharya, 2010). Najvažnija svojstva hidrokoloida u prehrambenoj industriji su sposobnost zgušnjavanja prehrambenih sustava, svojstvo geliranja (stvaranje hidrogelova), emulgirajuća svojstva te adhezivnost. U složenim sustavima poput sladoleda, pudinga ili umaka, hidrokoloidi se mogu koristiti kao zamjene ili nadomjesci mastima. Česta je njihova upotreba u procesima inkapsulacije bioaktivnih spojeva, koriste se kao omotači inkapsulata jer su jestivi i biorazgradivi te mogu stvoriti barijeru između jezgre i okoline i tako štite biološki aktivne spojeve od vanjskih utjecaja i degradacije (Li i Nie,

2016). Osim zbog tehnološke primjene, hidrokoloidi su predmet istraživanja i zbog pozitivnih učinaka na zdravlje koji se pripisuju topljivosti, viskoznosti i fermentacijskoj sposobnosti određenih hidrokoloida. Brojne studije ispitivale su učinak hidrokoloida na razinu kolesterola u krvi, glikemijski odgovor, kardiovaskularne bolesti, imunološku funkciju, regulaciju tjelesne mase i zdravlje gastrointestinalnog trakta. Postoje jasni dokazi kako konzumacija određenih hidrokoloida mijenja sastav crijevne bakterijske mikroflore promičući rast dobrih bakterija poput *Bifidobacterium* i *Lactobacillus* vrsta (Viebke i sur., 2014). Zbog svih tih svojstava, hidrokoloidi predstavljaju potencijal za razvoj novih funkcionalnih proizvoda s pozitivnim učincima na zdravlje, primjenu u inkapsulaciji bioaktivnih spojeva te 3D printanju hrane gdje se hidrokoloidi koriste sami ili kao modifikatori reoloških svojstava (Lu i sur., 2020; Huang, 2018).

2.7.1 Alginat

Alginat je hidrokoloid izoliran iz vanjskog sloja stijenki smeđih morskih algi (rod *Phaeophyceae*), a biljci pruža fleksibilnost i čvrstoću. To je linearni polimer izgrađen od dva monomera uronske kiseline, β-D-mauronske (M) i α-L-guluronske (G) kiseline povezane 1-4 glikozidnim vezama. Te jedinice su raspoređene u blokove M-ostatka, G-ostatka i naizmjeničnih ostataka MG-blokova (slika 2), čiji udio ovisi o algalnom izvoru, metodi ekstrakcije i vremenu berbe (Jensen i sur., 2012; Abdul Khalil i sur., 2018). Uvriježeno je mišljenje kako samo G-bokovi alginata sudjeluju u intramolekularnom umrežavanju s dvovalentnim kationima (pr. Ca^{2+}) čime nastaju hidrogelovi. Sastav tj. omjer M/G, duljina G-boka i molekulska masa su kritični čimbenici koji utječu na fizikalna svojstva alginata i nastalih hidrogelova (Lee i Mooney, 2012). Američka agencija za hranu i lijekove (*Food and Drug Administration*) natrijevom alginatu dodijelila je GRAS (*Generally recognized as safe*) status te je dopuštena njegova upotreba kao emulgatora, stabilizatora te sredstva za zgušnjavanje i želiranje, a Europska Komisija odobrila je alginsku kiselinu i njezine soli (E400-E404) kao dopuštene prehrambene aditive. Alginat je izvrstan stabilizator i zgušnjivač te se koristi u prehrambenoj industriji za stabiliziranje i zgušnjavanje pića, želea, sladoleda, deserata i sl. zbog svojstva da kelira metalne ione formirajući vrlo viskozne otopine. Zabilježeno je kako otopine alginata već u koncentracijama od 1-2 % mogu tvoriti termostabilan gel (ireverzibilan gel) pri sobnoj temperaturi u prisutnosti kalcijevih iona (Abdul Khalil i sur., 2018). Osim u prehrambenoj industriji, alginat svoju primjenu ima i u tekstilnoj, papirnoj i farmaceutskoj

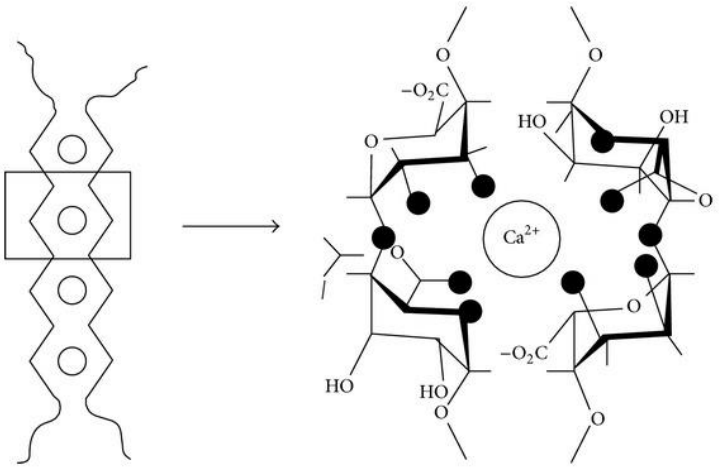
industriji te medicini te je pogodan je za inkapsulaciju bioaktivnih komponenti (Senturk Parreidt i sur., 2018).



Slika 2. Kemijske strukture G-bloka, M-bloka i naizmjeničnog bloka u alginatu (Lee i Mooney, 2012)

Alginat se često upotrebljava u formi hidrogelova. Hidrogelovi su trodimenzionalno umreženi sustavi sastavljeni od hidrofilnih polimera s visokim udjelom vode. Kemijsko i/ili fizikalno umrežavanje hidrofilnih polimera su tipični pristupi za stvaranje hidrogelova te njihova fizikalno-kemijska svojstva uvelike ovise o vrsti i gustoći umrežavanja zajedno sa molekulskom masom i kemijskim sastavom samog polimera (Lee i Mooney, 2012).

Ionsko umrežavanje najčešća je metoda pripreme hidrogelova iz vodenih otopina alginata. Do geliranja dolazi kombiniranjem otopina alginata s ionskim umrežavajućim sredstvom kao što su dvovalentni kationi (najčešće Ca^{2+}). Smatra se kako dvovalentni kationi vežu isključivo G-blokove alginatnih lanaca jer struktura G-blokova omogućava visoki stupanj koordinacije dvovalentnih iona. G-blokovi jednog polimera tada tvore veze s G-blokovima susjednih polimernih lanaca u strukturu ćelija tzv. model „kutije za jaja“ što rezultira čvrstom gel strukturom (slika 3). Kalcijev klorid ($CaCl_2$) je najčešće korišteni agens za ionsko umrežavanje alginata (Lee i Mooney, 2012).



Slika 3. Ionsko umrežavanje alginata - model „kutije za jaja“ (Sosnik, 2014).

2.8 Tekstura

Miris, okus, izgled, boja i tekstura predstavljaju glavna senzorska svojstva hrane. Tekstura hrane se definira kao osjetno i funkcionalno ispoljenje strukturnih, mehaničkih i površinskih svojstava namirnica detektiranih primarno putem osjetila dodira i kinestetike uz doprinos osjeta vida i sluha (Tunick, 2011). Tekstura je prepoznata kao jedno od najvažnijih svojstava hrane koje direktno utječe na prihvatljivost proizvoda kod potrošača (Nishinari i Fang, 2018). Jedno istraživanje je pokazalo kako pripremljeni pirei (uklanjanje teksture uz zadržavanje okusa) od poznate hrane i njihovo naslijepo ocjenjivanje je rezultiralo time da su manje od polovice ispitanika pravilno identificirali ponuđenu hranu (Tunick, 2011). Prilikom razumijevanja teksture, u obzir je bitno uzeti mnogo faktora same namirnice kao što su reološka svojstva, struktura, sile trenja i njezin kemijski sastav (raspored molekula i snaga veza između njih) te ponašanje prilikom rukovanja, obrade i skladištenja (Tunick, 2011). Tekstura bi se teoretski mogla objasniti i mjerenjem kemijskih interakcija između molekula i opisivanjem mreža koju one čine. Kao modelni sustavi predloženi su gelovi hidrokoloida (Tunick, 2011).

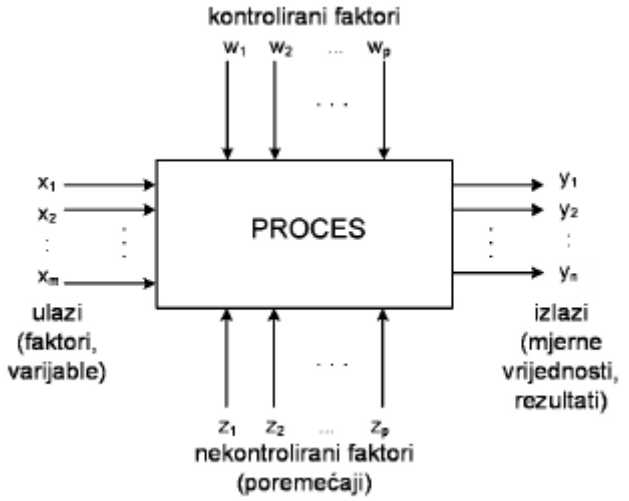
Određivanje svojstva teksture može se provesti senzorski pomoću senzorskih analitičara i instrumentalno (Chen i Opara, 2013). Ograničenja senzorske analize su poteškoće pronalaska pouzdanih i obučenih panelista, ali i kad se ti zahtjevi zadovolje, umor i prilagodba panelista su sljedeći problem te je stoga broj uzoraka za ocjenjivanje limitiran sposobnostima senzorskih analitičara (Nishinari i Fang, 2018). Zbog same prirode senzorske analize razvijene su brojne instrumentalne metode određivanja teksture. Danas su u širokoj upotrebi empirijski mehanički testovi koji su u korelaciji s osjetilnom percepcijom teksture hrane i daju široku analizu

podataka u svrhu boljeg razumijevanja mehanizma teksture (Chen i Opara, 2013). Instrumentalne metode se ugrubo mogu podijeliti na destruktivne i nedestruktivne metode. Destruktivne metode se mogu povezati sa mikrostrukturalnim i molekularnim mehanizmom i imitiraju proces žvakanja pri čemu dolazi do vidljivog oštećenja uzorka. U te metode spada test savijanja u tri točke, test savijanja s jednim rubnim urezom te testovi uboda, probijanja i rezanja. Metoda kvazi-statične sile deformacije, *impact response*, „*finger*" kompresija i *bioyield detection* spadaju u nedestruktivne metode jer ne uzrokuju vidljiva oštećenja uzoraka. Glavni nedostaci nedestruktivnih metoda su ti što su one i dalje „destruktivne" na mikroskopskoj razini te dobivene informacije nisu sveobuhvatne. I kod destruktivnih i kod nedestruktivnih metoda instrumentalnog određivanja teksture, ključni parametar je sila (Chen i Opara, 2013). Zbog svoje kompleksnosti, za razumijevanje teksture potrebna je multidisciplinarna suradnja prehrambenih inženjera, inženjera materijala, znanstvenika, potrošača i drugih stručnjaka.

2.9 Planiranje i optimiranje eksperimenta 3D printanja alginatnog gela s ekstraktom lista masline

Razvoj novog ili modifikacija postojećeg postupka ili proizvoda zahtjeva mnogobrojna eksperimentalna i laboratorijska testiranja da bi se uspostavio željeni proces ili dobio proizvod. Sam razvoj novog procesa ili proizvoda je složen, skup i rizičan višestupanjski proces koji u obzir moraju uzeti i zahtjeve potrošača, tehničke uvjete i zakonodavnu pozadinu. Zbog svoje kompleksnosti prilikom razvoja novog procesa ili proizvoda znanstvenici koriste statističke pristupe poput metodologije odzivne površine (*Response Surface Methodology*, RSM) u svom istraživačkom radu kako bi se postigla najbolja svojstva novog procesa ili proizvoda (Režek Jambrak, 2011).

Kako bi se optimizacija mogla provesti, potrebno je definirati vezu između promatrane pojave ili procesa i utjecajnih faktora. Koncept planiranja eksperimenta baziram je na mogućnosti kontrole utjecajnih faktora u istraživanom procesu te oblikovanje modela po stohastičkom načelu radi eliminacije utjecaja nekontroliranih faktora kao što je prikazano na slici 4. Planiranje eksperimenta svodi se na odabir adekvatnog modela eksperimenta iz već postojećeg kataloga eksperimenata ili oblikovanjem uzimajući u obzir ograničavajuće faktore u problemu ili pak neke od kriterija optimalnosti (Cajner, 2011). Svrha korištenja metoda planiranja pokusa je dobiti što više informacija o istraživanom sustavu uz minimum eksperimentalnog i financijskog angažmana (Ukrainczyk, 2010).



Slika 4. Opći model procesa (Cajner, 2011)

2.9.1 Faktorijalni plan eksperimenta

Prilikom faktorijalnog plana eksperimenta istodobno se promatra kombinacija čimbenika. Najpotpuniji uvid o proučavanom sustavu pruža potpuni faktorijalni plan eksperimenta. Pri tom se izvode sve moguće kombinacije razina čimbenika te upotreba takvog plana omogućava istovremeno određivanje neograničenog broja čimbenika i utvrđivanje utjecaja osjetljivosti pojedinih čimbenika i stupanj njihova međusobnog djelovanja. Kod djelomičnog faktorijalnog plana zanemaruje se utjecaj međudjelovanja tri ili više čimbenika i promatra se samo utjecaj pojedinačnih čimbenika. Tako je moguće odabrati dio potpunog faktorijalnog plana i izostaviti određene pokuse (Ukrainczyk, 2010). Faktorijalnim planom eksperimenta nastoji se utvrditi postoji li ili ne postoji ujecaj nezavisne varijable na zavisnu varijablu.

Zavisna varijabla je varijabla je varijabla koja je predmet opažanja i/ili mjerenja u eksperimentu. Cilj eksperimenta je utvrditi mijenja li se i kako zavisna varijabla u odnosu na nezavisnu varijablu.

Nezavisna varijabla je varijabla koja se u eksperiment namjerno unosi i mijenja da bi se provjerilo ima li utjecaj na zavisnu varijablu, a ako utječe, da se utvrdi kakav joj je tip odnosa prema zavisnoj varijabli.

2.9.2 Metoda odzivne površine – RSM

Metodologija odzivne površine (*Response Surface Methodology*, RSM) je sažetak matematičkih i statističkih metoda kojima se modeliraju i analiziraju utjecaji nekoliko faktora (nezavisne varijable) na promatrani odziv (zavisnu varijablu). Osnovna ideja metodologije je dobiti odnos utjecaja nezavisnih varijabli na zavisnu kroz odzivnu funkciju. Uvjet za upotrebu RSM-a je da moraju postojati barem dvije nezavisne varijable (x_1 i x_2) i jedna zavisna varijabla (y). Rezultat procesa je moguće formulirati preko izraza [1]:

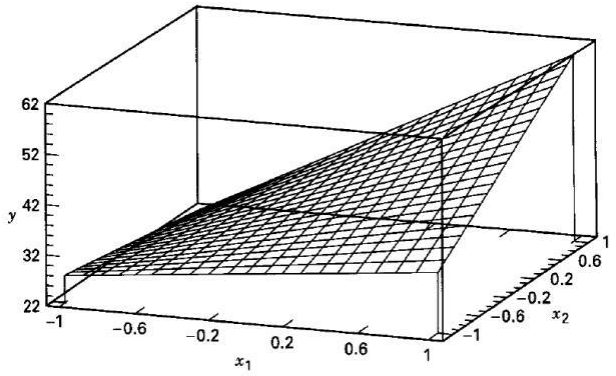
$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \qquad [1]$$

gdje ε predstavlja pogrešku ili šum koji se javlja u odzivu y.

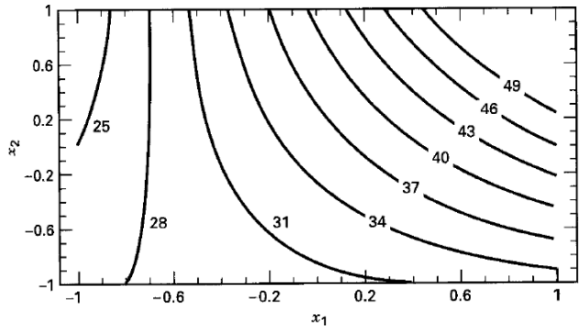
Očekivana vrijednost odziva (E) može se formulirati preko izraza [2]:

$$E(y) = f(x_1, x_2) \qquad [2]$$

Što je ujedno i oblik odzivne površine (slika 5). Odzivna površina može se i prikazati grafički u cijelom eksperimentalnom području. Kako bi se lakše vizualizirala odzivna površina u dvodimenzionalnom prikazu koriste se i konturni dijagrami (slika 6)



Slika 5. Primjer odzivne površine s dva faktora (Cajner, 2011).



Slika 6. Konturni dijagram odzivne površine (Cajner, 2011).

Konačni cilj RSM-a je određivanje optimalnih uvjeta i sustava, ili utvrđivanje područja faktora u kojem su radne specifikacije ili ograničenja zadovoljena (Cajner, 2011). RSM ima važnu ulogu u dizajnu, razvoju i formuliranju novih proizvoda kao i u modifikaciji već postojećih. Stoga je vrlo važno koristiti eksperimentalni dizajn u svrhu uštede materijala, vremena, energije i novaca, posebno u cilju ekološki prihvatljivijih i održivih proizvoda i postupaka (Režek Jambrak, 2011).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 MATERIJALI

- Stakleni štapić
- Staklena čaša
- Plastična lađica za vaganje
- Staklena boca
- Kapaljka
- Tehnička vaga Highland HCB1002 - Adam Equpment, Oxford, Velika BritanijaFocus
- 3D Food Printer - byFlow, Edinhoven, NizozemskaHved generator
- Analizator teksture - TA.HDPlus, Stable Micro Systems, Godalming, Velika Britanija
- HVED generator - IMP-SSPG-1200, IMPEL, Zagreb, Hrvatska
- Natrijev alginat - Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD
- Kalcijev klorid - Gram Mol, Zagreb, Hrvatska
- Destilirana voda
- List masline, lokalni proizvođač, Hrvatska

3.2 METODE

3.2.1 Dizajn eksperimenta i statistička obrada podataka

Eksperiment je dizajniran u STATGRAPHICS Centurion (StatPoint technologies, Inc.,VA 20186, USA) softveru. Eksperiment se sastoji od 84 eksperimentalnih pokusa. Nezavisne varijable su koncentracija alginata (A), promjer nastavka (B), brzina printanja (C) i brzina ekstruzije (D). Zavisne (operativne) varijable razmatrane su na tri razine: niska (-1), srednja (0) i visoka (1). Izlazne vrijednosti su vrijeme printanja, potrošnja energije, ugljični otisak te parametri teksture (elastičnost, tvrdoća, rad i Youngov modul). Pri optimiranju parametara 3D printanja alginatnog gela korišten je potpuni faktorijalni dizajn s varijablama na 3 razine prema čemu broj eksperimentalnih pokusa iznosi $3^4 + 3$ centralne točke što u konačnici iznosi 84.

Rezultati pokusa su analizirani RSM metodom. Izračuni su napravljeni s razinom točnosti od 95 %. Analiza varijance (ANOVA) provedena je u istom programu u svrhu utvrđivanja statistički značajne ($p \leq 0,05$) razlike između zavisnih i nezavisnih varijabli te međusoban odnos nezavisnih varijabli na zavisnu.

U većini RSM problema, oblik veze između odziva i nezavisnih varijabli je nepoznat pa prema tome, prvi korak RSM metode je traženje odgovarajuće aproksimacijske veze y i nezavisnih varijabli. Obično se koristi polinom nižeg reda u odgovarajućim područjima nezavisnih varijabli. Ako je odziv moguće dobro modelirati linearnom funkcijom nezavisnih varijabli tada je aproksimacijska funkcijskog reda sljedeća [3]:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 \qquad [3]$$

3.2.2 HVED ekstrakcija

Za ekstrakciju bioaktivnih komponenti lista masline korištena je netoplinska tehnika ekstrakcije visokonaponskim pražnjenjem (HVED ekstrakcija). Ekstrakcija je provedena generiranjem atmosferske plazme u generatoru IMP-SSPG-1200 (Impel grupa, Zagreb, Hrvatska) (slika 7). Do generiranja atmosferske plazme dolazi uslijed ionizacije plina (argona). Parametri ekstrakcije prikazani su u tablici 2.

Slika 7. Plazma generator (Impel grupa, Zagreb, Hrvatska)

Tablica 2. Parametri HVED ekstrakcije

Ambijentalna temperatura	20 ºC
Vrijeme tretiranja	3 min
Plin	argon
Razmak između elektroda	1,5 cm
Napon istosmjerne struje	20 kV
Frekvencija	100 Hz
Jakost struje	20 mA
Puls	0,4 μs
Snaga	± 50,57 W

Priprema uzorka za ekstrakciju: 1,0 g izvaganog uzorka pomiješa se s 50 mL otapala, odnosno destilirane vode. Pripremljeni uzorak podvrgava se ekstrakciji visokonaponskim pražnjenjem. U uzorku pri odgovarajućim uvjetima napona i frekvencije, kroz određeno vrijeme dolazi do generiranja hladne atmosferske plazme (slika 8) što dovodi do destabilizacije stanične strukture, a time i olakšane ekstrakcije. Dobiveni ekstrakt se profiltrira te se filtrat koristi za pripremu alginatnog gela.

Slika 8. Visokonaponsko električno pražnjenje u otopini (vlastita fotografija)

3.2.3 Priprema otopine alginata za 3D ispis

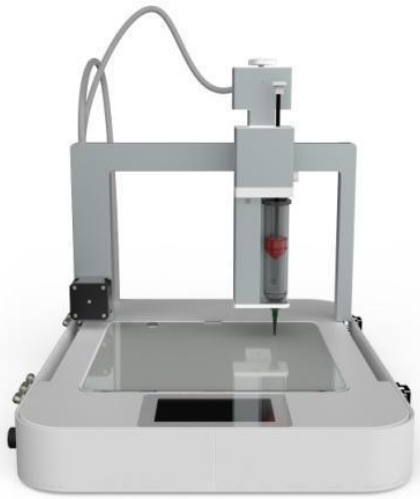
Za pripremu alginatne otopine korištene su tri koncentracije alginata u 3 različite recepture prikazano u tablici 3. Alginat se izvaže u plastičnoj lađici i prebaci u staklenu bocu te pomiješa s ekstraktom prema recepturi. Kako bi se ubrzalo otapanje alginata, pripremljena smjesa se snažno mućka do potpunog otapanja alginata (5 min). Nakon otapanja alginata, pripremljena otopina prebaci se u staklenu čašu te se u nju dodaje 10 % 3 %-tne otopine $CaCl_2$ *kap-po-kap* uz konstantno miješanje staklenim štapićem kako bi se postigao gel konzistencije pogodne za 3D ispis.

Tablica 3. Recepture alginatne otopine

Sadržaj receptura	Receptura 1 (%)	Receptura 2 (%)	Receptura 3 (%)
Alginat	3	4	5
Ekstrakt	97	96	95
$CaCl_2$ (3 %)	10	10	10

3.2.4 3D printanje

Za 3D ispis korišten je Focus 3D Food Printer (byFlow, Edinhoven, Nizozemska) (slika 9). 3D printer namjenjen je za printanje hrane i radi na principu ekstruzije. Sadrži jedan ekstruder na koji se stavlja mlaznica.



Slika 9. Focus 3D Food Printer (ByFlow)

Model za 3D ispis dizajniran je u softveru AutoCAD v.2020 te je preko softvera Slic3r v.1.3.0 prebačen u 3D model u .gcode obliku koji prepoznaje 3D printer. Preko softvera Slic3r namještena je visina, širina, duljina, broj slojeva te odabrana veličina mlaznice. Za 3D ispis korištena je prethodno pripremljena alginatna otopina (gel).

Nakon 3D printanja željenog dizajna, slijedi naknadna obrada gela. Isprintani gel se nakon 3D ispisa poprska 3 %-tnom otopinom $CaCl_2$ te se nakon 5 minuta prebaci u čašu s 3 %-tnom otopinom $CaCl_2$, potopi i ostavi stajati 20 minuta kako bi se izvršilo potpuno geliranje alginata s kalcijevim ionima. Uvjeti 3D printanja prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Uvjeti 3D printanja

Nastavak [mm]	0,8/1,2/1,6
Brzina printanja (*speed*)	50/100/150
Brzina ekstruzije (*extrude rate*)	50/100/150
Temperatura glave ekstrudera [°C]	/
Temperatura platforme [°C]	25 (sobna temperatura)
Temperatura smjese za ispis [°C]	25 (sobna temperatura)

3.2.5 Analiza teksture

Instrumentalna analiza provedena je pomoću TA.HDPlus analizatora teksture (Stable Micro Systems, Godalming, Velika Britanija) (slika 10). Pomoću cilindrične sonde promjera 5 mm i ćelije opterećenja 30 kg provedeno je ispitivanje pritiska uzorka brzinom 0,5 mm s^{-1}, na udaljenosti od 2 mm. Ispitivanje je provedeno na sobnoj temperaturi te je svaka analiza izvršena u 2 paralele.

Slika 10. TA.HDPlus analizator teksture (Stable Micro Systems, Godalming, Velika Britanija)

3.2.6 Procjena utjecaja procesa na okoliš – ugljični otisak i potrošnja energije

Potrošnja energije bazirana je na tehničkim specifikacijama uređaja i trajanju procesa. Ugljični otisak određen pomoću alata CCaLC2 (The University of Manchester, Manchester, Velika Britanija). CCaLC2 predstavlja pojednostavljen LCA alat koji omogućava brzu i laku procjenu utjecaja procesa proizvodnje na životnu sredinu (Anđelić i Rajaković-Ognjanović, 2019). Predstavlja jedan od potpornih alata za izračunavanje i smanjenje ugljičnog otiska u različitim industrijskim sektorima duž kompletnih lanaca opskrbe (Anandhan i Prabaharan, 2018). Alat uključuje 2 baze podataka CCaLC2 bazu podataka i *Ecoinvent* bazu podataka. Svi podaci korišteni za izračun preuzeti su iz *Ecoinvent* baze podataka za Republiku Hrvatsku, a ugljični otisak je određen prema potrošnji električne energije procesa.

4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu provedeno je optimiranje 3D printanja alginatnog gela s dodatkom ekstrakta lista masline. Ekstrakcija je provedena netoplinskom HVED ekstrakcijom. Za optimiranje parametara 3D printanja napravljen je dizajn eksperimenta u programu STGRAPHICS. Eksperimenti su provedeni kako bi se uočio utjecaj parametara nezavisnih varijabli (koncentracija alginata, promjer nastavka, brzina printanja i brzina ekstruzije) na zavisne varijable (vrijeme printanja, potrošnja energije, ugljični otisak, tvrdoću, elastičnost, rad i Youngov modul) u svrhu optimiranja procesa 3D printanja. Provedena je analiza varijanci (ANOVA) kako bi se utvrdio statistički značaj nezavisnih varijabli na zavisne. Uz pomoć dobivenih polinoma za pojedini ispitivani parametar, moguće je varijacijom nezavisnih varijabli dobiti vrijednosti zavisnih varijabli bez provođenja laboratorijskih ispitivanja. U tablici 5 prikazani su rezultati mjerenja svih parametara.

Tablica 5. Rezultati mjerenja svih parametara (uzorci 1-18)

Oznaka uzorka	Koncentracija alginata (%)	Promjer nastavka (mm)	Brzina printanja	Brzina ekstruzije	Vrijeme printanja (min)	Potrošnja energije (kWh)	Ugljični otisak ($kgCO_2\,fu^{-1}$)	Elastičnost (mm)	Tvrdoća (N)	Rad ($g\,s^{-1}$)	Youngov modul (mPa)
1	3	1,6	100	50	1,58	0,0047	0,0022	1,5680+0,4441	0,2035±0,0219	152,1485±3,7003	23269,0615±783,5104
2	5	0,8	50	50	8,60	0,0258	0,0120	4,2845±0,8096	1,3910±0,2616	836,5465±214,2753	68699,1340±8461,9087
3	3	1,2	50	50	5,55	0,0167	0,0078	2,2815±0,4349	0,2075±0,0007	142,7090±15,8010	24875,7345±2898,9872
4	3	1,6	150	100	1,38	0,0041	0,0019	3,2980±0,2178	0,5060±0,0481	361,4940±25,2890	60998,183±6189,7299
5	3	0,8	50	50	8,67	0,0260	0,0120	2,5770±0,6576	0,2885±0,0035	219,5030±13,4746	38172,3415±3682,4969
6	5	0,8	50	150	8,97	0,0269	0,0130	4,0465±0,6965	0,8235±0,1690	520,1465±77,8419	57951,0440±14103,1811
7	4	1,6	150	50	1,35	0,0041	0,0019	3,3005±0,1577	0,6400±0,0933	451,8165±105,3356	60942,7805±10812,4384
8	5	0,8	150	150	3,85	0,0116	0,0054	2,7040±0,9758	0,5770±0,2503	386,4800±79,1125	66039,8130±8618,6106
9	4	1,6	50	150	3,00	0,0090	0,0042	3,4730±0,0976	1,0245±0,0346	694,6170±7,8362	87314,3835±4701,0601
10	3	0,8	50	150	8,82	0,0265	0,0120	3,5540±0,2758	0,8455±0,0021	538,8315±28,4066	90029,1075±7756,7500
11	3	1,2	100	150	3,35	0,0101	0,0047	3,0945±0,9581	0,7175±0,0163	497,6770±36,4627	88256,2265±14024,8301
12	3	0,8	150	150	3,82	0,0115	0,0054	3,3755±0,2242	0,7580±0,0424	471,1035±11,1815	74183,9845±6033,0273
13	4	1,2	150	50	2,33	0,0070	0,0033	3,7105±0,9921	0,7165±0,0474	489,0845±22,7073	65707,3980±14416,5850
14	3	1,6	150	150	1,78	0,0053	0,0025	3,0105±0,5918	0,5620±0,0523	424,0760±71,5988	73186,7390±36276,5153
15	4	0,8	100	100	4,90	0,0147	0,0069	4,5105±0,0021	1,5090±0,0438	983,6630±104,8696	109198,3815±31262,0513
16	4	1,2	100	150	5,95	0,0179	0,0083	4,5615±0,6187	1,2840±0,0933	835,3535±49,9521	99890,7575±17002,1683
17	4	1,2	50	150	5,92	0,0178	0,0083	3,8430±0,2885	0,9705±0,1195	668,9995±93,1154	70859,8330±18569,1883
18	3	1,2	150	150	2,60	0,0078	0,0036	3,3945±0,0247	0,6520±0,0537	422,1610±50,2032	70693,6255±26952,7460

Nastavak **Tablice 5.**

Tablica 5a. Rezultati mjerenja svih parametara (uzorci 19-44)

19	4	1,2	100	50	2,70	0,0081	0,0038	3,3080±0,1287	0,7465±0,1831	485,4565±141,3655	51247,3380±1958,7749
20	4	1,6	50	50	2,90	0,0087	0,0041	2,6680±0,4936	0,3100±0,0566	192,4530±7,3016	42826,1535±391,7548
21	5	0,8	50	100	8,78	0,0263	0,0120	2,0190±0,5657	0,7015±0,1973	388,1415±12,0357	95070,7370±3290,7420
22	4	1,2	50	100	5,67	0,0170	0,0079	3,5570±0,5303	1,3375±0,0163	923,9980±54,3963	96788,2160±26717,6931
23	3	0,8	50	100	8,83	0,0265	0,0120	3,1495±0,3783	0,5525±0,0573	341,5945±45,4705	62826,4665±4387,6563
24	5	0,8	150	100	3,62	0,0109	0,0051	2,9855±1,1222	0,5830±0,1513	327,8155±15,9219	58837,4840±17550,6251
25	4	1,6	100	150	2,05	0,0062	0,0029	4,0590 ±0,2758	1,0125±0,1789	717,1570±62,8392	103214,9090±4779,4111
26	3	1,2	150	100	2,33	0,0070	0,0033	2,9895 ±0,4490	0,4170±0,0651	250,7475±97,0341	43767,9970±20371,2613
27	5	0,8	100	50	4,75	0,0143	0,0067	2,6030 ±0,4228	0,9045±0,1747	511,3005±69,4923	81607,9235±31262,0513
28	4	0,8	100	50	4,70	0,0141	0,0066	3,8020 ±0,2192	0,9940±0,3705	696,9610±265,1099	86095,5275±35414,6547
29	3	1,2	100	50	3,00	0,0090	0,0042	3,2580±2,4621	0,5680±0,4865	337,4830±279,2718	34238,7620±13633,0753
30	3	1,6	150	50	1,30	0,0039	0,0018	2,7705±0,0658	0,1805±0,0106	135,3915±20,4898	15734,3180±2350,5304
31	3	1,2	100	100	3,17	0,0095	0,0044	2,1780±1,1823	0,2915±0,1421	197,8360±155,8958	40166,8325±32358,9649
32	5	0,8	100	150	5,08	0,0152	0,0071	3,3305±0,0403	0,5460±0,1683	387,7970±109,6482	67978,9010±4309,3053
33	5	0,8	100	100	4,58	0,0137	0,0064	2,5715±1,1985	0,7475±0,2199	425,8075±155,0763	82272,7535±13084,6185
34	4	1,2	100	100	3,20	0,0096	0,0045	2,1480±0,1471	0,8895±0,1011	415,9110±20,3095	91414,1705±783,5104
35	3	1,2	150	50	2,25	0,0068	0,0032	3,7715±0,2510	1,3770±0,1527	956,8925±28,5494	117619,5660±21389,8246
36	5	0,8	150	50	3,42	0,0103	0,0048	2,9565±0,1308	0,2335±0,0361	163,3070±24,4107	23490,6720±156,7019
37	4	1,2	100	100	3,27	0,0098	0,0046	2,6245±0,7389	0,6920±0,0537	388,9995±31,0512	64987,1645±8540,2596
38	3	1,6	100	100	1,58	0,0047	0,0022	3,6905±0,4858	1,5560±0,0085	1016,9365±34,4863	107370,0985±23662,0040
39	5	1,2	50	50	5,60	0,0168	0,0079	2,9530±0,0085	0,3730±0,0184	278,3940±81,9042	51136,5330±28284,7125
40	4	1,2	150	100	2,42	0,0073	0,0034	3,0965±0,3995	0,7175±0,0092	461,7525±31,1671	45596,2805±11204,1939
41	4	1,2	150	150	2,48	0,0074	0,0035	3,6580±0,4681	1,4330±0,0297	894,5285±37,8705	85042,8800±10734,0874
42	3	0,8	150	100	3,65	0,0110	0,0051	4,0105±0,4221	1,3400±0,3281	934,4650±198,3534	104544,5695±21546,5272
43	3	1,6	50	50	2,67	0,0080	0,0037	3,4255±0,4405	0,5825±0,0714	416,7425±57,7826	79281,0170±33769,2830
44	3	0,8	100	50	4,67	0,0140	0,0065	2,4690±0,2828	0,2625±0,0035	144,3810±18,6605	23435,2690±1018,5633

Nastavak **Tablice 5.**

Tablica 5b. Rezultati mjerenja svih parametara (uzorci 45-70)

45	5	1,2	100	150	3,37	0,0101	0,0047	2,6705±0,8959	0,2975±0,0672	238,2970±59,7901	34626,5795±20449,6123
46	5	1,2	150	150	2,62	0,0079	0,0037	4,4895±0,2864	0,7215±0,0007	551,5130±3,6755	80998,4950±2820,6362
47	3	1,6	50	100	2,47	0,0074	0,0035	2,9595±1,3612	0,7290±0,0113	563,0495±2,3554	89918,3020±9950,5777
48	5	1,2	150	100	2,45	0,0074	0,0034	2,8220±0,1344	0,4720±0,0042	318,4735±0,9567	68366,7190±7208,2932
49	5	1,2	100	50	3,07	0,0092	0,0043	2,9155±0,5749	0,7730±0,1725	453,5415±10,2736	82660,5715±18490,8374
50	5	1,2	100	100	3,23	0,0097	0,0045	2,5605±0,3514	0,6105±0,0615	427,5555±52,8499	52299,9860±8461,9087
51	3	0,8	100	150	5,03	0,0151	0,0071	2,7820±0,4031	0,6370±0,0622	388,8155±58,9960	63879,1145±11831,0017
52	4	1,6	100	100	1,80	0,0054	0,0025	3,8830±0,2602	0,9670±0,0156	680,4335±20,5026	145819,4530±34161,0385
53	3	1,2	50	100	5,53	0,0166	0,0078	3,3270±0,3889	1,0670±0,0693	718,9140±80,5494	86649,5530±36981,6748
54	4	0,8	150	50	3,47	0,0104	0,0049	2,0405±0,0799	0,4060±0,0057	288,4655±2,6481	70859,8330±12927,9159
55	4	1,2	100	100	3,25	0,0098	0,0046	4,0430±0,4582	0,9470±0,2277	575,6745±164,1343	62881,8690±13241,3198
56	3	1,2	50	150	5,90	0,0177	0,0083	3,9420±0,8344	1,3695±0,2213	875,6870±147,0061	93020,8440±12771,2140
57	3	0,8	100	100	4,85	0,0146	0,0068	3,8115±0,4914	0,7540±0,0297	508,4810±59,2782	91635,7805±24758,9176
58	4	0,8	50	150	9,03	0,0271	0,0130	2,9520±1,1950	0,7130±0,1541	552,2760±78,8976	125209,7120±14259,8830
59	5	1,2	150	50	2,25	0,0068	0,0032	3,2105±0,2383	1,2175±0,0262	712,6970±9,8740	69807,1845±12849,5649
60	4	1,6	100	50	1,60	0,0048	0,0022	2,4665±0,4561	0,6135±0,1096	412,7790±82,2294	69862,5870±13398,0217
61	5	1,2	50	100	5,73	0,0172	0,0080	3,1130±0,1782	0,9725±0,0573	609,2975±68,8220	80610,6775±28128,0113
62	3	1,6	50	150	2,88	0,0086	0,0040	2,8105±0,0969	0,5720±0,0325	354,8175±2,1630	74738,0095±10577,3862
63	4	1,2	50	50	5,68	0,0170	0,0080	3,2095±0,4561	0,6085±0,2284	416,8190±162,1240	49751,4700±17080,5193
64	5	1,2	50	150	5,93	0,0178	0,0081	2,5940±0,4101	0,8945±0,1237	598,4255±65,4760	90527,7300±2350,5304
65	4	0,8	100	150	5,08	0,0152	0,0071	4,2930±0,3097	1,6040±0,2758	1029,9035±120,3361	109641,6025±48185,8687
66	5	1,6	150	50	1,30	0,0039	0,0018	3,3195±0,3712	0,8550±0,0042	474,4475±8,9640	57951,0440±20684,6652
67	4	0,8	50	50	8,50	0,0255	0,0120	3,4540±0,1202	0,9330±0,2659	610,2345±144,7342	61829,2210±6424,7821
68	4	1,2	100	100	3,22	0,0097	0,0045	2,8645±0,5339	0,7840±0,1428	525,9215±24,8060	78449,9790±10185,6314
69	5	1,6	100	100	1,78	0,0053	0,0025	2,9365±0,2227	0,9980±0,0354	614,0025±25,7323	86760,3585±40742,5233
70	5	1,6	100	50	1,63	0,0049	0,0023	1,5880±0,0368	0,4045±0,1110	220,0690±42,9101	69142,3545±25072,3214

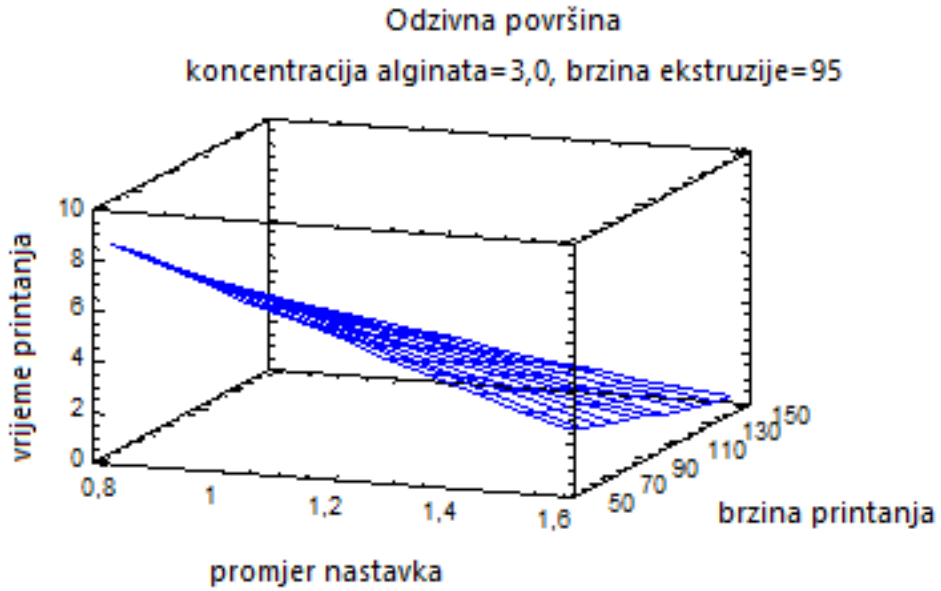
Nastavak **Tablice 5.**

Tablica 5c. Rezultati mjerenja svih parametara (uzorci 71-84)

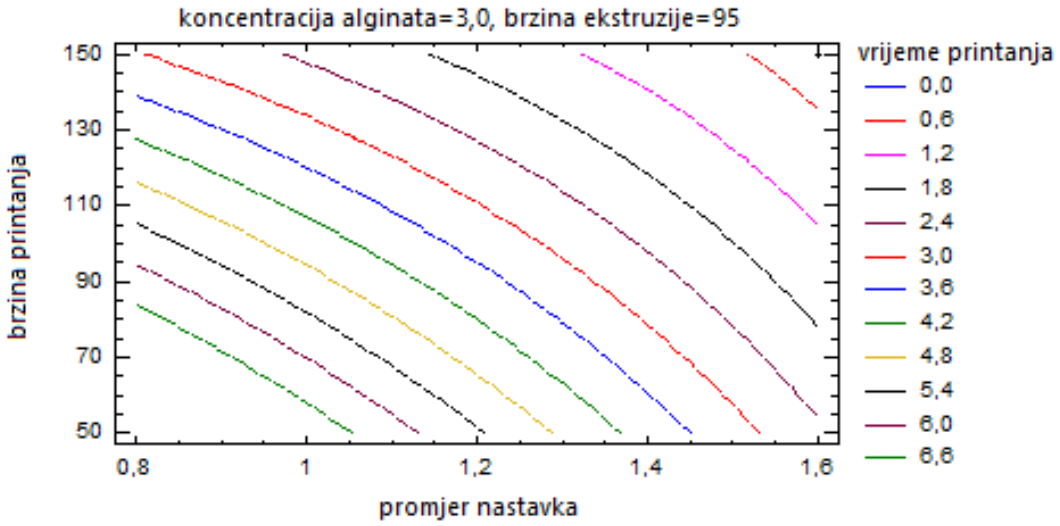
71	5	1,6	50	50	2,70	0,0081	0,0038	3,1120±0,5445	1,0185±0,0813	683,5425±10,1180	96732,8130±2977,3382
72	4	1,6	50	100	2,88	0,0086	0,0040	2,1030±0,4257	0,3095±0,0488	238,7860±63,1517	44820,6450±21703,2284
73	3	0,8	150	50	3,38	0,0101	0,0047	2,5245±0,8379	0,5825±0,0163	370,3040±10,2516	90139,9125±13241,3205
74	5	1,6	150	100	1,5	0,0045	0,0021	2,5805±0,0544	0,5310±0,0721	312,4470±41,2130	70582,8200±13946,4792
75	5	1,6	50	100	2,82	0,0085	0,0040	3,5830±0,3168	1,1395±0,0799	747,3340±105,9854	93519,4665±18960,9432
76	4	0,8	150	150	3,85	0,0116	0,0054	2,5395±0,2440	0,5315±0,0700	401,9535±25,1157	70859,8330±4936,1130
77	5	1,6	150	150	1,78	0,0053	0,0025	3,4205±0,0092	1,3705±0,0460	950,8985±16,6361	107259,2935±9715,5248
78	4	0,8	50	100	8,78	0,0263	0,0120	3,2440±0,1061	1,5040±0,1047	961,5340±86,2515	126483,9705±12144,4055
79	4	0,8	150	100	3,62	0,0109	0,0051	3,8390±0,0495	0,6640±0,0495	493,9880±22,0801	100389,3800±12222,7565
80	3	1,6	100	150	2,00	0,0060	0,0028	2,5440±0,9475	0,5605±0,0686	407,8105±84,5127	77397,3310±9323,7700
81	5	1,6	50	150	3,05	0,0092	0,0043	3,8180±0,9108	0,9915±0,8294	585,2355±421,9639	63325,0890±5562,9208
82	4	1,6	150	150	1,78	0,0053	0,0025	3,3955±1,6992	1,1865±0,9610	728,2010±502,4729	71690,8710±470,1058
83	5	1,6	100	150	2,05	0,0062	0,0029	2,7290±1,2728	0,8265±0,5183	547,0220±267,9864	60665,7680±12771,2140
84	4	1,6	150	100	1,50	0,0045	0,0021	3,0305±0,8224	1,1735±0,0262	852,1385±18,8734	165723,2090±77665,9982

4.1 ANALIZA VREMENA PRINTANJA

Vrijeme printanja za svaki uzorak mjereno je tako da početak mjerenja vremena označava trenutak početnog ekstrudiranja smjese, a završetak mjerenja zaustavljanje 3D printera nakon printanja. Rezultati vremena printanja za sve uzorke prikazani su u tablici 5. Iz rezultata prikazanih u tabici 5, jasno je vidljivo kako uzorak 30 (3/1,6/150/50) i uzorak 66 (5/1,6/150/50) pokazuju najniže vrijednosti vremena printanja (1,3 min), dok uzorak 6 (5/0,8/50/150) i uzorak 58 (4/0,8/50/150) pokazuju najviše vrijednosti vremena printanja (8,97 min i 9,03 min). Na slici 11 prikazana je odzivna površina te konturni dijagram (slika 12) za vrijeme printanja iz koje se jasno može vidjeti kako se vrijeme printanja smanjuje povećanjem promjera nastavka i brzine printanja i obrnuto, smanjenjem promjera nastavka i brzine printanja dolazi do povećanja vremena printanja. Rezultati brzine printanja slažu se s istraživanjem Wang i sur. (2018) koji navode kako upotreba nastavaka manjeg promjera omogućava 3D ispis dobre razlučivosti, ali se smanjenjem promjera nastavka povećava vrijeme potrebno za ispis. Razlike promjera nastavka na 3D printane gelove s ekstraktom lista masline vidljive su na slici 25.



Slika 11. Procijenjena odzivna površina za vrijeme printanja



Slika 12. Konturni dijagram odzivne površine za vrijeme printanja

Iz rezultata dobivenih analizom varijanci za vrijeme printanja (tablica 6) vidljivo je kako koncentracija alginata nema statistički značaj ($p>0,05$) na vrijeme printanja, dok je utjecaj parametara promjer nastavka i brzina printanja statistički značajan ($p=0,0000$) te brzina ekstruzije također ima statistički značaj ($p<0,05$). Promatrani su i međusobni odnosi nezavisnih varijabli na vrijeme printanja te je uočen statistički značaj ($p<0,05$) kod kvadratnih utjecaja faktora AB (koncentracija alginata*promjer nastavka), AC (koncentracija alginata*brzina printanja) i BC (promjer nastavka*brzina printanja).

Tablica 6. Analiza varijanci za vrijeme printanja

Izvor	*Suma kvadrata*	*Stupnjevi slobode*	*Srednje odstupanje*	*F-veličina*	*P-vrijednost*
A:Koncentracija alginata	0,0400167	1	0,0400167	0,02	0,8862
B:Promjer nastavka	80,8134	1	80,8134	41,70	0,0000
C:Brzina printanja	53,98	1	53,98	27,85	0,0000
D:Brzina ekstruzije	15,2961	1	15,2961	7,89	0,0065
AA	0,165694	1	0,165694	0,09	0,7709
AB	34,3591	1	34,3591	17,73	0,0001
AC	30,6731	1	30,6731	15,83	0,0002
AD	7,66367	1	7,66367	3,95	0,0507
BB	0,152792	1	0,152792	0,08	0,7797
BC	26,1121	1	26,1121	13,47	0,0005
BD	0,146944	1	0,146944	0,08	0,7839
CC	0,322553	1	0,322553	0,17	0,6846
CD	0,157344	1	0,157344	0,08	0,7765
DD	2,92506	1	2,92506	1,51	0,2234
Ukupna pogreška	133,721	69	1,93799		
Ukupna (korelacija)	386,676	83			

R-kvadratno = 65,4178 %
R-kvadratno (prilagođeno za stupnjeve slobode)= 58,4011 %
Standardna pogreška, procjena = 1,39212
Srednja apsolutna greška = 0,904224
Durbin-Watsonova statistika = 1,97828 (P=0,4924)
Lag 1 rezidual autokorelacija = 0,00794273
*Crveno označene vrijednosti označavaju statistički značajne vrijednosti ($p \leq 0,05$)

U tablici 7 dani su polinom i predviđene vrijednosti vremena printanja za alginatni gel s ekstraktom lista masline te rezultati optimizacije i optimalni faktori 3D printanja. Prema rezultatima, optimalno vrijeme printanja iznosi 0,353453 min, a optimalni faktori 3D printanja (A-koncentracija alginata; B-promjer nastavka; C- brzina printanja i D-brzina ekstruzije) iznose A=3 %, B=1,6 mm, C=150 i D=95,3382. Kako je parametar D na 3D printeru moguće postaviti u rasponu od 10 – 200, krećući se samo ±5, optimum za parametar D je 95.

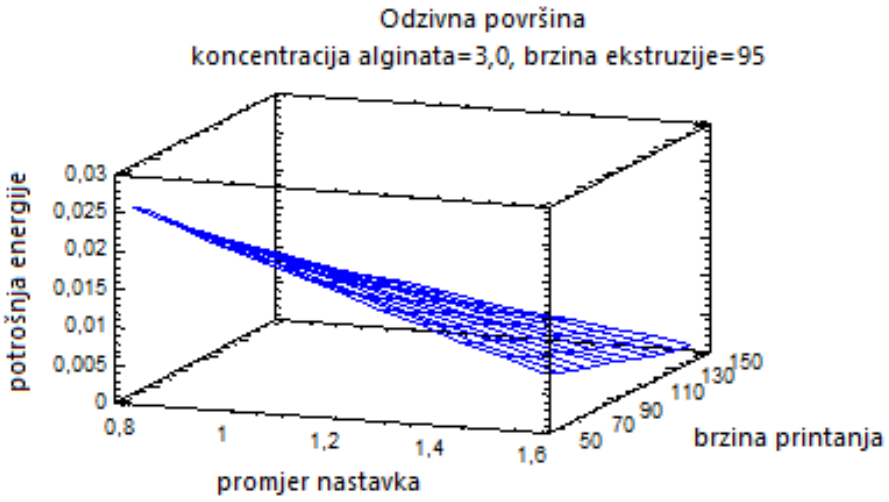
Tablica 7. Polinom i predviđena vrijednost vremena printanja te rezultat optimizacije

<table>
<tr><th></th><th>Polinom i predviđena vrijednost</th><th>Rezultat optimizacije</th></tr>
<tr><td>Vrijeme printanja</td><td>
Vrijeme printanja = 37,2169 - 4,92657*A- 18,1097*B - 0,157993*C - 0,0564185*D - 0,0932407*A^2+ 2,44236*A*B + 0,0184611*A*C + 0,00922778*A*D + 0,559606*B^2 + 0,0425833*B*C - 0,00319444*B*D + 0,000052037*C^2 + 0,0000264444*C*D + 0,000156704*D^2
<table>
<tr><th colspan="4"></th><th>Predviđeno</th></tr>
<tr><th>Koncentracija alginata</th><th>Promjer nastavka (mm)</th><th>Brzina printanja</th><th>Brzina ekstruzije</th><th>Vrijeme printanja (min)</th></tr>
<tr><td>4,0</td><td>1,2</td><td>100,0</td><td>100,0</td><td>3,52917</td></tr>
<tr><td>5,0</td><td>1,21587</td><td>109,613</td><td>66,4651</td><td>2,95305</td></tr>
<tr><td>6,0</td><td>1,05221</td><td>97,0668</td><td>34,9056</td><td>1,66628</td></tr>
<tr><td>7,0</td><td>0,842395</td><td>81,0339</td><td>19,8825</td><td>-1,16313</td></tr>
<tr><td>8,0</td><td>0,628292</td><td>64,9069</td><td>6,35281</td><td>-5,64225</td></tr>
<tr><td>9,0</td><td>0,412513</td><td>48,7936</td><td>-6,69546</td><td>-11,7746</td></tr>
</table>
</td><td>
Optimalna vrijednost = 0,353453 min
<table>
<tr><th>Faktor</th><th>Nizak</th><th>Visok</th><th>Optimalan</th></tr>
<tr><td>Koncentracija alginata (%)</td><td>3,0</td><td>5,0</td><td>3,0</td></tr>
<tr><td>Promjer nastavka (mm)</td><td>0,8</td><td>1,6</td><td>1,6</td></tr>
<tr><td>Brzina printanja</td><td>50,0</td><td>150,0</td><td>150,0</td></tr>
<tr><td>Brzina ekstruzije</td><td>50,0</td><td>150,0</td><td>95,3382</td></tr>
</table>
</td></tr>
</table>

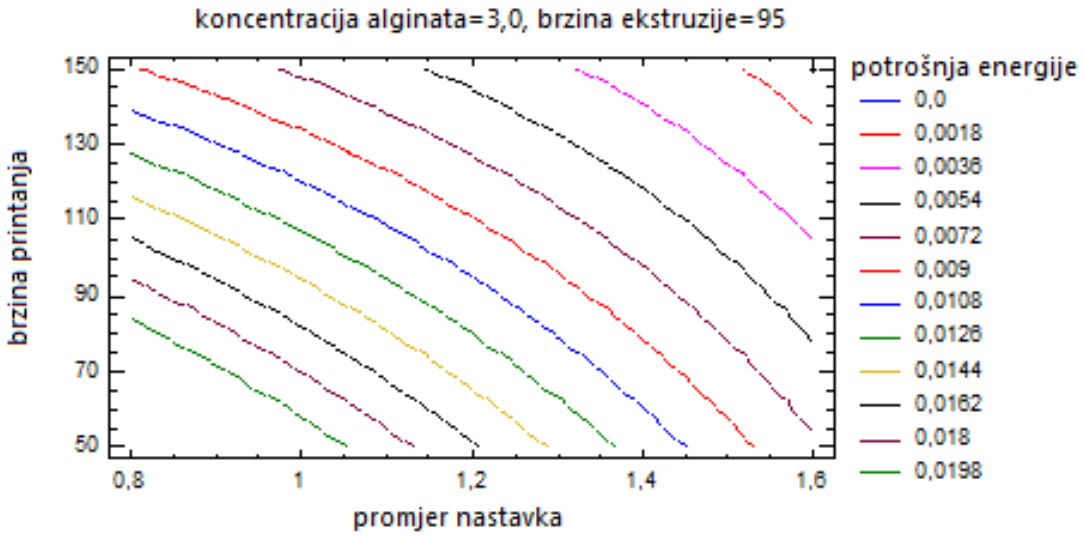
*A- koncentracija alginata, B-promjer nastavka, C-brzina printanja, D-brzina ekstruzije

4.2 ANALIZA POTROŠNJE ENERGIJE

Potrošnja energije izračunata je prema tehničkim specifikacijama 3D printera i vremenu potrebnom za 3D ispis uzoraka. Iz rezultata prikazanih u tablici 5 vidljivo je kako uzorak 30 (3/1,6/150/50) i uzorak 66 (5/1,6/150/50) pokazuju najniže vrijednosti potrošnje energije (0,0039 kWh), dok uzorak 6 (5/0,8/50/150) i uzorak 58 (4/0,8/50/150) pokazuju najviše vrijednosti potrošnje energije (0,02691 kWh i 0,02709 kWh). Iz grafičkog prikaza procijenjene odzivne površine (slika 13) i konturnog dijagrama odzivne površine (slika 14) za potrošnju energije vidljivo je da potrošnja energije pada kako se promjer nastavka i brzina printanja povećava i obrnuto, smanjenjem promjera nastavka i brzine printanja dolazi do povećanja potrošnje energije. Kako je parametar potrošnja energije direktno vezan na parametar vremena printanja, bilo je za očekivati kako će ta dva parametra biti u korelaciji.



Slika 13. Procijenjena odzivna površina za potrošnju energije



Slika 14. Konturni dijagram odzivne površine za potrošnju energije

Analizom varijanci za potrošnju energije (tablica 8) vidljivo je kako koncentracija alginata nema statistički značaj ($p>0,05$) na potrošnju energije, dok parametri promjer nastavka i brzina printanja su statistički značajni ($p=0,0000$), a brzina ekstruzije također ima statistički značaj ($p<0,05$). Promatrani su i međusobni odnosi nezavisnih varijabli na potrošnju energije, statistički značaj ($p<0,05$) uočen je kod kvadratnih utjecaja faktora AB (koncentracija alginata*promjer nastavka), AC (koncentracija alginata*brzina printanja) i BC (promjer nastavka*brzina printanja).

Tablica 8. Analiza varijanci za potrošnju energije

Izvor	*Suma kvadrata*	*Stupnjevi slobode*	*Srednje odstupanje*	*F-veličina*	*P-vrijednost*
A:Koncentracija alginata	$3{,}6015 \cdot 10^{-7}$	1	3,6015E-7	0,02	0,8862
B:Promjer nastavka	0,000727321	1	0,000727321	41,70	0,0000
C:Brzina printanja	0,00048582	1	0,00048582	27,85	0,0000
D:Brzina ekstruzije	0,000137665	1	0,000137665	7,89	0,0065
AA	0,00000149125	1	0,00000149125	0,09	0,7709
AB	0,000309232	1	0,000309232	17,73	0,0001
AC	0,000276058	1	0,000276058	15,83	0,0002
AD	0,000068973	1	0,000068973	3,95	0,0507
BB	0,00000137513	1	0,00000137513	0,08	0,7797
BC	0,000235009	1	0,000235009	13,47	0,0005
BD	0,0000013225	1	0,0000013225	0,08	0,7839
CC	0,00000290298	1	0,00000290298	0,17	0,6846
CD	0,0000014161	1	0,0000014161	0,08	0,7765
DD	0,0000263255	1	0,0000263255	1,51	0,2234
Ukupna pogreška	0,00120349	69	0,0000174419		
Ukupna (korelacija)	0,00348008	83			

R-kvadratno = 65,4178 %
R-kvadratno (prilagođeno za stupnjeve slobode)= 58,4011 %
Standardna pogreška, procjena = 0,00417635
Srednja apsolutna greška = 0,00271267
Durbin-Watsonova statistika = 1,97828 (P=0,4924)
Lag 1 rezidual autokorelacija = 0,00794273
*Crveno označene vrijednosti označavaju statistički značajne vrijednosti ($p \leq 0{,}05$)

U tablici 9 dani su polinom i predviđene potrošnje energije za alginatni gel s ekstraktom lista masline te rezultati optimizacije i optimalni faktori 3D printanja. Prema rezultatima, optimalna potrošnja energije je 0,00106036 kWh, a optimalni faktori 3D printanja (A-koncentracija alginata; B-promjer nastavka; C- brzina printanja i D-brzina ekstruzije) iznose A=3 %, B=1,6 mm, C=150 i D=95,3382. Kako je parametar D na 3D printeru moguće postaviti u rasponu od 10 – 200, krećući se samo ±5, optimum za parametar D je 95. Cilj optimizacije bio je naći optimalne parametre 3D printanja za najmanju potrošnju energije što podržava održivi razvoj.

Tablica 9. Polinom i predviđena vrijednost potrošnje energije te rezultat optimizacije

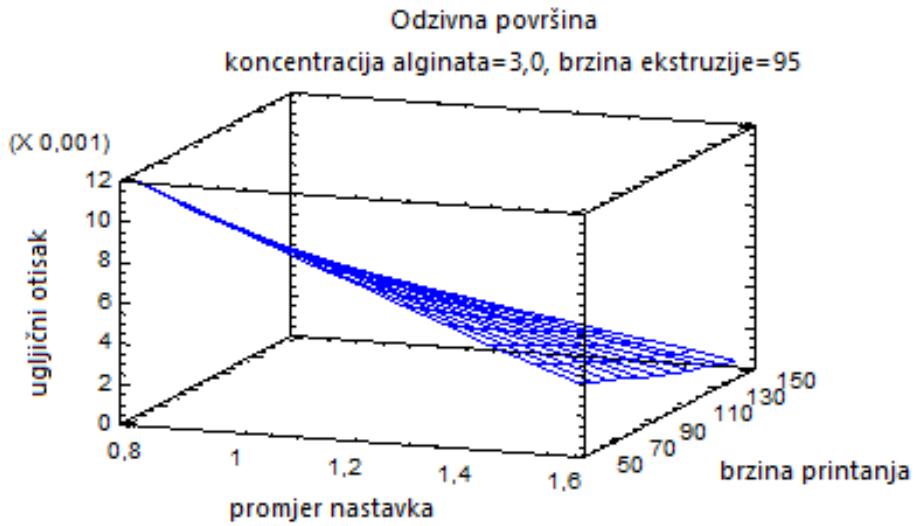
<table>
<tr><th></th><th>Polinom i predviđena vrijednost</th><th>Rezultat optimizacije</th></tr>
<tr><td>Potrošnja energije</td><td>
Potrošnja energije = 0,111651 - 0,0147797*A- 0,0543292*B - 0,000473978*C - 0,000169256*D - 0,000279722*A^2 + 0,00732708*A*B + 0,0000553833*A*C + 0,0000276833*A*D + 0,00167882*B^2+ 0,00012775*B*C - 0,00000958333*B*D + 1,56111*10^{-7} *C^2 + 7,93333*10^{-8}*C*D + 4,70111*10^{-7}*D^2
<table>
<tr><th></th><th></th><th></th><th></th><th>Predviđeno</th></tr>
<tr><th>Koncentracija alginata</th><th>Promjer nastavka (mm)</th><th>Brzina printanja</th><th>Brzina ekstruzije</th><th>Potrošnja energije (kWh)</th></tr>
<tr><td>4,0</td><td>1,2</td><td>100,0</td><td>100,0</td><td>0,0105875</td></tr>
<tr><td>5,0</td><td>1,21632</td><td>109,649</td><td>66,3332</td><td>0,00885519</td></tr>
<tr><td>6,0</td><td>1,05239</td><td>97,0625</td><td>34,8647</td><td>0,00499854</td></tr>
<tr><td>7,0</td><td>0,842576</td><td>81,0221</td><td>19,8567</td><td></td></tr>
<tr><td>8,0</td><td>0,628491</td><td>64,8902</td><td>6,33364</td><td>-0,0169261</td></tr>
<tr><td>9,0</td><td>0,41273</td><td>48,7729</td><td>-6,71072</td><td>-0,0353226</td></tr>
</table>
</td><td>
Optimalna vrijednost == 0,00106036 kWh
<table>
<tr><th>Faktor</th><th>Nizak</th><th>Visok</th><th>Optimalan</th></tr>
<tr><td>Koncentracija alginata (%)</td><td>3,0</td><td>5,0</td><td>3,0</td></tr>
<tr><td>Promjer nastavka (mm)</td><td>0,8</td><td>1,6</td><td>1,6</td></tr>
<tr><td>Brzina printanja</td><td>50,0</td><td>150,0</td><td>150,0</td></tr>
<tr><td>Brzina ekstruzije</td><td>50,0</td><td>150,0</td><td>95,3382</td></tr>
</table>
</td></tr>
</table>

*A- koncentracija alginata, B-promjer nastavka, C-brzina printanja, D-brzina ekstruzije

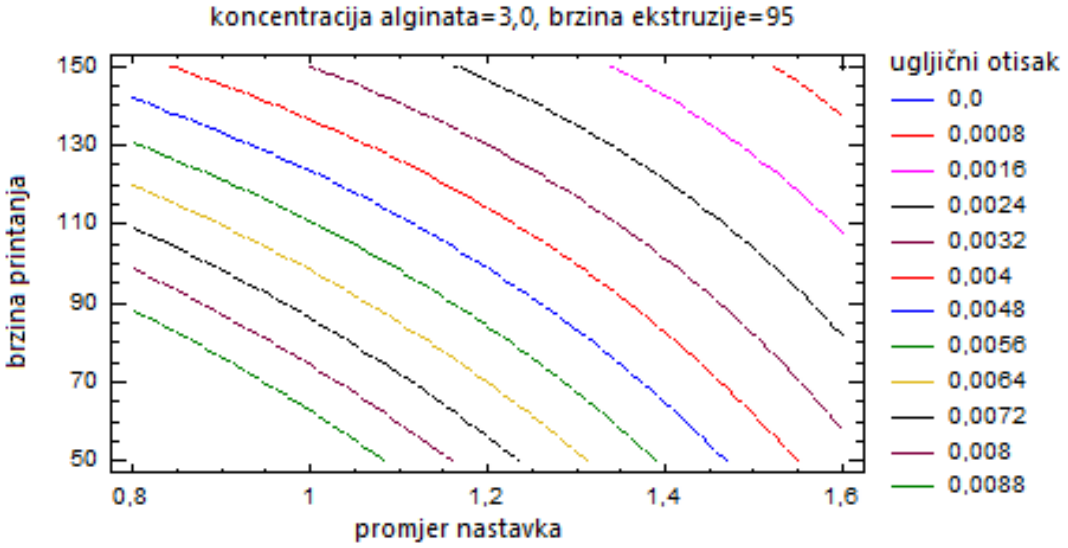
4.3 ANALIZA UGLJIČNOG OTISKA

Ugljični otisak predstavlja mjeru ukupne količine emisije CO_2 izravno ili neizravno uzrokovana nekom aktivnošću (Li i sur., 2017b). Ugljični otisak ima potencijal da postane polazna točka za osvješćivanje potrošača te poticanje rasprava o utjecaju procesa i proizvoda na okoliš što u konačnici podiže svijest potrošača, ali i industrije o održivosti samih procesa i proizvoda (Weidema i sur., 2018). Na temelju podataka za potrošnju energije izračunat je ugljični otisak procesa 3D printanja. Ugljični otisak određen pomoću alata CCaLC2 te su dobivene vrijednosti prikazane u tablici 5 iz kojih je vidljivo kako uzorak 30 (3/1,6/150/50) i uzorak 66 (5/1,6/150/50) pokazuju najniže vrijednosti ugljičnog otiska (0,00182 $kgCO_2$ fu^{-1}), dok uzorak 6 (5/0,8/50/150) i uzorak 58 (4/0,8/50/150) pokazuju najviše vrijednosti ugljičnog otiska (0,013 $kgCO_2$ fu^{-1}). Grafičkim prikazom procijenjene odzivne površine (slika 15) i konturnog dijagrama odzivne površine (slika 16) za potrošnju energije vidljivo je da se ugljični otisak smanjuje kako se promjer nastavka i brzina printanja povećavaju i obrnuto, smanjenjem promjera nastavka i brzine printanja dolazi do povećanja ugljičnog otiska što je u direktnoj korelaciji s potrošnjom energije, odnosno vremenom printanja. Bilo je i za očekivati kako će

sva ta 3 parametra (vrijeme printanja, potrošnja energije i ugljični otisak) biti u međusobnoj korelaciji



Slika 15. Procijenjena odzivna površina za ugljični otisak



Slika 16. Konturni dijagram odzivne površine za emisiju ugljični otisak

Analizom varijanci za ugljični otisak (tablica 10) vidljivo je kako koncentracija alginata nema statistički značaj ($p>0,05$) na ugljični otisak, dok parametri promjer nastavka i brzina printanja su statistički značajni ($p=0,0000$), a brzina ekstruzije također ima statistički značaj ($p<0,05$). Promatrani su i međusobni odnosi nezavisnih varijabli na ugljični otisak te je statistički značaj ($p<0,05$) uočen je kod kvadratnih utjecaja faktora AB (koncentracija alginata*promjer nastavka), AC (koncentracija alginata*brzina printanja) i BC (promjer nastavka*brzina printanja).

Tablica 10. Analiza varijanci za ugljični otisak

Izvor	*Suma kvadrata*	*Stupnjevi slobode*	*Srednje odstupanje*	*F-veličina*	*P-vrijednost*
A:Koncentracija alginata	$1{,}51474 \cdot 10^{-7}$	1	$1{,}51474 \cdot 10^{-7}$	0,04	0,8430
B:Promjer nastavka	0,000157252	1	0,000157252	41,03	0,0000
C:Brzina printanja	0,000103612	1	0,000103612	27,04	0,0000
D:Brzina ekstruzije	0,0000299863	1	0,0000299863	7,82	0,0067
AA	$4{,}44494 \cdot 10^{-7}$	1	$4{,}44494 \cdot 10^{-7}$	0,12	0,7345
AB	0,0000643471	1	0,0000643471	16,79	0,0001
AC	0,0000583696	1	0,0000583696	15,23	0,0002
AD	0,00001521	1	0,00001521	3,97	0,0503
BB	$3{,}06086 \cdot 10^{-7}$	1	$3{,}06086 \cdot 10^{-7}$	0,08	0,7783
BC	0,0000490233	1	0,0000490233	12,79	0,0006
BD	$3{,}56011 \cdot 10^{-7}$	1	$3{,}56011 \cdot 10^{-7}$	0,09	0,7614
CC	$4{,}91678 \cdot 10^{-7}$	1	$4{,}91678 \cdot 10^{-7}$	0,13	0,7213
CD	$3{,}249 \cdot 10^{-7}$	1	$3{,}249 \cdot 10^{-7}$	0,08	0,7718
DD	0,00000622982	1	0,00000622982	1,63	0,2066
Ukupna pogreška	0,000264432	69	0,00000383234		
Ukupna (korelacija)	0,000750763	83			

R-kvadratno = 64,7783 %
R-kvadratno (prilagođeno za stupnjeve slobode)= 57,6318 %
Standardna pogreška, procjena = 0,00195764
Srednja apsolutna greška = 0,00127453
Durbin-Watsonova statistika = 2,00882 (P=0,5487)
Lag 1 rezidual autokorelacija = -0,00724422
*Crveno označene vrijednosti označavaju statistički značajne vrijednosti ($p \leq 0{,}05$)

U tablici 11 dani su polinom i predviđene vrijednosti ugljičnog otiska za alginatni gel s ekstraktom lista masline te rezultati optimizacije i optimalni faktori 3D printanja. Prema rezultatima, optimalna vrijednost ugljičnog otiska iznosi 0,000488635 $kgCO_2\ fu^{-1}$, a optimalni faktori 3D printanja (A-koncentracija alginata; B-promjer nastavka; C- brzina printanja i D-brzina ekstruzije) iznose A=3 %, B=1,6 mm, C=149,999 i D=96,0512. Kako je parametar C na 3D printeru moguće postaviti u rasponu od 10 – 200, krećući se samo ±10, optimum za parametar C izosi 150, dok je parametar D na 3D printeru moguće postaviti u rasponu od 10 – 200, krećući se samo ±5, optimum za parametar D je 95. Optimiranje je provedeno u smjeru najnižeg ugljičnog otiska.

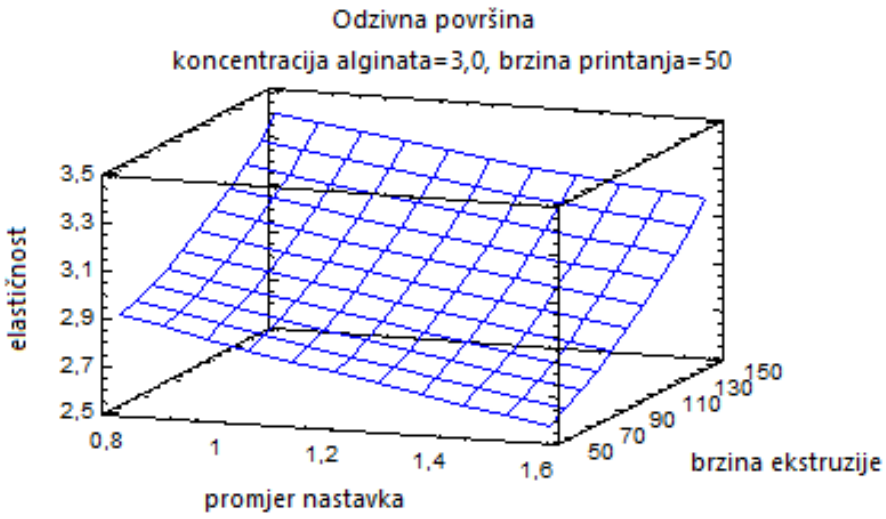
Tablica 11. Polinom i predviđena vrijednost ugljičnog otiska te rezultat optimizacije

<table>
<tr><th></th><th>Polinom i predviđena vrijednost</th><th>Rezultat optimizacije</th></tr>
<tr><td>Ugljični otisak</td><td>
Ugljični otisak =0,0509746 - 0,00658281*A- 0,0248741*B - 0,000216236*C - 0,0000806679*D - 0,000152716*A^2 + 0,00334236*A*B + 0,0000254667*A*C + 0,000013*A*D + 0,000792052*B^2 + 0,0000583472*B*C - 0,00000497222*B*D + 6,42469*10^{-8}*C^2 + 3,8*10^{-8}*C*D + 2,28691*10^{-7}*D^2
<table>
<tr><th></th><th></th><th></th><th></th><th>Predviđeno</th></tr>
<tr><th>Koncentracija alginata</th><th>Promjer nastavka (mm)</th><th>Brzina printanja</th><th>Brzina ekstruzije</th><th>Ugljični otisak ($kgCO_2\ fu^{-1}$)</th></tr>
<tr><td>4,0</td><td>1,2</td><td>100,0</td><td>100,0</td><td>0,00494556</td></tr>
<tr><td>5,0</td><td>1,45686</td><td>136,38</td><td>112,715</td><td>0,00560274</td></tr>
<tr><td>6,0</td><td>1,70178</td><td>172,99</td><td>161,728</td><td>0,0134418</td></tr>
<tr><td>7,0</td><td>2,02805</td><td>217,734</td><td>204,964</td><td>0,0295704</td></tr>
<tr><td>8,0</td><td>2,38006</td><td>264,967</td><td>244,124</td><td>0,0543513</td></tr>
<tr><td>9,0</td><td>2,74464</td><td>313,394</td><td>280,679</td><td>0,0879043</td></tr>
</table>
</td><td>
Optimalna vrijednost =0,000488635 $kgCO_2\ fu^{-1}$
<table>
<tr><th>Faktor</th><th>Nizak</th><th>Visok</th><th>Optimalan</th></tr>
<tr><td>Koncentracija alginata (%)</td><td>3,0</td><td>5,0</td><td>3,0</td></tr>
<tr><td>Promjer nastavka (mm)</td><td>0,8</td><td>1,6</td><td>1,6</td></tr>
<tr><td>Brzina printanja</td><td>50,0</td><td>150,0</td><td>149,999</td></tr>
<tr><td>Brzina ekstruzije</td><td>50,0</td><td>150,0</td><td>96,0512</td></tr>
</table>
</td></tr>
</table>

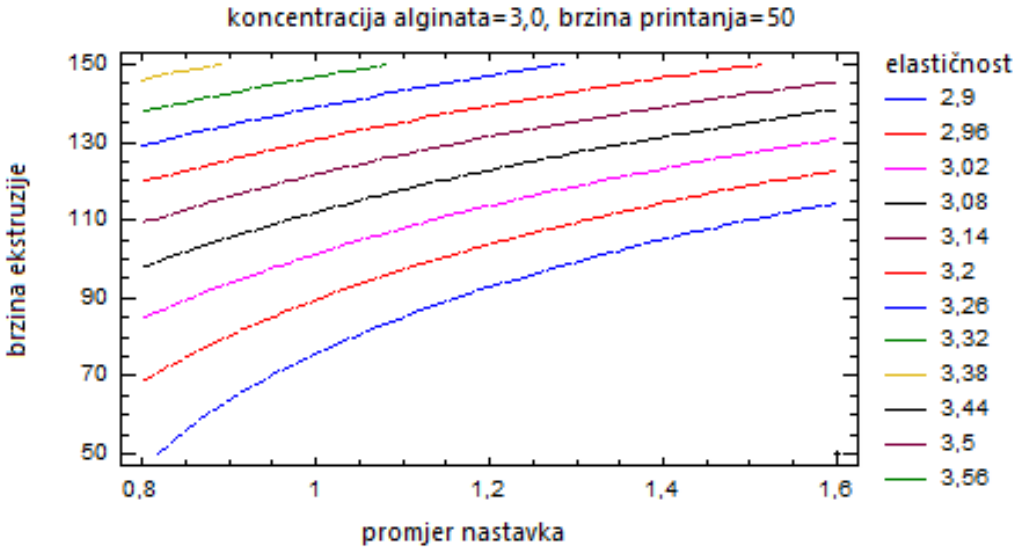
*A- koncentracija alginata, B-promjer nastavka, C-brzina printanja, D-brzina ekstruzije

4.4 ANALIZA SVOJSTVA ELASTIČNOSTI

Teksturalni parametar elastičnosti definira se kao udaljenost sonde do točke loma uzorka (Belščak-Cvitanović i sur., 2014). Rezultati mjerenja elastičnosti alginatnog gela s ekstraktom lista masline prikazani su u tablici 5 iz kojih je vidljivo kako uzorak 1 (3/1,6/100/50) i uzorak 70 (5/1,6/100/50) pokazuju najniže vrijednosti elastičnosti (1,568 mm i 1,568 mm), dok uzorak 15 (4/0,8/100/100) i uzorak 16 (4/1,2/100/150) pokazuju najviše vrijednosti elastičnosti (4,5105 mm i 4,5615 mm). Grafičkim prikazom procijenjene odzivne površine (slika 17) i konturnog dijagrama odzivne površine (slika 18) za parametar elastičnosti vidljivo je da elastičnost pada povećanjem promjera nastavka, dok raste povećanjem brzine ekstruzije.



Slika 17. Procijenjena odzivna površina za elastičnost



Slika 18. Konturni dijagram odzivne površine za elastičnost

Analizom varijanci za parametar elastičnosti (tablica 12) vidljivo je kako nezavisne varijable i međusobni odnosi nezavisnih varijabli nemanju statistički značajan utjecaj ($p>0,05$) na elastičnost.

Tablica 12. Analiza varijanci za elastičnost

Izvor	*Suma kvadrata*	*Stupnjevi slobode*	*Srednje odstupanje*	*F-veličina*	*P-vrijednost*
A:Koncentracija alginata	0,00783612	1	0,00783612	0,02	0,8941
B:Promjer nastavka	0,78723	1	0,78723	1,79	0,1850
C:Brzina printanja	0,0417779	1	0,0417779	0,10	0,7587
D:Brzina ekstruzije	0,783491	1	0,783491	1,78	0,1861
AA	1,47939	1	1,47939	3,37	0,0708
AB	0,000458674	1	0,000458674	0,00	0,9743
AC	0,0196934	1	0,0196934	0,04	0,8329
AD	1,01153	1	1,01153	2,30	0,1337
BB	0,00179233	1	0,00179233	0,00	0,9492
BC	0,0118266	1	0,0118266	0,03	0,8701
BD	0,0258406	1	0,0258406	0,06	0,8091
CC	0,0433486	1	0,0433486	0,10	0,7543
CD	0,00421417	1	0,00421417	0,01	0,9223
DD	0,088713	1	0,088713	0,20	0,6545
Ukupna pogreška	30,3051	69	0,439205		
Ukupna (korelacija)	34,602	83			

R-kvadratno = 12,4179 %
R-kvadratno (prilagođeno za stupnjeve slobode)= 0,0 %
Standardna pogreška, procjena = 0,662725
Srednja apsolutna greška = 0,48181
Durbin-Watsonova statistika = 2,31846 (P=0,9413)
Lag 1 rezidual autokorelacija = -0,179937

U tablici 13 dani su polinom i predviđene vrijednosti elastičnosti za alginatni gel s ekstraktom lista masline te rezultati optimizacije i optimalni faktori 3D printanja (A-koncentracija alginata; B-promjer nastavka; C- brzina printanja i D-brzina ekstruzije). Optimalna vrijednost elastičnosti iznosi 2,57042 mm dok su optimalni faktori 3D printanja A=3 %, B=1,6 mm, C=50 i D=50.

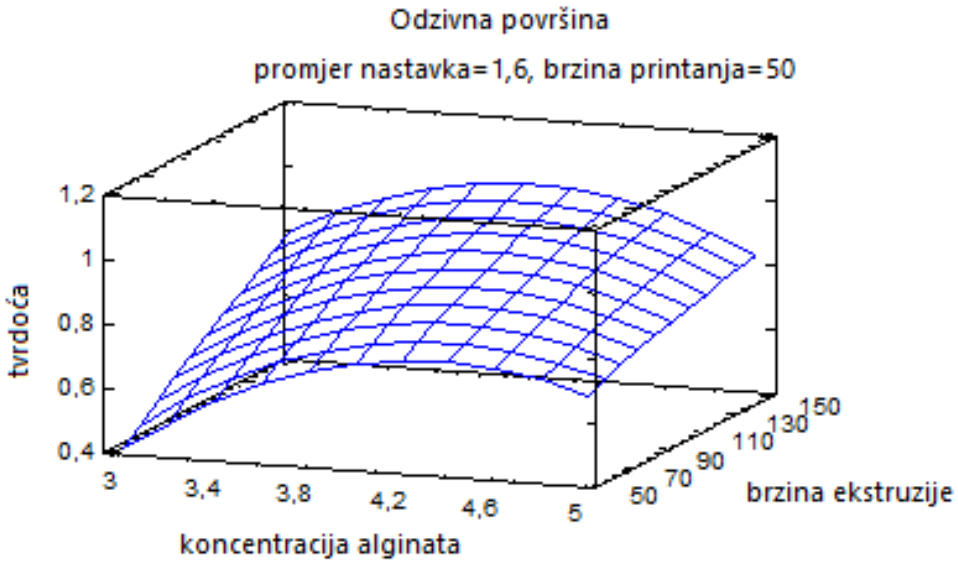
Tablica 13. Polinom i predviđena vrijednost elastičnosti te rezultat optimizacije

<table>
<tr><th></th><th>Polinom i predviđena vrijednost</th><th>Rezultat optimizacije</th></tr>
<tr><td>Elastičnost</td><td>
Elastičnost =-2,0425 + 2,58814*A- 0,707593*B + 0,00472244*C + 0,00832077*D - 0,278608*A^2 + 0,00892361*A*B - 0,000467778*A*C - 0,0033525*A*D + 0,0606096*B^2 + 0,00090625*B*C + 0,00133958*B*D - 0,0000190765*C^2 + 0,00000432778*C*D + 0,0000272901*D^2
<table>
<tr><th></th><th></th><th></th><th></th><th>Predviđeno</th></tr>
<tr><th>Koncentracija alginata</th><th>Promjer nastavka (mm)</th><th>Brzina printanja</th><th>Brzina ekstruzije</th><th>Elastičnost (mm)</th></tr>
<tr><td>4,0</td><td>1,2</td><td>100,0</td><td>100,0</td><td>3,30444</td></tr>
<tr><td>5,0</td><td>0,2456</td><td>151,88</td><td>144,702</td><td>3,22219</td></tr>
<tr><td>6,0</td><td>0,291779</td><td>159,045</td><td>147,111</td><td>2,14926</td></tr>
<tr><td>7,0</td><td>0,318442</td><td>164,628</td><td>153,47</td><td>0,485257</td></tr>
<tr><td>8,0</td><td>0,335992</td><td>169,415</td><td>161,472</td><td>-1,7896</td></tr>
<tr><td>9,0</td><td>0,348285</td><td>173,718</td><td>170,353</td><td>-4,68246</td></tr>
</table>
</td><td>
Optimalna vrijednost =2,57042 mm
<table>
<tr><th>Faktor</th><th>Nizak</th><th>Visok</th><th>Optimalan</th></tr>
<tr><td>Koncentracija alginata (%)</td><td>3,0</td><td>5,0</td><td>3,0</td></tr>
<tr><td>Promjer nastavka (mm)</td><td>0,8</td><td>1,6</td><td>1,6</td></tr>
<tr><td>Brzina printanja</td><td>50,0</td><td>150,0</td><td>50,0</td></tr>
<tr><td>Brzina ekstruzije</td><td>50,0</td><td>150,0</td><td>50,0</td></tr>
</table>
</td></tr>
</table>

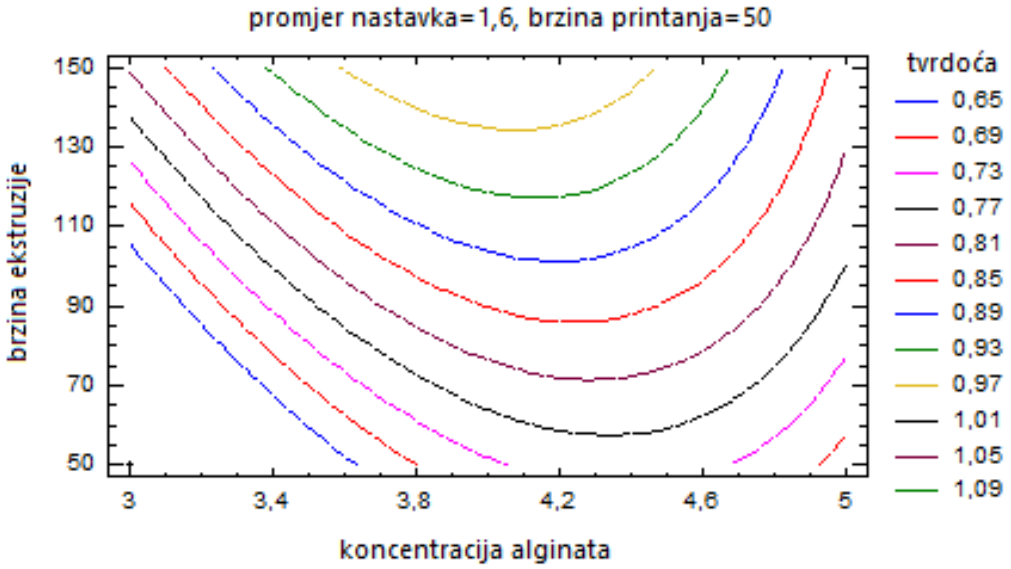
*A- koncentracija alginata, B-promjer nastavka, C-brzina printanja, D-brzina ekstruzije

4.5 ANALIZA SVOJSTVA TVRDOĆE

Tvrdoća predstavlja maksimalnu silu potrebno za probijanje uzorka tj. to je maksimalni otpor površine uzorka na prodiranje sonde (Belščak-Cvitanović i sur., 2014). Rezultati instrumentalne analize teksture za parametar tvrdoće prikazani su u tablici 5 iz kojih je vidljivo kako uzorak 30 (3/1,6/150/50) i uzorak 1 (3/1,6/100/50) pokazuju najniže vrijednosti tvrdoće (0,1805 N i 0,2035 N), dok uzorak 38 (3/1,6/100/100) i uzorak 65 (4/0,8/100/150) pokazuju najviše vrijednosti tvrdoće (1,556 N i 1,604 N). Grafičkim prikazom procijenjene odzivne površine (slika 19) i konturnog dijagrama odzivne površine za tvrdoću (slika 20) vidljivo je da parametar tvrdoće raste kako se povećava brzina ekstruzije, dok su najtvrđi isprintani gelovi u rasponu koncentracije alginata od 3,8 % do 4,6 %. Prema istraživanju Wang i sur. (2018) koji su ispitivali 3D printanje surimi gela, navode kako postoji linearna povezanost između brzine printanja i brzine ekstruzije te povećanjem brzine ekstruzije rezultira većim promjerom ekstrudiranih slojeva zbog veće ekstruzije volumena, odnosno, mase printane smjese/materijala. Smanjenjem brzine ekstruzije dolazi do nekonzistentnog 3D printanja, što se može vidjeti i na slici 26 koja prikazuje isprintane gelove promjenom brzine ekstruzije. Broj i debljina slojeva 3D isprintanih gelova od značajnog su utjecaja na teksturalna svojstva.



Slika 19. Procijenjena odzivna površina za tvrdoću



Slika 20. Konturni dijagram odzivne površine za tvrdoću

Analizom varijanci za parametar tvrdoće (tablica 14) vidljivo je kako brzina ekstruzije ima statistički značajan utjecaj ($p<0,05$) na tvrdoću, dok utjecaj ostalih nezavisnih varijabli nije statistički značajan ($p>0,05$). Promatranjem međusobnih odnosa nezavisnih varijabli, statistički značajnim ($p<0,05$) se pokazao kvadratni utjecaj faktora AA (koncentracija alginata*koncentracija alginata).

Tablica 14. Analiza varijanci za tvrdoću

Izvor	*Suma kvadrata*	*Stupnjevi slobode*	*Srednje odstupanje*	*F-veličina*	*P-vrijednost*
A:Koncentracija alginata	0,148838	1	0,148838	1,18	0,2815
B:Promjer nastavka	0,0806973	1	0,0806973	0,64	0,4269
C:Brzina printanja	0,0001215	1	0,0001215	0,00	0,9753
D:Brzina ekstruzije	0,76517	1	0,76517	6,06	0,0163
AA	0,63048	1	0,63048	4,99	0,0287
AB	0,0125067	1	0,0125067	0,10	0,7540
AC	$2,77778 \cdot 10^{-8}$	1	$2,77778 \cdot 10^{-8}$	0,00	0,9996
AD	0,13524	1	0,13524	1,07	0,3044
BB	0,0127541	1	0,0127541	0,10	0,7516
BC	0,00070225	1	0,00070225	0,01	0,9408
BD	0,00093534	1	0,00093534	0,01	0,9317
CC	0,0152317	1	0,0152317	0,12	0,7295
CD	0,025921	1	0,025921	0,21	0,6520
DD	0,00450895	1	0,00450895	0,04	0,8507
Ukupna pogreška	8,71525	69	0,126308		
Ukupna (korelacija)	10,5628	83			

R-kvadratno = 17,491 %
R-kvadratno (prilagođeno za stupnjeve slobode)= 0,749985 %
Standardna pogreška, procjena = 0,355398
Srednja apsolutna greška = 0,252787
Durbin-Watsonova statistika = 2,35929 (P=0,9607)
Lag 1 rezidual autokorelacija = -0,188609
*Crveno označene vrijednosti označavaju statistički značajne vrijednosti ($p \leq 0,05$)

U tablici 15 dani su polinom i predviđene vrijednosti tvrdoće za alginatni gel s ekstraktom lista masline te rezultati optimizacije i optimalni faktori 3D printanja. Optimalna vrijednost tvrdoće iznosi 0,409338 N, a optimalni faktori 3D printanja (A-koncentracija alginata; B-promjer nastavka; C- brzina printanja i D-brzina ekstruzije) su A=3 %, B=1,56928 mm, C=50,0001 i D=50. Optimum za parametar B zbog dostupna 3 različita promjera nastavka (0,8, 1,2 i 1,6 mm), iznosi 1,6 mm. Parametar C na 3D printeru moguće je postaviti u rasponu od 10 – 200, krećući se samo ±10, zbog toga, optimum za parametar C iznosi 50.

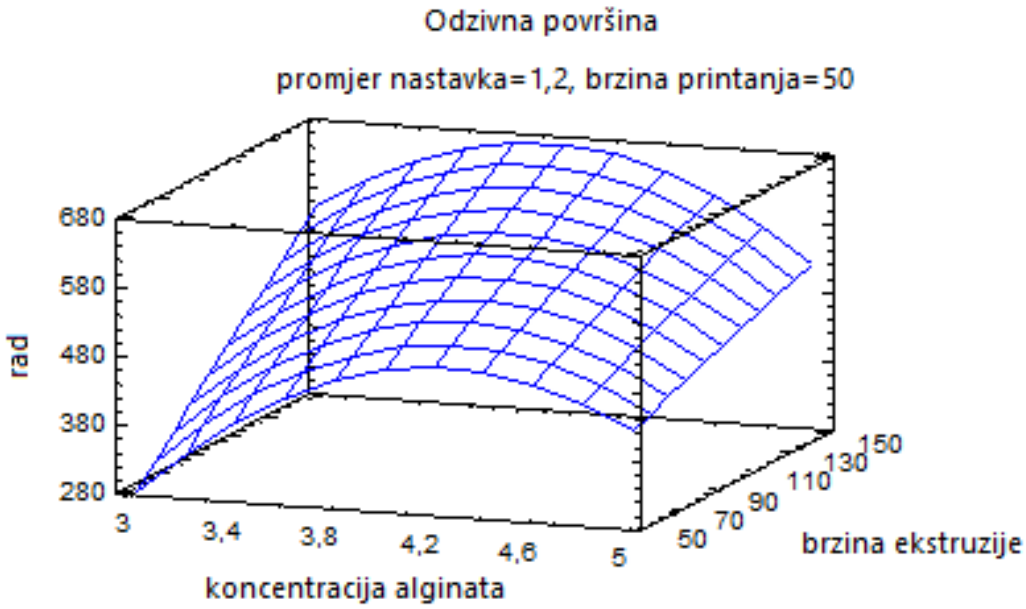
Tablica 15. Polinom i predviđena vrijednost tvrdoće te rezultat optimizacije

<table>
<tr><th></th><th>Polinom i predviđena vrijednost</th><th>Rezultat optimizacije</th></tr>
<tr><td>Tvrdoća</td><td>
Tvrdoća=-2,69978 + 1,57416*A- 0,623495*B + 0,00362772*C + 0,00989373*D - 0,181881*A^2 + 0,0465972*A*B + 5,55556E-7*A*C - 0,00122583*A*D + 0,16168*B^2 - 0,000220833*B*C - 0,000254861*B*D - 0,000011308*C^2 - 0,0000107333*C*D - 0,00000615247*D^2
<table>
<tr><th></th><th></th><th></th><th></th><th>Predviđeno</th></tr>
<tr><th>Koncentracija alginata</th><th>Promjer nastavka (mm)</th><th>Brzina printanja</th><th>Brzina ekstruzije</th><th>Tvrdoća (N)</th></tr>
<tr><td>4,0</td><td>1,2</td><td>100,0</td><td>100,0</td><td>0,918069</td></tr>
<tr><td>5,0</td><td>1,18655</td><td>103,86</td><td>117,201</td><td>0,806743</td></tr>
<tr><td>6,0</td><td>1,19835</td><td>105,101</td><td>115,268</td><td>0,292071</td></tr>
<tr><td>7,0</td><td>1,19602</td><td>105,888</td><td>117,859</td><td>-0,587963</td></tr>
<tr><td>8,0</td><td>1,18865</td><td>106,546</td><td>122,278</td><td>-1,84404</td></tr>
<tr><td>9,0</td><td>1,17874</td><td>107,152</td><td>127,691</td><td>-3,48009</td></tr>
</table>
</td><td>
Optimalna vrijednost = 0,409338 N
<table>
<tr><th>Faktor</th><th>Nizak</th><th>Visok</th><th>Optimalan</th></tr>
<tr><td>Koncentracija alginata (%)</td><td>3,0</td><td>5,0</td><td>3,0</td></tr>
<tr><td>Promjer nastavka (mm)</td><td>0,8</td><td>1,6</td><td>1,56928</td></tr>
<tr><td>Brzina printanja</td><td>50,0</td><td>150,0</td><td>50,0001</td></tr>
<tr><td>Brzina ekstruzije</td><td>50,0</td><td>150,0</td><td>50,0</td></tr>
</table>
</td></tr>
</table>

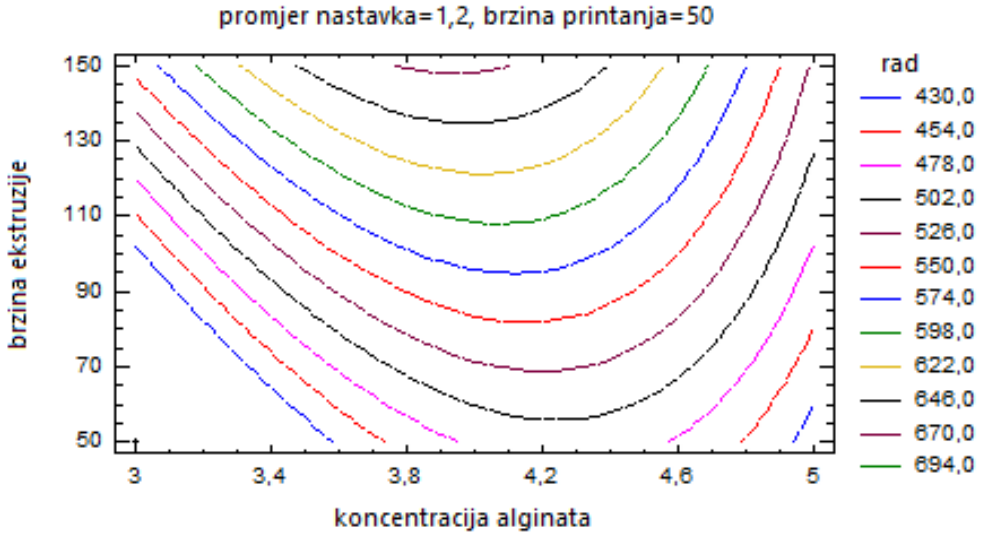
*A- koncentracija alginata, B-promjer nastavka, C-brzina printanja, D-brzina ekstruzije

4.6 ANALIZA SVOJSTVA RADA

Parametar rada predstavlja potrebnu silu za zagriz uzorka. Rezultati instrumentalne analize teksture za parametar rada prikazani su u tablici 5 iz kojih je vidljivo kako uzorak 30 (3/1,6/150/50) i uzorak 3 (3/1,2/50/50) pokazuju najniže vrijednosti rada (135,3915 g s^{-1} i 142,709 g s^{-1}), dok uzorak 38 (3/1,6/100/100) i uzorak 65 (4/0,8/100/150) pokazuju najviše vrijednosti rada (1016,9365 g s^{-1} i 1029,9035 g s^{-1}). Grafičkim prikazom procijenjene odzivne površine (slika 21) i konturnog dijagrama odzivne površine (slika 22) za parametar rada vidljivo je da vrijednosti rad rastu povećanjem brzine ekstruzije. Najmanji rad potreban je za isprintani gelove s koncentracijom alginata 3 % i 5 %. Parametar rada usko je povezan s parametrom tvrdoće i ta dva parametra su u međusobnoj korelaciji. Rad potreban za zagriz povezan je upravo s lomom uzorka, odnosno upotrebljenoj sili za deformaciju (Kim i sur., 2011).



Slika 21. Procijenjena odzivna površina za rad



Slika 22. Konturni dijagram odzivne površine za rad

Analizom varijanci za parametar rada (tablica 16) vidljivo je kako brzina ekstruzije ima statistički značajan utjecaj ($p<0,05$) na rad, dok utjecaj ostalih nezavisnih varijabli nije statistički značajan ($p>0,05$). Promatranjem međusobnih odnosa nezavisnih varijabli, statistički značajnim ($p<0,05$) se pokazao kvadratni utjecaj faktora AA (koncentracija alginata*koncentracija alginata).

Tablica 16. Analiza varijanci za rad

Izvor	*Suma kvadrata*	*Stupnjevi slobode*	*Srednje odstupanje*	*F-veličina*	*P-vrijednost*
A:Koncentracija alginata	23249,6	1	23249,6	0,43	0,5139
B:Promjer nastavka	16687,3	1	16687,3	0,31	0,5801
C:Brzina printanja	77,0883	1	77,0883	0,00	0,9700
D:Brzina ekstruzije	286042	1	286042	5,30	0,0244
AA	335362	1	335362	6,21	0,0151
AB	2045,34	1	2045,34	0,04	0,8463
AC	863,419	1	863,419	0,02	0,8997
AD	67564,8	1	67564,8	1,25	0,2672
BB	20059,5	1	20059,5	0,37	0,5442
BC	151,144	1	151,144	0,00	0,9580
BD	446,625	1	446,625	0,01	0,9278
CC	2580,2	1	2580,2	0,05	0,8276
CD	18826,1	1	18826,1	0,35	0,5568
DD	421,734	1	421,734	0,01	0,9298
Ukupna pogreška	$3,72599 \cdot 10^6$	69	53999,9		
Ukupna (korelacija)	$4,49792 \cdot 10^6$	83			

R-kvadratno = 17,1619 %
R-kvadratno (prilagođeno za stupnjeve slobode)= 0,354182 %
Standardna pogreška, procjena = 232,379
Srednja apsolutna greška = 166,71
Durbin-Watsonova statistika = 2,36684 (P=0,9637)
Lag 1 rezidual autokorelacija = -0,196669
*Crveno označene vrijednosti označavaju statistički značajne vrijednosti ($p \leq 0,05$)

U tablici 17 dani su polinom i predviđene vrijednosti rada za alginatni gel s ekstraktom lista masline te rezultati optimizacije i optimalni faktori 3D printanja. Optimalna vrijednost rada iznosi 277,329 g s^{-1}, a optimalni faktori 3D printanja (A-koncentracija alginata; B-promjer nastavka; C- brzina printanja i D-brzina ekstruzije) su A=3 %, B=1,32 mm, C=50,0004 i D=50,0065. Optimum za parametar B zbog dostupna 3 različita promjera nastavka (0,8, 1,2 i 1,6 mm) iznosi 1,2 mm. Parametar C na 3D printeru moguće je postaviti u rasponu od 10 – 200, krećući se samo ±10, zbog toga, optimum za parametar C iznosi 50. A parametar D na 3D printeru je moguće postaviti u rasponu od 10-200 krećući se samo ±5 te je optimum za parametar D 50.

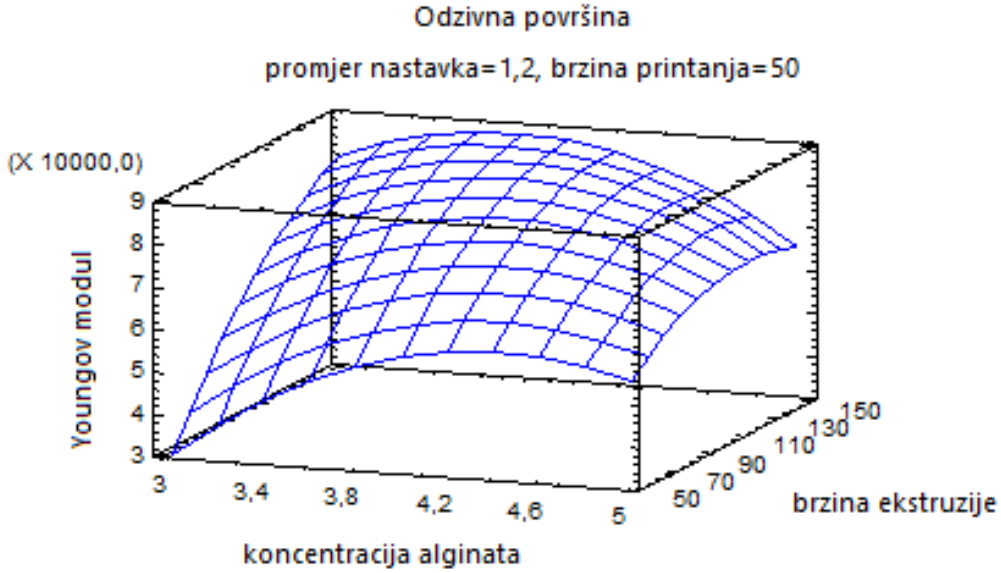
Tablica 17. Polinom i predviđena vrijednost rada te rezultat optimizacije

<table>
<tr><th></th><th>Polinom i predviđena vrijednost</th><th>Rezultat optimizacije</th></tr>
<tr><td>Rad</td><td>Rad=-1896,76 + 1155,78*A- 578,102*B + 2,33638*C + 6,42376*D - 132,651*A^2 + 18,8439*A*B - 0,0979467*A*C - 0,866441*A*D + 202,764*B^2 - 0,102451*B*C - 0,176112*B*D - 0,00465413*C^2 - 0,00914722*C*D - 0,00188162*D^2
<table>
<tr><th></th><th></th><th></th><th></th><th>Predviđeno</th></tr>
<tr><th>Koncentracija alginata</th><th>Promjer nastavka (mm)</th><th>Brzina printanja</th><th>Brzina ekstruzije</th><th>Rad (g s^{-1})</th></tr>
<tr><td>4,0</td><td>1,2</td><td>100,0</td><td>100,0</td><td>592,667</td></tr>
<tr><td>5,0</td><td>1,43873</td><td>145,818</td><td>135,578</td><td>472,029</td></tr>
<tr><td>6,0</td><td>1,41267</td><td>152,014</td><td>138,209</td><td>53,2953</td></tr>
<tr><td>7,0</td><td>1,39515</td><td>156,348</td><td>143,287</td><td>-639,401</td></tr>
<tr><td>8,0</td><td>1,38081</td><td>159,919</td><td>149,356</td><td>-1609,58</td></tr>
<tr><td>9,0</td><td>1,36812</td><td>163,073</td><td>155,962</td><td>-2858,48</td></tr>
</table></td><td>Optimalna vrijednost =277,329 g s^{-1}
<table>
<tr><th>Faktor</th><th>Nizak</th><th>Visok</th><th>Optimalan</th></tr>
<tr><td>Koncentracija alginata (%)</td><td>3,0</td><td>5,0</td><td>3,0</td></tr>
<tr><td>Promjer nastavka (mm)</td><td>0,8</td><td>1,6</td><td>1,32</td></tr>
<tr><td>Brzina printanja</td><td>50,0</td><td>150,0</td><td>50,0004</td></tr>
<tr><td>Brzina ekstruzije</td><td>50,0</td><td>150,0</td><td>50,0065</td></tr>
</table></td></tr>
</table>

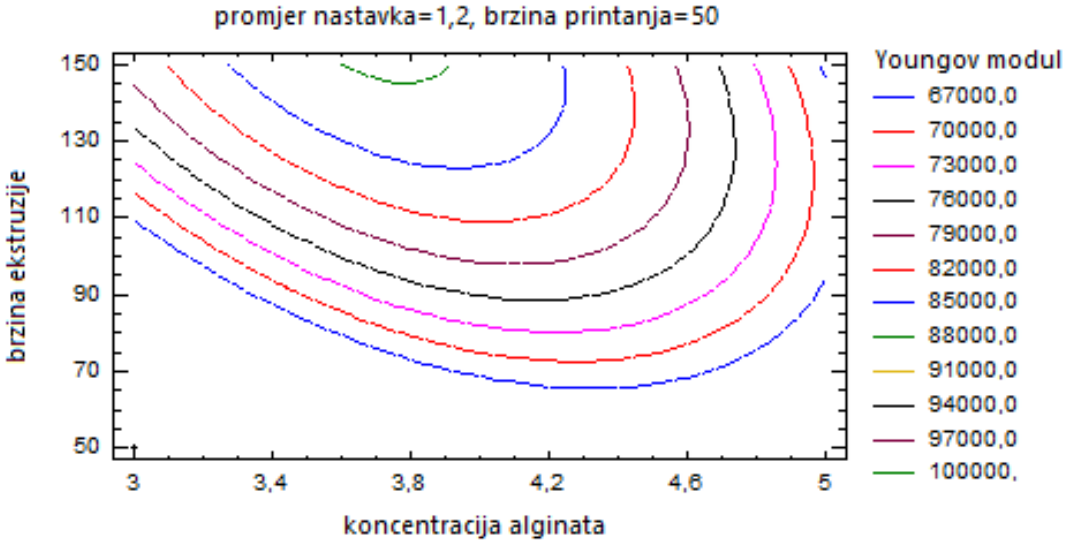
*A- koncentracija alginata, B-promjer nastavka, C-brzina printanja, D-brzina ekstruzije

4.7 ANALIZA YOUNGOVOG MODULA

Youngov modul predstavlja iznos deformacije uzrokovane manjim stresom/opterećenjem. Rezultati instrumentalne analize teksture za parametar Youngov modul prikazani su u tablici 5 iz kojih je vidljivo kako uzorak 30 (3/1,6/150/50) i uzorak 1 (3/1,6/100/50) pokazuju najniže vrijednosti Youngovog modula (15734,318 mPa i 23269,0615 mPa), dok uzorak 52 (4/1,6/100/100) i uzorak 84 (4/1,6/150/100) pokazuju najviše vrijednosti Youngovog modula (145819,453 mPa i 165723,209 mPa). Grafičkim prikazom procijenjene odzivne površine (slika 23) i konturnog dijagrama odzivne površine (slika 24) za Youngov modul vidljivo je da vrijednosti Youngovog modula rastu povećanjem brzine ekstruzije. Najviše vrijednosti Youngovog modula pokazuju isprintani gelovi u rasponu koncentracije alginata od 3,8 % do 4,6 %.



Slika 23. Procijenjena odzivna površina za Youngov modul



Slika 24. Konturni dijagram odzivne površine za Youngov modul

Analizom varijanci za Youngov modul (tablica 18) vidljivo je kako brzina ekstruzije ima statistički značajan utjecaj ($p<0,05$) na Youngov modul, dok utjecaj ostalih nezavisnih varijabli nije statistički značajan ($p>0,05$). Promatranjem međusobnih odnosa nezavisnih varijabli, statistički značajnim ($p<0,05$) se pokazao kvadratni utjecaj faktora AA (koncentracija alginata*koncentracija alginata) i AD (koncentracija alginata*brzina ekstruzije).

Tablica 18. Analiza varijanci za Youngov modul

Izvor	*Suma kvadrata*	*Stupnjevi slobode*	*Srednje odstupanje*	*F-veličina*	*P-vrijednost*
A:Koncentracija alginata	$1{,}15262 \cdot 10^8$	1	$1{,}15262 \cdot 10^8$	0,18	0,6727
B:Promjer nastavka	$1{,}38816 \cdot 10^8$	1	$1{,}38816 \cdot 10^8$	0,22	0,6430
C:Brzina printanja	$2{,}60937 \cdot 10^6$	1	$2{,}60937 \cdot 10^6$	0,00	0,9493
D:Brzina ekstruzije	$3{,}56546 \cdot 10^9$	1	$3{,}56546 \cdot 10^9$	5,57	0,0211
AA	$3{,}87387 \cdot 10^9$	1	$3{,}87387 \cdot 10^9$	6,05	0,0164
AB	$8{,}6117 \cdot 10^7$	1	$8{,}6117 \cdot 10^7$	0,13	0,7150
AC	$4{,}84729 \cdot 10^7$	1	$4{,}84729 \cdot 10^7$	0,08	0,7841
AD	$3{,}26903 \cdot 10^9$	1	$3{,}26903 \cdot 10^9$	5,10	0,0270
BB	$2{,}52725 \cdot 10^9$	1	$2{,}52725 \cdot 10^9$	3,95	0,0510
BC	$7{,}30697 \cdot 10^7$	1	$7{,}30697 \cdot 10^7$	0,11	0,7366
BD	$3{,}20389 \cdot 10^7$	1	$3{,}20389 \cdot 10^7$	0,05	0,8237
CC	$3{,}00338 \cdot 10^8$	1	$3{,}00338 \cdot 10^8$	0,47	0,4958
CD	$1{,}84676 \cdot 10^9$	1	$1{,}84676 \cdot 10^9$	2,88	0,0940
DD	$9{,}98807 \cdot 10^8$	1	$9{,}98807 \cdot 10^8$	1,56	0,2160
Ukupna pogreška	$4{,}41925 \cdot 10^{10}$	69	$6{,}40471 \cdot 10^8$		
Ukupna (korelacija)	$6{,}08929 \cdot 10^{10}$	83			

R-kvadratno = 27,4258 %
R-kvadratno (prilagođeno za stupnjeve slobode)= 12,7005 %
Standardna pogreška, procjena = 25307,5
Srednja apsolutna greška = 17768,1
Durbin-Watsonova statistika = 1,97119 (P=0,4793)
Lag 1 rezidual autokorelacija = -0,0628146
*Crveno označene vrijednosti označavaju statistički značajne vrijednosti ($p \leq 0{,}05$)

U tablici 19 dani su polinom i predviđene vrijednosti Youngovog modula za alginatni gel s ekstraktom lista masline te rezultati optimizacije i optimalni faktori 3D printanja. Optimalna vrijednost Youngovog modula iznosi 30525,3 mPa, a optimalni faktori 3D printanja (A-koncentracija alginata; B-promjer nastavka; C- brzina printanja i D-brzina ekstruzije) su A=3 %, B=1,21353 mm, C=50 i D=50. Optimum za parametar B zbog dostupna 3 različita promjera nastavka (0,8, 1,2 i 1,6 mm) iznosi 1,2 mm.

Tablica 19. Polinom i predviđena vrijednost Youngovog modula te rezultat optimizacije

<table>
<tr><th></th><th>Polinom i predviđena vrijednost</th><th>Rezultat optimizacije</th></tr>
<tr><td>Youngov modul</td><td>
Yongov modul=-213185 + 132255*A- 180364*B + 786,775*C + 1847,09*D - 14256,9*A^2 + 3866,63*A*B - 23,2075*A*C - 190,585*A*D + 71970,7*B^2 - 71,234*B*C - 47,1691*B*D - 1,58788*C^2 - 2,86493*C*D - 2,89569*D^2
<table>
<tr><th></th><th></th><th></th><th></th><th>Predviđeno</th></tr>
<tr><th>Koncentracija alginata</th><th>Promjer nastavka (mm)</th><th>Brzina printanja</th><th>Brzina ekstruzije</th><th>Youngov modul (mPa)</th></tr>
<tr><td>4,0</td><td>1,2</td><td>100,0</td><td>100,0</td><td>83662,8</td></tr>
<tr><td>5,0</td><td>1,21057</td><td>109,128</td><td>67,7167</td><td>69311,2</td></tr>
<tr><td>6,0</td><td>1,19379</td><td>105,245</td><td>61,786</td><td>33965,3</td></tr>
<tr><td>7,0</td><td>1,1799</td><td>103,665</td><td>66,0604</td><td>-29766,8</td></tr>
<tr><td>8,0</td><td>1,16755</td><td>103,677</td><td>75,1656</td><td>-125904,</td></tr>
<tr><td>9,0</td><td>1,15617</td><td>104,802</td><td>87,1694</td><td>-256731,</td></tr>
</table>
</td><td>
Optimalna vrijednost =30525,3 mPa
<table>
<tr><th>Faktor</th><th>Nizak</th><th>Visok</th><th>Optimalan</th></tr>
<tr><td>Koncentracija alginata (%)</td><td>3,0</td><td>5,0</td><td>3,0</td></tr>
<tr><td>Promjer nastavka (mm)</td><td>0,8</td><td>1,6</td><td>1,21353</td></tr>
<tr><td>Brzina printanja</td><td>50,0</td><td>150,0</td><td>50,0</td></tr>
<tr><td>Brzina ekstruzije</td><td>50,0</td><td>150,0</td><td>50,0</td></tr>
</table>
</td></tr>
</table>

*A- koncentracija alginata, B-promjer nastavka, C-brzina printanja, D-brzina ekstruzije

Provedenom analizom teksturalnih svojstava može se zaključiti kakao su parametri teksture međusobno zavisni te kako su (osim parametra elastičnosti) ovisni o brzini ekstruzije te koncentraciji alginata što je u skladu s rezultatima istraživanja Roopa i Bhattacharya (2008) koji su ispitivali međusobni utjecaj teksturalnih svojstava alginatnog gela. Pojedina neslaganja mogu se pripisati različitim metodama formiranja gela. Utjecaj promjena nezavisnih varijabli na izgled 3D printanog alginatnog gela prikazan je na slikama 25–28

Slika 25. Razlike između 3D printanih alginatnih gelova s ekstraktom lista masline s obzirom na promjenu brzine ekstruzije. (s lijeva na desno: uzorak 30 (3/1,6/150/50)*, 4 (3/1,6/150/100), 14 (3/1,6/150/150)). *Vrijednosti u zagradi označavaju sljedeće: koncentracija alginata/promjer nastavka/brzina printanja/brzina ekstruzije

Slika 26. Razlike između 3D printanih alginatnih gelova s ekstraktom lista masline s obzirom na promjenu brzine printanja. (s lijeva na desno: uzorak 78 (4/0,8/50/100), 15 (4/0,8/100/100), 79 (4/0,8/150/100))

Slika 27. Razlike između 3D printanih alginatnih gelova s ekstraktom lista masline s obzirom na promjenu koncentracije alginata. (s lijeva na desno: uzorak 12 (3/0,8/150/150), 76 (4/0,8/150/150), 8 (5/08/150/150))

Slika 28. Razlike između 3D printanih alginatnih gelova s ekstraktom lista masline s obzirom na promjenu promjera nastavka. (s lijeva na desno: uzorak 42 (3/0,8/150/100), 31 (3/1,2/100/100), 38 (3/1,6/100/100))

Osim navedenih promatranih parametara, glavni utjecaj na reološka svojstva alginatnog gela su upravo fizikalno-kemijska svojstva alginata, odnosno alginatnog gela te interakcija s kalcijevim ionima. Jakost formiranog gela ovisi o oslobađanju kalcijevih iona u alginatnoj disperziji te dolazi do vezanja alginata ionskim i vodikovim vezama s kalcijevim ionima u tzv. model „kutije za jaja“. Kalcijevi ioni privlače molekule alginata ionskim interakcijama te dovode do vezanja vodika (Roopa i Bhattacharya, 2008). Sposobnost vezanja vode alginata od iznimnog je značaja

za reološka svojstva alginatnog gela, on snažno veže vodu zbog sadržaja velikog broja karboksilatnih aniona, a prisutnost kalcijevih iona pridonosi pseudoplastičnosti konačnog gela. Kemijski sastav, točnije ostaci G-boka alginata od presudnog su značaja za formiranje i čvrstoću hidrogela, tako gel pripremljen s alginatom koji sadrži veći udio G-ostataka pokazuje veću čvrstoću od onog sa manjim sadržajem G-ostataka zbog uvriježenog mišljenja kako samo G-blokovi sudjeluju u formiranju hidrogelova (Lee i Mooney, 2012).

Kako alginatni gelovi s lijekovitim tvarima imaju potencijalnu primjenu u medicini i farmaciji kao zavoji za brže zacjeljivanje rana te u liječenju dijabetesa tipa 1 i urinarne inkontinencije (Lee i Mooney, 2012), potencijal primjene alginata vidljiv je i u prehrambenoj industriji, i to ne samo kao zgušnjivač. 3D printanje alginatnih gelova s biljnim ekstraktima poput ekstrakta lista masline, predstavlja potencijalnu funkcionalnu hranu zbog brojnih pozitivnih učinaka ekstrakta lista masline na zdravlje. Korištenjem netoplinskih metoda ekstrakcije, uključivanjem elemenata Industrije 4.0 (3D printanje) i iskorištenje otpada prehrambene industrije predstavlja primjer održive proizvodnje i održivog razvoja.

5. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenog istraživanja i dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

1. Uspješno je provedeno kreiranje i 3D printanje alginatnog gela s ekstraktom lista masline.
2. Optimalni parametri 3D printanja za minimiziranje vremena printanja, potrošnju energije i ugljični otisak su koncentracija alginata od 3 %, promjer nastavka 1,6 mm, brzina printanje 150 te brzina ekstruzije 95.
3. Optimalni parametri 3D printanja za teksturalna svojstva elastičnosti, tvrdoće, rada i Youngovog modula su koncentracija alginata 3 %, promjer nastavka 1,6 mm (za tvrdoću i elastičnost), odnosno 1,2 mm (za rad i Youngov modul), brzina printanja 50 te brzina ekstruzije 50.
4. Statistički značaj prema vremenu printanja, potrošnji energije i ugljičnom otisku pokazuju varijable promjer nastavka, brzina printanja i brzina ekstruzije, dok koncentracija alginata ne pokazuje statistički značajan utjecaj.
5. Za teksturalno svojstvo elastičnosti nije utvrđen statistički značaj nezavisnih varijabli, dok za tvrdoću, rad i Youngov modul statistički je značajna jedino brzina ekstruzije.
6. Alginatni gel s ekstraktom lista masline dobiven HVED ekstrakcijom predstavlja potencijal kao nova funkcionalna hrana ili dodatak prehrani promičući održivi razvoj.

6. LITERATURA

Abdul Khalil, H.P.S., Lai, T.K., Tye, Y.Y., Rizal, S., Chong, E.W.N, Yap, S.W., Hamzah, A.A., Nurul Fazita, M.R., Paridah, M.T. (2018) A review of extractions of seaweed hydrocolloids: Properties and applications. *Polym. Lett.* **12**, 296–317.

Anandhan, M., Prabaharan, T. (2018) Environmental Impacts of Natural Dyeing Process Using Pomegranate Peel Extract as a Dye. *Int. J. Appl. Eng. Res.***13**, 7765-7771.

Anđelić, N., Rajaković-Ognjanović, V. (2019) Primena i mogućnosti programskog paketa „CCaLC2“ za procenu uticaja proizvodnih procesa u industriji na životnu sredinu. *Vodoprivreda* **51**, 251-258

Anonymus 1 (2014) <http://www.maslinovo.hr/procitaj/caj-od-lista-masline/95/> Pristupljeno 11. kolovoza 2020.

Azmir, J., Zaidul, I.S.M., Rahman, M.M., Sharif, K.M., Mohamed, A., Sahena, F., Jahurul, M.H.A., Ghafoor, K., Norulaini, N.A.N., Omar, A.K.M. (2013) Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *J. Food Eng.* **117**, 426–436

Azwanida NN (2015) A Review on the Extraction Methods Use in Medicinal Plants, Principle, Strength and Limitation. *Med. Aromat. Plants*. **4** doi:10.4172/2167-0412.1000196

Belščak-Cvitanović, A., Komes, D., Dujmović, M., Karlović, S., Biškić, M., Brnčić, M., Ježek, D. (2015). Physical, bioactive and sensory quality parameters of reduced sugar chocolates formulated with natural sweeteners as sucrose alternatives. *Food Chem.* **167**, 61–70.

Berawi, M.A. (2019) The Role of Industry 4.0 in Achieving Sustainable Development Goals. *Int. J. Technol.* **10**(4), 644-647.

Blunck, E., Werthmann, H. (2017) Industry 4.0 - an opportunity to realize sustainable manufacturing and its potential for a circular economy. DIEM 3, 644-666.

Cajner, H. (2011) Višekriterijsko adaptivno oblikovanje planova pokusa. Doktorski rad. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb.

Chen, L., Opara, U.L. (2013) Approaches to analysis and modeling texture in fresh and processed foods – A review. *J. Food Eng.***119** 497–507.

Colorado, H.A., Gutiérrez Velásquez, E.I., Neves Monteiro, S. (2020) Sustainability of additive manufacturing: the circular economy of materials and environmental perspectives. *J Mater. Res. Technol*. **9**, 8221–8234.

Cruz Sanchez, F.A., Boudaoud, H., Camargo, M., Pearce, J.M. (2020) Plastic recycling in additive manufacturing: A systematic literature review and opportunities for the circular economy. *J. Clean. Prod*. **264** doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121602

El, S. N., Karakaya, S. (2009) Olive tree (*Olea europaea*) leaves: potential beneficial effects on human health. *Nutr. Rev.* **67**, 632–638.

Gebhardt, A. (2011) Understanding Additive Manufacturing, Hanser, München.

Giacometti,J., Bursać Kovačević,D., Putnik, P., Gabrić, D., Bilušić, T., Krešić, G., Stulić, V., Barba, F.J., Chemat, F., Barbosa-Cánovas, G., Reţek Jambrak, A. (2018) Extraction of bioactive compounds and essential oils from mediterranean herbs by conventional and green innovative techniques: Areview. Food Res. Int.113, 245–262.Chemat, F., Vian, M.A., Cravotto, G. (2012) Green Extraction of Natural Products: Concept and Principles. *Int. J. Mol. Sci.* **13**, 8615-8627.

Gibson, I., Rosen, D., Stucker, B. (2015) Additive Manufacturing Technologies 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing, 2.izd., Springer, New York.

Godoi, F.C., Prakash, S., Bhandari, B.R (2016) 3D printing technologies applied for food design: status and prospects. *J. Food Eng*. **179**, 44-54.

Guerrero Maldonado, N., López, M. J., Caudullo, G., de Rigo, D. (2016) *Olea europaea* in Europe: distribution, habitat, usage and threats.**U**: European Atlas of Forest Tree Species (San-Miguel-Ayanz, J., de Rigo, D., Caudullo, G., Houston Durrant, T., Mauri, A. ured.). Publ. Off. EU, Luxembourg.

Huang, C.Y. (2018) Extrusion-based 3D Printing and Characterization of Edible Materials. (doktorska disertacija), Sveučilište Waterloo, Ontario.

Huang, S. H., Liu, P., Mokasdar, A., Hou, L. (2013) Additive manufacturing and its societal impact: a literature review. *Int. J. Adv. Manuf. Tech*. **67**, 1191–1203.

Jensen, M.G., Knudsen, J.C., Viereck, N., Kristensen, M., Astrup, A. (2012) Functionality of alginate based supplements for application in human appetite regulation. *Food Chem.* **132**, 823–829.

Jiang, R., Kleer, R., Piller, F.T. (2017) Predicting the future of additive manufacturing: A Delphi study on economic and societal implications of 3D printing for 2030. *Technol.l Forecast. Soc. Change* **117**, 84-97.

Khanpara, P., Tanwar, S. (2020) Additive Manufacturing: Concepts and Technologies. U: A Roadmap to Industry 4.0: Smart Production, Sharp Business and Sustainable Development, (Nayyar, A., Kumar, A., ured.), Springer, Cham, str. 171-185.

Kim, E. H.-J., Corrigan, V. K., Wilson, A. J., Waters, I. R., Hedderley, D. I., Morgenstern, M. P. (2011) Fundamental fracture properties associated with sensory hardness of brittle solid foods. *J. Texture Stud.* **43**(1), 49–62.

Kodama, M., Takita, Y., Tamate, H., Saito, A., Gong, J., Makino, M., Khosla, A., Kawakami, M., Furukawa, H. (2017) Novel Soft Meals Developed by 3D Printing. doi: 10.5772/intechopen.70652

Le Bourhis, F., Kerbrat, O., Hascoet, J.Y., Mognol, P. (2013) Sustainable manufacturing: evaluation and modeling of environmental impacts in additive manufacturing. *Int. J. Adv. Manu.f Technol.* **69**, 1927–1939.

Lee, K.Y., Mooneya, D.J. (2012) Alginate: Properties and biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.* **37**, 106– 126.

Li, J., Wu, C., Chu, P.K., Gelinsky, M. (2020) 3D printing of hydrogels: Rational design strategies and emerging biomedical applications. *Mater. Sci. Eng.* **140** doi:10.1016/j.mser.2020.100543

Li, J.M., Nie, S.P. (2016) The functional and nutritional aspects of hydrocolloids in foods. *Food Hydrocoll.* **53**, 46-61.

Li, Y., Jia, G., Cheng, Y., Hu, Y. (2017b). Additive manufacturing technology in spare parts supply chain: a comparative study. *Int. J. Prod. Res.* **55**(5), 1498–1515.

Lind, J., Kälvemark Sporrong, S., Kaae, S., Rantanen, J., Genina, N. (2016) Social aspects in additive manufacturing of pharmaceutical products. *Expert Opin. Drug Del.* **14**(8), 927-396.

Liu, Z., Zhang, M., Bhandari, B., Chaohui, Y. (2017b) Impact of rheological properties of mashed potatoes on 3D printing. *J. Food Eng.* **220**, 76-82.

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

Lu, W., Nishinari, K., Matsukawa, S., Fang, Y. (2020) The future trends of food hydrocolloids. *Food Hydrocoll.* **103** doi: 10.1016/j.foodhyd.2020.105713

M, Gajdoš Kljusuri, J., Badanjak Sabolović, M., Bursać Kovačević, D., Šupljika, F., Putnik, P., Semenčić Čakić, M., Dubrović, I., Vrsaljke, D., Maltar-Strmečki, N., Reţek Jambrak, A. (2019) Valorization of sage extracts (Salvia officinalis L.) obtained by high voltage electrical discharges: Process control and antioxidant properties. *Innov. Food Sci. Emerg.* doi: 10.1016/j.ifset.2019.102284

Matos, F., Jacinto, C. (2018) Additive manufacturing technology: mapping social impacts. *J. Manuf. Technol. Mana.* **30**, 70-97.

Nicolì, F., Negro, C., Vergine, M., Aprile, A., Nutricati, E., Sabella, E., Miceli, A., Luvisi, A., De Bellis, L. (2019) Evaluation of Phytochemical and Antioxidant Properties of 15 Italian *Olea europaea* L. Cultivar Leaves. *Molecules* **24** doi:10.3390/molecules24101998

Nishinari, K., Fang, Y. (2018) Perception and measurement of food texture: Solid foods. J. Texture Stud. **49**(2), 160–201.

Özcan, M.M., Matthäus, B. (2016) A review: benefit and bioactive properties of olive (*Olea europaea* L.) leaves. *Eur. Food. Res. Technol.* **243**, 89–99.

Pandey, D., Agrawal, M., Shanker Pandey, J. (2011) Carbon footprint: current methods of estimation. *Environ. Monit. Assess*. **178**, 135–160.

Peng, T., Kellens, K.,Tang, R., Chen, C., Chen, G. (2018) Sustainability of additive manufacturing: An overview on its energy demandand environmental impact. *Addit. Manuf.* **21**, 694–704.

Poojary, M.M., Roohinejad, S., Barba, F.J., Koubaa, M., Puértolas, E., Reţek Jambrak, A., Greiner, R., Oey, I. (2016) Application of Pulsed Electric Field Treatment for Food Waste Recovery Operations. Handbook of Electroporation. doi:10.1007/978-3-319-26779-1_185-1

Režek Jambrak., A. (2011) Experimental Design and Optimization of Ultrasound Treatment of Food Products. *J. Food. Process. Technol.* **2**(3) doi:10.4172/2157-7110.1000102e

Rojko, A. (2017) Industry 4.0 Concept: Background and Overview, *International Journal of Interactive Mobile Technologies* **11**, 77-90.

Roopa, B. S., Bhattacharya, S. (2008) Alginate gels: I. Characterization of textural attributes. *J. Food Eng.* **85**(1), 123–131.

Saha, D., Bhattacharya, S. (2010) Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review. *J. Food Sci. Technol.* **47**(6), 587–597.

Sahin, S., Bilgin, M. (2017) Olive tree (*Olea europaea* L.) leaf as a waste by-product of table olive and olive oil industry: a review. *J. Sci .Food Agric.* **98**, 1271–1279.

Senturk Parreidt, T., Müller, K., Schmid, M. (2018) Alginate-Based Edible Films and Coatings for Food Packaging Applications. *Foods* **7**, 170 doi: 10.3390/foods7100170

Sosnik, A. (2014) Alginate Particles as Platform for Drug Delivery by the Oral Route: State-of-the-Art. *ISRN Pharm*. doi:10.1155/2014/926157

Sun, J., Zhou, W., Huang, D., Fuh, J.Y.H., Hong, G. S. (2015) An Overview of 3D Printing Technologies for Food Fabrication. *Food Bioprocess Tech.* **8**(8), 1605–1615.

Tunick, M.H. (2011) Food Texture Analysis in the 21st Century. *J. Agric. Food Chem*. **59**, 1477–1480.

UN, Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development (UN, New York, 2015); <https://sustainabledevelopment.un.org/post2015/transformingourworld> Pristupljeno 8. srpnja 2020.

Vaidyaa, S.,Ambadb, P., Bhoslec, S. (2018) Industry 4.0 – A Glimpse, *Procedia Manuf.* **20**, 233-238.

Viebke, C., Al-Assaf, S., Phillips, G.O. (2014) Food hydrocolloids and health claims. *Bioact. Carbohydr. Diet. Fibre* **4**, 101–114.

Wang, L., Zhang, M., Bhandari, B., Yang, C. (2018) Investigation on fish surimi gel as promising food material for 3D printing. J. Food Eng. 220, 101–108.

Weidema, B. P., Thrane, M., Christensen, P., Schmidt, J., Løkke, S. (2008) Carbon Footprint. *J. Ind. Ecol.* **12**(1), 3–6.

Weller, C., Kleer, R., Piller, F.T. (2015) Economic implications of 3D printing: Market structure models in light of additive manufacturing revisited. *Int. J. Prod. Econ.* **164**, 43–56.

Winroth, M., Almström, P., Andersson, C. (2016) Sustainable production indicators at factory level. *J. Manuf. Technol. Mana.* **27**(6), 842–873.

Xi, J., He, L., Yan, L.G. (2017) Continuous extraction of phenolic compounds from pomegranate peel using high voltage electrical discharge. *Food Chem*. 230, 354–361.

Žuntar, I., Putnik, P., Bursać Kovačcević, D., Nutrizio, M., Šupljika, F., Poljanec, A., Dubrović, I., Barba, F.J., Režek Jambrak, A. (2019) Phenolic and Antioxidant Analysis of Olive Leaves Extracts (*Olea europaea* L.) Obtained by High Voltage Electrical Discharges (HVED). *Foods* 8. doi:10.3390/foods8070248

IZJAVA O IZVORNOSTI

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

Marko Pavlović

Ime i prezime studenta