

# Mogućnosti primjene aditivnih tehnologija na voćnim kašama

---

Čabrilo, Tereza

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:159:266777>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-06**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2021.

Tereza Čabrilo

1238/PI

**MOGUĆNOSTI PRIMJENE  
ADITIVNIH TEHNOLOGIJA NA  
VOĆNIM KAŠAMA**

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

## **ZAHVALA**

*Neizmjerne se zahvaljujem svojoj obitelji na podršci tijekom studiranja te svim svojim cimericama, prijateljima i kolegama koji su mi uljepšali studentske dane, pogotovo Tomi, koja je svojim savjetima pomogla tijekom pisanja ovog rada. Zahvalna sam i svim dobrim ljudima koji su mi pomogli s preseljenjem.*

*Posebnu zahvalu dugujem i svojoj mentorici, doc. dr. sc. Tomislavi Vukušić Pavičić za omogućavanje izrade ovog rada te za nesebičnu podršku i strpljenje. Zahvaljujem se i mag. ing. Miji Ivanov za pomoć tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela rada.*

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo

Laboratorij za procesno-prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

### MOGUĆNOSTI PRIMJENE ADITIVNIH TEHNOLOGIJA NA VOĆNIM KAŠAMA

*Tereza Čabrilo, 1238/PI*

**Sažetak:** 3D printanje primjer je aditivne tehnologije koja se temelji na ispisivanju materijala na podlogu u slojevima. Ima potencijal za primjenu u prehrambenoj industriji prvenstveno zbog mogućnosti proizvodnje personaliziranih obroka složenih oblika. Cilj ovog rada jest ispitati mogućnosti smjesa na bazi voćnih kaša s dodatkom hidrokoloida za 3D ispis odabranih oblika (visibaba i srca) uz postizanje odgovarajućih reoloških parametara. Povećanje viskoznosti dodatkom hidrokoloida popraćeno je promjenom parametra boje  $L^*$ . Brzina ekstruzije i ponovljivost ispisa određeni su u svrhu procjene uspješnosti procesa printanja te su utvrđene razlike između oblika visibaba i srca. Rezultati provedene ankete usprkos prehrambenoj neofobiji, pokazali su da većina ispitanika vidi mogućnost primjene 3D isprintanih oblika na bazi voćne kaše u prehrambenoj industriji.

**Ključne riječi:** 3D printanje, ekstruzija, voćna kaša, hidrokoloidi, reološka svojstva

**Rad sadrži:** 78 stranica, 35 slika, 16 tablica, 95 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

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

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

**Pomoć pri izradi:** mag. ing. Mia Ivanov

#### Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. prof. dr. sc. Zoran Herceg (predsjednik)
2. doc. dr. sc. Tomislava Vukušić Pavičić (mentorica)
3. izv. prof. dr. sc. Dubravka Novotni (članica)
4. doc. dr. sc. Maja Repajić (zamjena)

**Datum obrane:** 6. srpnja, 2021.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

**University of Zagreb**  
**Faculty of Food Technology and Biotechnology**  
**Department of Food Engineering**  
**Laboratory for Food Processes Engineering**

**Scientific area:** Biotechnical Sciences

**Scientific field:** Food Technology

### POSSIBILITIES OF FRUIT PUREE ADDITIVE MANUFACTURING

*Tereza Čabrilo, 1238/PI*

**Abstract:** *An example of additive manufacturing is 3D printing, based on adding material in layers. It has the potential for application in the food industry primarily due to producing personalized meals of complex shapes. This paper aims to investigate the possibility of mixtures based on fruit purees with additional hydrocolloids for 3D printing of selected shapes (flower and heart) while achieving the appropriate rheological parameters. The increase in the viscosity by adding hydrocolloids was accompanied by a change in the color parameter  $L^*$ . Extrusion speed and print repeatability were determined to evaluate the success of the printing process, and differences between flower and heart shapes were identified. A survey conducted despite food neophobia showed that most respondents see the possibility of applying 3D printed forms based on fruit puree in the food industry.*

**Keywords:** 3D printing, extrusion, fruit puree, hydrocolloids, rheological properties

**Thesis contains:** 78 pages, 35 figures, 16 tables, 95 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:** PhD. *Tomislava Vukušić Pavičić*, Assistant professor

**Technical support and assistance:** MSc *Mia Ivanov*

#### **Reviewers:**

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

**Thesis defended:** 6 July 2021

# Sadržaj

|  |    |
|--|----|
| <b>1. UVOD</b> .....   | 1  |
| <b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....  | 3  |
| 2.1. ADITIVNE TEHNOLOGIJE .....  | 3  |
| 2.1.1. 3D printanje hrane.....   | 3  |
| 2.2. TEHNOLOGIJE 3D ISPISA .....   | 4  |
| 2.2.1. Printanje na principu ekstruzije.....                                     | 6  |
| 2.2.2. Svojstva materijala za ispis .....  | 7  |
| 2.2.3. Parametri printanja.....  | 9  |
| 2.2.4. Obrada isprintanih oblika.....  | 10 |
| 2.3. VOĆNE KAŠE .....  | 10 |
| 2.3.1. Upotreba voćnih kaša u prehrambenoj industriji .....                      | 11 |
| 2.3.2. Reološka svojstva voćnih kaša i mogućnost 3D printanja .....              | 11 |
| 2.4. HIDROKOLOIDI .....  | 14 |
| 2.4.1. Škrob .....   | 15 |
| 2.4.2. Pektin .....  | 17 |
| 2.4.3. Guar guma.....  | 18 |
| 2.5. STAV POTROŠAČA O UPOTREBI 3D PRINTANJA U PROIZVODNJI HRANE .....            | 19 |
| <b>3. MATERIJALI I METODE</b> .....  | 21 |
| 3.1. MATERIJALI.....   | 21 |
| 3.2. METODE RADA.....  | 24 |
| 3.2.1. Priprema smjesa za 3D printanje .....                                     | 24 |
| 3.2.2. Izvedba 3D printanja.....   | 26 |
| 3.2.3. Određivanje fizikalno-kemijskih karakteristika pripremljenih smjesa ..... | 28 |
| 3.2.4. Širina i visina (debljina) isprintanih oblika.....                        | 31 |
| 3.2.5. Brzina ekstruzije .....   | 32 |
| 3.2.6. Određivanje boje.....   | 33 |
| 3.2.7. Određivanje gubitka vlage sušenjem .....                                  | 35 |
| 3.2.8. Analiza ispisanih 3D oblika .....   | 36 |
| 3.2.9. Statistička analiza podataka .....  | 37 |
| 3.2.10. Anketa.....  | 37 |
| <b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....   | 38 |



|   |           |
|---|-----------|
| 4.1. RAZVOJ RECEPTURE SMJESA ZA ISPIS .....               | 38        |
| 4.2. UDIO SUHE TVARI.....                                 | 41        |
| 4.3. REOLOŠKA SVOJSTVA .....                              | 42        |
| 4.4. ODREĐIVANJE MASE ISPRINTANIH OBLIKA.....             | 46        |
| 4.5. DIMENZIJE ISPRINTANIH OBLIKA.....                    | 49        |
| 4.6. ODREĐIVANJE PONOVLJIVOSTI ISPISA ZADANIH OBLIKA..... | 52        |
| 4.7. BRZINA EKSTRUZIJE .....                              | 54        |
| 4.8. PARAMETRI BOJE.....                                  | 57        |
| 4.9. ANKETA .....   | 60        |
| <b>5. ZAKLJUČCI.....</b>                                  | <b>68</b> |
| <b>6. LITERATURA.....</b>                                 | <b>70</b> |

# 1. UVOD

Trodimenzijsko printanje temelji se na ispisivanju materijala na podlogu u slojevima koji prijanjaju na prethodno ispisane slojeve (Prakash i sur., 2019). Prvo istraživanje s primjenom 3D printanja u proizvodnji hrane provedeno je 2007. godine na Sveučilištu Cornell (Malone i Lipson, 2007). Navedena tehnologija ima potencijal šire primjene u prehrambenoj industriji zbog mogućnosti proizvodnje personaliziranih obroka (primjerice za osobe s posebnim prehrambenim potrebama zbog određenih zdravstvenih stanja, za prehranu vojnika i astronauta), mogućnosti proizvodnje složenih oblika kakve je nemoguće proizvesti upotrebom kalupa, mogućnosti pojednostavljenja lanca proizvodnje hrane te korištenja nusproizvoda prehrambene industrije (Derossi i sur., 2018; Liu i sur., 2017; Sun i sur., 2015).

Trenutno postoje 4 tehnologije 3D printanja koje se koriste u proizvodnji hrane: printanje na principu ekstruzije, tehnologija selektivnog laserskog sinteriranja, printanje uz primjenu tekućeg vezivnog sredstva u mlazu i tehnologija proizvodnje na principu tintnih pisaa (Sun i sur., 2015). Printanje na principu ekstruzije, kakvo će se provoditi za potrebe izrade ovog rada, koristi se za printanje pastoznih smjesa. Smjesa se kontinuirano ekstrudira kroz mlaznicu pričvršćenu na glavu pisaa koja se pomiče iznad podloge u smjerovima određenim dizajnom željenog oblika. Budući da su takvi materijali podložni urušavanju, za uspješno provođenje procesa printanja potrebno je odabrati odgovarajući mehanizam ekstruzije (Liu i sur., 2017). U prehrambenoj industriji koriste se tri mehanizma ispisa na principu ekstruzije; ekstruzija pomoću puža, ekstruzija pomoću šprice i ekstruzija komprimiranim zrakom (Sun i sur., 2015). Ukoliko materijal nema odgovarajuća reološka svojstva, potrebno ga je modificirati dodatkom aditiva ili nekim procesom obrade kako bi se omogućilo da ispisani slojevi prijanjaju jedan na drugi bez razlijevanja (Derossi i sur., 2018). Također, potrebno je odabrati odgovarajuće parametre (udaljenost mlaznice od podloge, promjer mlaznice itd.) te proces naknadne obrade ispisanih oblika (Liu i sur., 2017).

Zbog svojeg visokog udjela vode i, posljedično, male viskoznosti te visokog udjela vlakana kojima mogu začepiti mlaznicu, voćne kaše pripadaju skupini namirnica relativno kompliciranih za printanje (Sun i sur., 2015). Za postizanje adekvatnih reoloških svojstava za printanje, česta je upotreba hidrokoloida. Sadrže veliki broj hidroksilnih skupina, te pomiješani s vodom, vežu

molekule vode vodikovim vezama i bubre, a na taj se način povećava viskoznost smjese (Nachal i sur., 2019; Milani i Maleki, 2012). Budući da voće pripada kvarljivim namirnicama, 3D isprintane oblike na bazi voćnih kaša potrebno je konzumirati u što kraćem roku ili procesima naknadne obrade omogućiti dulju trajnost proizvoda (Ricci i sur., 2019).

Cilj ovog rada jest ispitati mogućnosti smjesa na bazi voćnih kaša s dodatkom hidrokoloida za 3D printanje. Mjerenje fizikalnih parametara voćnih kaša i gotovih smjesa proizvedenih na bazi voćnih kaša s dodatkom hidrokoloida provest će se u svrhu razumijevanja vrijednosti reoloških parametara koje je potrebno postići kako bi svojstva smjese postala pogodna za printanje. Također, odredit će se karakteristike isprintanih oblika i brzina ekstruzije te će se provesti anketa. Cilj ankete jest stjecanje uvida u mišljenje ispitanika o prednostima primjene tehnologije 3D printanja u prehrambenoj industriji te utvrđivanje mogućnosti primjene 3D isprintanih oblika na bazi voćnih kaša u proizvodnji personaliziranih ukrasa za kolače ili deserata.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. ADITIVNE TEHNOLOGIJE

Trodimenzijsko printanje, poznato i pod nazivom aditivna tehnologija temelji se na ispisivanju materijala na podlogu sloj po sloj pomoću printera kojim upravlja računalni program (computer aided design – CAD). Na taj se način mogu proizvesti kompleksni 3D oblici (Prakash i sur., 2019; Severini i sur., 2018a).

Oblici se dizajniraju u računalnom programu te se često spremaju u obliku STL (STereoLithography or Standard Tessellation Language) formata. U softver 3D printera prebacuju se pomoću prijenosnog memorijskog diska (Yang i sur., 2017). Datoteka se obrađuje u softveru na način da se fragmentira te se dobije tzv. G kod koji sadrži informaciju o putanjama, odnosno položaju glave printera tijekom ispisivanja svakog sloja željenog oblika (Pulatsu i Lin., 2020; Gardan, 2016). Osim STL formata, koriste se i CLI (Common Layer Interface), LEAF (Layer Exange ASCII Format) i STL (Standard Triangle Language/ Standard Transellation Language (Pulatsu i Lin, 2020).

3D printeri mogu koristiti različite materijale za ispis poput građevinskog materijala ili hrane, a dosad su se uspješno primijenili u izradi medicinske opreme, zubnih implantata, u aeronautici i automobilske industriji, modnoj industriji itd. (Yang i sur., 2017; Gardan i sur., 2016, Bourell i sur., 2009). Iako su prva istraživanja u području 3D printanja provedena još u 1980-im godinama za izradu prototipa i dijelova za industrijsku primjenu (Gardan, 2016; Stampfl i Hatzenbichler, 2014), znanstvenici sa Sveučilišta Cornell 2007. godine bili su prvi koji su radili istraživanja na printanju hrane pomoću Fab@home pisača koji radi na principu ekstruzije (Malone i Lipson, 2007).

#### 2.1.1. 3D printanje hrane

Upotrebom 3D printera u proizvodnji hrane moguće je kreirati kompleksne oblike, kakve je nemoguće proizvesti upotrebom konvencionalnih postupaka prerade namirnica ili upotrebom

kalupa (Nachal i sur., 2019; Severini i sur., 2018b; Sun i sur., 2015). Prilagođavanjem recepture moguće je proizvesti različite personalizirane obroke i postići modifikaciju teksture i izgleda tradicionalnih obroka koji na taj način postaju prilagođeni potrebama i preferencijama potrošača s posebnim prehrambenim potrebama (Godoi i sur., 2016). Primjerice, na taj je način moguće prilagoditi obroke za prehranu osoba s određenim poteškoćama, poput osoba koje pate od disfagije, odnosno poteškoća prilikom žvakanja i gutanja, a za čiju prehranu hrana treba imati mekanu teksturu kako ne bi došlo do gušenja (Nachal i sur., 2019). Također, primjena 3D printanih obroka istraživala se u prehrani vojnika i astronauta zbog mogućnosti prilagodbe recepture obroka osobnim preferencijama, nutritivnim ili energetske potrebama vojnika, odnosno astronauta (Tan i sur., 2018; Liu i sur., 2017).

3D printanje hrane otvara mogućnost pojednostavljenja lanca opskrbe hranom premještanjem proizvodnog procesa na mjesta pristupačnija krajnjim korisnicima, čime bi se olakšao transport, smanjila potreba za pakiranjem, a posljedično bi došlo i do smanjenja vremena te troškova proizvodnje i distribucije (Wang i sur., 2018; Chen; 2016; Sun i sur., 2015). Smatra se da će se u budućnosti cijena 3D printera drastično smanjiti te da će biti korišteni i u kućanstvima, ali i da će imati ulogu u osiguravanju hrane za rastuću svjetsku populaciju zbog mogućnosti primjene sastojaka poput kukaca i relativno male količine otpada koja nastaje primjenom ove tehnologije (Severini i sur., 2018b; Gardan, 2016).

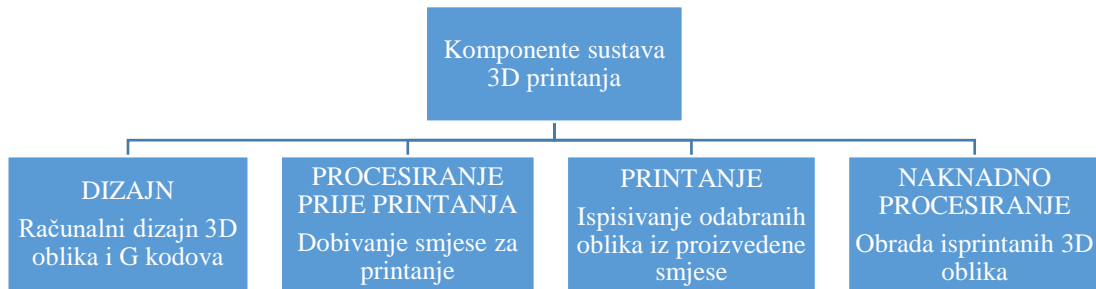
## 2.2. TEHNOLOGIJE 3D ISPISA

Trenutno se u prehrambenoj industriji koriste 4 tehnologije 3D ispisa; tehnologija selektivnog laserskog sinteriranja, printanje na principu ekstruzije, printanje tekućeg vezivnog sredstva u mlazu i tehnologija proizvodnje na principu tintnih pisaa. Na odabir tehnologije printanja uvelike utječu karakteristike smjese te uređaj. Naknadnim procesiranjem omogućava se postizanje svojstava željenog proizvoda (primjerice, nakon printanja keksa slijedi pečenje), održavanje isprintanog oblika i produljenje trajnosti (Pulatsu i sur., 2020; Eyers i Potter, 2017). Pregled tehnologija 3D ispisa i njihove primjene prikazan je u tablici 1.

Tablica 1: Opis tehnologija 3D ispisa i njihova primjena u prehrambenoj industriji (Vukušić Pavičić i Herceg, 2020; Liu i sur., 2017)

| TEHNOLOGIJA 3D ISPISA  | PRINCIP   | PRIMJENA  | ČESTO KORIŠTENI MATERIJALI   | PREDNOSTI  | NEDOSTACI   |
|--|---|---|--|--|---|
| <b>TEHNOLOGIJA SELEKTIVNOG LASERSKOG SINTERIRANJA</b>          | Povezivanje čestica praškastog materijala pomoću lasera   | Praškasti materijali koji se mogu povezati bez narušavanja teksture. Nakon printanja, nepovezani materijal se uklanja | Šećer, čokolada, masti   | Moguće je proizvesti složene oblike i različite teksture   | Rijetki materijali zadovoljavaju kriterije za printanje ovom tehnologijom, lošija nutritivna vrijednost         |
| <b>PRINTANJE NA PRINCIPU EKSTRUZIJE</b>                        | Nanošenje materijala na podlogu ekstruzijom   | Tekući, viskozni materijali   | Tijesto, krumpir pire, topljeni sir, mesne smjese                                    | Jednostavna izvedba uređaja, veća količina materijala zadovoljava kriterije za printanje ovom tehnologijom | Komplicirano je održati stabilnost isprintanog oblika tijekom naknadnog procesiranja                            |
| <b>PRINTANJE UZ PRIMJENU TEKUĆEG VEZIVNOG SREDSTVA U MLAZU</b> | Praškaste supstance se nanose u slojevima. Nakon svakog sloja, na određenim mjestima (ovisno o obliku) nanosi se sloj vezivnog sredstva                           | Mogućnost proizvodnje šarenih trodimenzionalnih oblika (različita boja praškastog materijala i vezivnog sredstva)     | Vezivno sredstvo: polisaharidne otopine; praškasti materijal: škrob, proteini, šećer | Mogućnost kombinacije različitih boja, okusa i tekstura  | Puno materijala ne zadovoljava kriterije, lošija nutritivna vrijednost  |
| <b>TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE NA PRINCIPU TINTNIH PISAČA</b>      | Tekući materijal ispisuje se na podlogu u obliku kapljica. Materijal treba imati relativno nisku viskoznost kako bi se što lakše mogao istisnuti iz glave pisača. | Česta upotreba za dekoraciju (npr ukraši na keksima ili tortama).   | Umak za pizzu  | Brzo printanje, veći izbor materijala koji se mogu koristiti   | Materijali za printanje trebaju imati nisku viskoznost, nije moguće ispisivati visoke oblike ovom tehnologijom. |

Proces proizvodnje hrane 3D printanjem prikazan na slici 1., predstavljen je kroz četiri neophodna procesa koja je potrebno uzeti u obzir prilikom razvoja proizvoda (Eyers i Potter, 2017).



Slika 1. Prikaz neophodnih komponenti prilikom razvoja proizvoda tehnologijom 3D printanja (Eyers i Potter, 2017).

Prilikom dizajniranja oblika moraju se uzeti u obzir svojstva materijala, odnosno smjese. Smjese niske viskoznosti često se moraju printati u oblicima manje visine kako ne bi došlo do urušavanja. U procesiranje prije printanja spadaju sve operacije pomoću kojih se dobiva smjesa za printanje, kao što su rezanje, mljevenje, kuhanje, hlađenje itd.

Na odabir tehnologije printanja uvelike utječu svojstva smjese te uređaj. Naknadnim procesiranjem omogućava se postizanje karakteristika željenog proizvoda (primjerice, nakon printanja keksa slijedi pečenje), održavanje isprintanog oblika i produljenje trajnosti (Pulatsu i sur., 2020; Eyers i Potter, 2017).

### 2.2.1. Printanje na principu ekstruzije

Printanje na principu ekstruzije (*engl. extrusion-based 3D printing*) u prehrambenoj industriji koristi se za ispisivanje oblika pseudoplastičnih, odnosno tekućih i viskoznih materijala, poput otopljene čokolade ili sira, krumpir pirea, tijesta, mesnih smjesa itd. ispuštanjem materijala u slojevima kroz mlaznicu koja se pomiče iznad podloge na temelju informacije iz STL formata oblika koju očitava softver (Liu i sur., 2017). Od svih tehnologija 3D printanja, ova je trenutno najpopularnija za printanje hrane (Liu i sur., 2017).

Sljedeća svojstva najviše utječu na točnost i preciznost printanja:

- Mehanizam ekstruzije
- Svojstva materijala
- Parametri printanja
- Obrada isprintanih oblika

Razlikujemo 3 mehanizma ekstruzije koji se koriste u 3D ispisivanju hrane; ekstruzija pomoću puža, ekstruzija pomoću šprice i ekstruzija komprimiranim zrakom (Liu i sur., 2017).

Ekstruzija pomoću puža provodi se na način da puž potiskuje materijal u spremniku do mlaznice. Moguće je provoditi kontinuirano dovođenje materijala i printanje. Tijekom ekstruzije komprimiranim zrakom, pneumatska pumpa potiskuje materijal kroz mlaznicu (Sun i sur., 2018). Ekstruzija pomoću šprice provodi se na način da se materijal puni u špricu i postavlja u glavu printera. Klip, kojim upravlja motor, potiskuje smjesu iz šprice na podlogu kroz mlaznicu (Sun i sur., 2018; Yang i sur., 2017). Rad motora određuje brzinu spuštanja klipa, čime se kontrolira ispuštanje smjese kroz mlaznicu. Potrebna je veća brzina spuštanja klipa za ispisivanje materijala visoke viskoznosti (Sun i sur., 2018; Gardan, 2016). Ovaj mehanizam pogodan je za ispisivanje materijala visoke viskoznosti i mehaničke čvrstoće (Prakash i sur., 2019; Sun i sur., 2018).

### 2.2.2. Svojstva materijala za ispis

Najvažnija svojstva materijala koje utječu na uspješnost trodimenzijskog ispisa hrane su: udio vode, reološki parametri, veličina čestica te neka svojstva specifična za određene materijale, poput temperature kristalizacije koja je važna za printanje čokolade (Liu i sur., 2017).

Reologija je grana fizike koja proučava deformacije i tečenje krutih i tekućih materijala pod utjecajem neke sile. Poznavanje reoloških parametara bitno je za pravilno vođenje tehnoloških procesa, kontrolu kvalitete proizvoda, dimenzioniranje dijelova proizvodnog pogona te izbor uređaja za provođenje različitih operacija u prehrambenoj, farmaceutskoj i kemijskoj industriji (Lelas, 2006). Idealne tekućine (newtonovske tekućine) i idealne krutine (Hookove krutine) u



stvarnosti ne postoje zbog različitih čimbenika, kao što su kemijski sastav, temperatura, mikrobiološka aktivnost, kemijske i biokemijske reakcije itd. (Zhong i Daubert, 2013). Idealna reološka svojstva materijala su elastičnost, plastičnost i viskoznost, pri čemu su elastičnost i plastičnost karakteristične za krutine, a viskoznost za tekućine. Idealna elastičnost postoji u slučaju kad je naprezanje proporcionalno deformaciji koja nastaje, plastičnost označava trajnu deformaciju u trenutku postizanja praga naprezanja (Lelas, 2006). Kod newtonovskih tekućina, odnos između smičnog naprezanja i smične brzine je konstantan i može se izraziti Newtonovim zakonom prikazanim u jednadžbi 1, dok se viskoznost nenewtonovskih tekućina mijenja s promjenom smične brzine, odnosno vrijednost viskoznosti je različita za svaku smičnu brzinu, a u nekim slučajevima, ovisi i o vremenu (Lelas, 2006).

$$\tau = \mu \left( -\frac{du}{dy} \right) = \mu \times \gamma \quad [1]$$

Pri čemu  $\tau$  označava smično naprezanje ili djelovanje sile na jedinicu površine (Pa ili  $\text{N m}^{-2}$ ),  $\mu$  označava koeficijent viskoznosti, odnosno dinamičku viskoznost, a  $\left( -\frac{du}{dy} \right)$ , to jest  $\gamma$  označava gradijent brzine između dviju ploha ili smičnu brzinu ( $\text{s}^{-1}$ ).

Prenizak udio vode može učiniti da materijal ima preveliku konzistenciju i otežati njegovo ispuštanje kroz mlaznicu. S druge strane, ukoliko je udio vode u materijalu previsok, može se dogoditi da se isprintani slojevi razlijevaju ili da se oblik u višim slojevima urušava. Shodno tome, viskoznost materijala treba biti dovoljno niska da se materijal može brzo i lako ekstrudirati iz mlaznice, ali i dovoljno visoka kako bi se ispisani slojevi mogli održati jedan na drugome te da svaki sljedeći isprintani sloj dobro prijanja na prethodno isprintane (Tan i sur., 2018; Godoi i sur., 2016). Budući da reološki parametri ovise o temperaturi, nužno je da bude konstantna tijekom printanja (Godoi i sur., 2016). Temperatura treba biti dovoljno niska da se ispisani materijal stisne što brže nakon ispisivanja (Periard i sur., 2007). Pri visokim temperaturama, viskoznost materijala se smanjuje i može doći do prebrze ekstruzije velikog volumena materijala, razlijevanja isprintane smjese i posljedično, nepreciznog printanja oblika (Hamilton i sur., 2018). Na uspješnost procesa printanja u velikoj mjeri utječe i veličina čestica smjese. Prevelike čestice mogu uzrokovati čepljenje mlaznice i neujednačen ispis (Godoi i sur., 2016). Manje čestice omogućavaju lakšu ekstruziju kroz mlaznicu (Lee i sur., 2019).

Za postizanje odgovarajućih reoloških parametara smjese za printanje, moguća je modifikacija dodatkom različitih aditiva, primjerice hidrokoloida ili topljivih proteina za povećanje viskoznosti. Ne smiju predstavljati opasnost po ljudsko zdravlje i moraju se upotrebljavati u skladu s propisanim zakonima (Yang i sur., 2017; Godoi i sur., 2016).

Optimiranje procesa 3D printanja složen je proces podešavanja parametara, kao što su udaljenost mlaznice od podloge, broj slojeva, dizajn oblika, svojstva materijala za printanje, temperature printanja itd. u svrhu postizanja što bolje iskoristivosti i što preciznije isprintanog oblika kako bi se u najvećoj mogućoj mjeri zadovoljile potrebe ciljne skupine potrošača (Yang i sur., 2017).

### 2.2.3. Parametri printanja

Najvažniji parametri printanja su promjer mlaznice i njezina udaljenost od podloge, brzina pomicanja mlaznice te brzina ekstruzije. Ukoliko je udaljenost mlaznice od postolja manja od optimalne, volumen ekstrudiranog materijala postaje prevelik za prostor između postolja i vrha mlaznice. Smjesa će se ispisivati u debelim slojevima i razlijevat će se, što rezultira slabom preciznošću isprintanog oblika. S druge strane, ukoliko je udaljenost mlaznice od postolja prevelika, može se dogoditi da se materijal ne ekstrudira na željenom mjestu, što će također rezultirati neprecizno isprintanim oblikom (Hao i sur., 2010).

Uvriježeno je pravilo da je najbolje odabrati mlaznicu najmanjeg promjera kroz koji se materijal može ekstrudirati jer to pogoduje visokoj razlučivosti, odnosno preciznosti isprintanog oblika i glatkoj površini isprintane smjese (Periard i sur., 2007). Međutim, manji promjer mlaznice produljuje vrijeme printanja, tako da je bitno voditi računa o iskoristivosti procesa i preciznosti isprintanih oblika prilikom odabira promjera mlaznice (Wang i sur., 2018; Liu i sur., 2017).

Brzina printanja u velikoj mjeri utječe na preciznost printanja. Ukoliko su ostali parametri konstantni, prevelika brzina printanja može dovesti do prekidanja ekstrudiranih niti i nekonzistentnog printanja, dok premala brzina printanja može uzrokovati stvaranje neželjenih nakupina smjese (Sun i sur., 2018; Wang i sur., 2018). Također, prevelik protok materijala kroz mlaznicu u jedinici vremena (odnosno prebrza ekstruzija) uzrokovat će veći promjer ekstrudiranih niti od željenog, što može dovesti do razlijevanja i nepreciznog ispisivanja slojeva, dok premala

brzina ekstruzije može uzrokovati nekonzistentno ispisivanje i premali promjer isprintanog sloja (Sun i sur., 2018; Wang i sur., 2018).

#### 2.2.4. Obrada isprintanih oblika

Ovisno o proizvodu, isprintani oblici mogu se konzumirati svježi nakon printanja, a može im biti potreban i neki način naknadne obrade kako bi se postigla svojstva željenog gotovog proizvoda (pečenje, sušenje, smrzavanje itd.) (Sun i sur., 2018; Liu i sur., 2017; Gardan, 2016; Godoi i sur., 2016). 3D Oblici trebaju biti otporni na procese naknadne obrade, odnosno ne bi smjeli pucati ili deformirati se. Ukoliko originalna smjesa ne može podnijeti naknadnu obradu, moguće je povećati njezinu otpornost modifikacijom recepture (primjerice, povećanjem udjela proteina u smjesi) ili dodatkom određenih aditiva (Liu i sur., 2017).

Metode koje se često koriste za naknadnu obradu isprintanih oblika uključuju sušenje, kuhanje, hlađenje, smrzavanje, pečenje (Chang i sur., 2020). Sušenje je metoda koja se relativno često koristi za usporavanje rasta mikroorganizama i produljenje trajnosti isprintanih oblika jer uklanjanje vode ima nepovoljan učinak na rast mikroorganizama i enzimsku aktivnost (Yang i sur., 2019a). Najčešće metode sušenja koje se koriste za obradu 3D isprintanih oblika su sušenje smrzavanjem, sušenje u sušari i sušenje mikrovalovima (Chang i sur., 2020).

### 2.3. VOĆNE KAŠE

Prema pravilniku, voćna kaša je proizvod koji može fermentirati ali je nefermentiran, a proizvodi se primjenom odgovarajućih fizikalnih procesa kao što su pasiranje, drobljenje, mljevenje jestivog dijela cijelog ili oguljenog voća bez uklanjanja soka (NN 48/2013). Najvažniji procesi za dobivanje voćne kaše su toplinski (kuhanje) i mehanički (usitnjavanje). Način provođenja navedenih procesa utječe na strukturu kaše i njezine reološke karakteristike (Espinosa-Muñoz i sur., 2013). Voćne kaše imaju široku komercijalnu upotrebu. Mogu se direktno konzumirati ili biti međuprodukti nekim drugim proizvodima (Maceiras i sur., 2007). Proizvode se od voća, poput

banane, jabuke, manga, breskve, marelice itd. , u koje se mogu, ali i ne moraju dodavati različiti dodaci, primjerice vitamini, mlijeko, žitarice ili šećer (Alvarez i sur., 2008).

### 2.3.1. Upotreba voćnih kaša u prehrambenoj industriji

Možda najčešća i najvažnija upotreba voćnih kaša jest ona za prehranu djece, osobito u dobi od 6 mjeseci do 3 godine života. Kašasta hrana važan je izvor nutrijenata, vlakana, minerala i energije za bebe, a i utječe na razvoj prehrambenih navika te preferenciju okusa (Čížková i sur., 2009). Kontrola sastojaka je stroga kako bi se osigurao pravilan razvoj djeteta (Alvarez i sur., 2008). Također, voćne kaše često se koriste i u prehrani starijih osoba te osoba koje pate od disfagije, odnosno poteškoća pri žvakanju i gutanju do kojih može doći uslijed ozljede leđne moždine, Parkinsonove bolesti, Alzheimerove bolesti, nakon srčanog ili moždanog udara itd. (Carucci i Turner, 2015; Corrigan i sur., 2011).

### 2.3.2. Reološka svojstva voćnih kaša i mogućnost 3D printanja

Voće i povrće imaju relativno visok udio vode te niži udio ugljikohidrata i proteina, zbog čega pripadaju skupini namirnica koje je najkompliciranije isprintati. Potrebno je primijeniti određene postupke ili dodati aditive tijekom pripreme smjese kako bi se postigla odgovarajuća konzistencija smjese za printanje (Liu i sur., 2019; Maceiras i sur., 2007; Periard i sur., 2007). Visok udio vlakana u voću može uzrokovati začepljenje mlaznice, a često dolazi i do razdvajanja faza (Cohen i sur., 2009). Budući da je voće jako podložno degradaciji (posmeđivanje, oksidacija, rast neželjenih mikroorganizama itd.), potrebno je osigurati odgovarajuće higijenske uvjete tijekom pripreme smjese i printanja te tijekom naknadnom obradom osigurati dulju trajnost, ukoliko ispisani oblici nisu namijenjeni konzumaciji u svježem obliku (Ricci i sur., 2019).

Voćne kaše pokazuju ponašanje pseudoplastičnih fluida. Viskoznost se smanjuje povećanjem smičnog naprezanja (Alvarez i sur., 2008). Vrijednost viskoznosti nije vremenski ovisna, odnosno voćne kaše ne pokazuju tiksotropno ponašanje (Espinosa-Muñoz i sur., 2013). Budući da su rijetke,

nemaju odgovarajuću vrijednost smičnog naprezanja za kontinuirano tečenje materijala kroz mlaznicu ni dovoljnu elastičnost koja je bitna da se isprintani oblik ne deformira (Caporizzi i sur., 2019; Zhu i sur., 2019; Liu i sur., 2018). Kao što je već prethodno navedeno, na uspješnost procesa printanja u velikoj mjeri utječe i raspodjela veličine čestica, a koja ovisi o operacijama tijekom pripreme smjese za printanje te o duljini trajanja procesa. Kaše imaju veću vrijednost prividne viskoznosti što je prosječna veličina čestica veća. Viskoznost ovisi i o udjelu netopljive suhe tvari u voćnoj kaši; što je veći udio netopljive suhe tvari, veća je vrijednost viskoznosti (Espinosa-Muñoz i sur., 2013)

U svrhu poboljšavanja reoloških svojstava, voćnim kašama često se dodaju hidrokoloidi, čime se povećava preciznost ekstruzije smjese kroz mlaznicu, uspješnost procesa printanja te se poboljšava čvrstoća i strukturna stabilnost isprintanih oblika (Nachal i sur., 2019; Azam i sur., 2018). Hidrokoloidi vežu vodu vodikovim vezama i bubre, pri čemu nastaje gusta makromolekularna struktura i na taj se način povećava viskoznost smjese (Feng i sur., 2020; Pulatsu i sur., 2020). U velikoj mjeri utječu na teksturu i okus (Nachal i sur., 2019). Potrebno je voditi računa o vrsti i količini dodanih hidrokoloida kako smjesa ne bi postala previše kruta jer bi to moglo uzrokovati začepljenje mlaznice (Kim i sur., 2019). Budući da se većina hidrokoloida otapa pri višim temperaturama, bitno je voditi računa i o trajanju zagrijavanja i temperaturi printanja jer vrijednost viskoznosti opada pri višim temperaturama (Maceiras i sur., 2007).

U ovom radu korišteni hidrokoloidi su škrob, pektin i guar guma. Dodatak guar gume u škrob dodatno potiče otapanje škrobnih granula. Molekule guar gume parcijalno, silama adhezije, prijanjaju na površinu škrobnih zrnaca i tvore vezu između njih. Proces želatinizacije škroba je usporen jer guar guma veže na sebe molekule vode. Prevladava bubrenje nad pucanjem škrobnih zrnaca, što doprinosi većoj viskoznosti (Zhang i sur., 2018). Tijekom hlađenja smjese na sobnu temperaturu, nabubrena škrobna zrnca, fragmenti zrnaca i dispergirane molekule pokazuju tendenciju međusobnog povezivanja, što također doprinosi porastu viskoznosti (Christianson i sur., 1981).

Tekstura je pojam koji označava način na koji su mikromolekule i makromolekule međusobno povezane u materijalu (Lelas, 2006). Predstavlja odnos između strukture hrane i senzorskih svojstava (izgled, okus, aroma). Njezina percepcija iznimno je važna za prihvaćanje nekog proizvoda od strane potrošača, a osobito je važna za namirnice karakteristične teksture, poput čipsa

te za namirnice poput riže, koje nemaju značajno izražen okus (Feng i sur., 2020; Wilkinson i sur., 2000). Određena je kemijskim sastavom i fizikalnim silama koje definiraju mikrostrukturu namirnice.

Voćne kaše često se koriste za prehranu osoba koje pate od disfagije, a istraživala se i mogućnost primjene 3D isprintanih obroka za prehranu osoba s navedenim zdravstvenim stanjem (Prakash i sur., 2019; Tan i sur., 2018; Liu i sur., 2017; Severini i Derossi, 2016; Sun i sur., 2015). Servirani su osobama koje pate od disfagije u nekim domovima za starije i nemoćne Njemačkoj u sklopu projekta Europske unije (The EU Personalized food for the Nutrition of Elderly Customers) (Prakash i sur., 2019). Odabirom zanimljivih oblika, obroci će postati privlačniji pacijentima, a istovremeno će imati teksturu koja odgovara njihovim potrebama (Prakash i sur., 2019; Sun i sur., 2015). U obroke za osobe koje pate od disfagije često se dodaju zgušnjivači kako bi se poboljšala viskoelastična svojstva te kako bi se mogli sigurno i jednostavno progutati bez opasnosti od gušenja, odnosno kako bi se postigla odgovarajuća tekstura (Zagraraan i sur., 2013; Ishihara i sur., 2011; Kawano i sur., 2005).

Trodimenzijski isprintane voćne kašice s dodatkom hidrokoloida mogle bi se primjenjivati i u proizvodnji hrane za djecu. Djeca su najčešće izbirljiva po pitanju hrane i ponekad ih je teško nagovoriti da jedu voće i povrće. Sun i suradnici s Nacionalnog sveučilišta u Singaporeu 2015. godine uspjeli su tehnologijom 3D printanja proizvesti šareni keks u obliku leptira primjenom više ekstrudera i prehrambenih boja. Po uzoru na njihov rad, mogli bi se proizvoditi raznobojni oblici na bazi voćnih kašica vizualno zanimljivi djeci i na taj ih način potaknuti na konzumaciju voća i povrća (Sun i sur., 2018).



Slika 2. Prikaz prototipa i 3D isprintanih šarenih isprintanih keksa namijenjenih djeci (Sun i sur., 2018)

3D printanje hrane već je pronašlo svoju primjenu u ponekim restoranima, a moglo bi se primjenjivati i u pekarama, prvenstveno u svrhu brže proizvodnje kompliciranih oblika, kakve je nemoguće proizvesti upotrebom kalupa (Sun i sur., 2018; Hall, 2016). 3D isprintani oblici na bazi voćnih kaša s dodatkom hidrokoloida također bi mogli pronaći svoju primjenu u restoranima, slastičarnicama i pekarama. Budući da imaju sladak okus, mogli bi se koristiti u proizvodnji kolača, prvenstveno u proizvodnji složenih oblika za različite glazure ili dekoracije za kolače ili kao deserti u svježem obliku

Do danas je provedeno malo istraživanja s tematikom 3D printanja voća i povrća. Potrebno ih je provesti više kako bi se proces printanja mogao optimirati, čime bi se otvorila vrata široj primjeni u prehrambenoj industriji (Yang i sur., 2019b; Derossi i sur., 2018; Liu i sur., 2018; Severini i sur., 2018a).

#### 2.4. HIDROKOLOIDI

Hidrokolidima pripadaju dugolančani polimerni spojevi koji stvaraju viskozne disperzije ili gelove nakon miješanja s vodom. Termin „hidrokolid“ nastaje spajanjem riječi „hidrofilan“ i „kolid“ i označava glavne dvije karakteristike navedenih spojeva; hidrofilni su, odnosno posjeduju veliki broj hidroksilnih skupina koje povećavaju afinitet povezivanja s molekulama vode, a pomiješani s vodom stvaraju disperzije, koje imaju svojstva koloidnog sustava (Milani i Maleki, 2012).

Primjenjuju se u procesima želiranja, emulgiranja, stabilizacije, za proizvodnju različitih premaza itd. Glavna svrha njihove primjene u prehrambenoj industriji jest modifikacija reoloških svojstava u svrhu postizanja željenih karakteristika proizvoda; povećanje viskoznosti, postizanje čvrste i glatke teksture te sprječavanje sinereze (Saha i Bhattacharya, 2010; Herceg i sur., 1999). Iz tog razloga, neophodni su u proizvodnji sladoleda, džemova, marmelada i želea. Često se dodaju u krem juhe i umake. (Milani i Maleki, 2012; Saha i Bhattacharya, 2010). Sve se češće koriste i u proizvodnji jestivih filmova te u procesima inkapsulacije (Li i Nie, 2016). Učinak djelovanja hidrokoloida ovisi o upotrijebljenoj koncentraciji i fazi proizvodnje tijekom koje se dodaju (Herceg i sur., 1999).

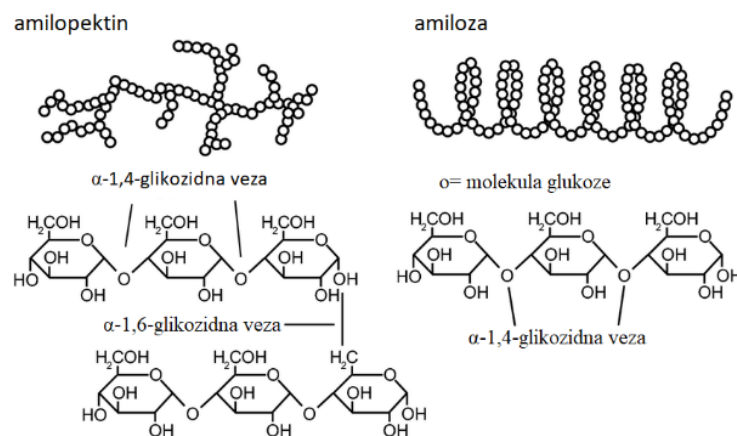
Kao što je već spomenuto, u ovom radu korišteni hidrokoloidi su škrob (gustin), guar guma i pektin. Iako se škrob i guar guma primarno koriste kao zgušnjivači, a pektin u procesima želiranja (Saha i Bhattacharya, 2010), za potrebe ovog rada, sva tri navedena hidrokoloida korištena su kao zgušnjivači. Disperzije hidrokoloida u vodi imaju svojstva newtonovskog fluida do određene koncentracije (molekule su slobodne u otopini i ne prepliću se), iznad koje počinju prevladavati svojstva nenewtonovskog fluida (molekule polimera se počinju otežano kretati uslijed međusobne interakcije i preplitanja) (Phillips i Williams, 2000). Otapanjem hidrokoloida u vodi, dolazi do nespecifičnog povezivanja konformacijski nesređenih polimernih lanaca i interakcije polimera s otapalom, uslijed čega nastaje nesređena mreža. Kretanje molekula postaje ograničeno te se povećava viskoznost. Povećanje viskoznosti ovisi o koncentraciji upotrijebljenog zgušnjivača, mediju u kojemu se koristi, temperaturi i pH (Milani i Maleki, 2012).

#### 2.4.1. Škrob

Škrob je biljni rezervni polisaharid. Pripada važnijim izvorima hranjivih tvari u ljudskoj prehrani. Nalazi se u sjemenkama, korijenu, gomolju i rizomu biljaka u obliku polukristaliziranih (sastoje se od kristaliziranog i amorfnog dijela) zrnaca (Bertoft, 2017). Glavni izvori za komercijalnu proizvodnju škroba su kukuruz, krumpir i pšenica (Vamavedan i Bertoft, 2015). Često se koristi kao zgušnjivač u prehrambenoj industriji zbog relativno niske cijene i relativno niskog utjecaja na organoleptičke attribute proizvoda ukoliko se upotrebljava u manjem udjelu (2-5 %) (Saha i Bhattacharya, 2010).



Osnovnu gradivnu jedinicu škroba čine 2 polisaharida; amiloza i amilopektin. Amiloza se sastoji od glukoznih jedinica povezanih  $\alpha$ -1,4 glikozidnom vezom s manjim brojem bočnih ogranaka povezanih  $\alpha$ -1,6 vezom s glavnim lancem. Zastupljena je u udjelu od 15 do 35 % ukupne mase škroba (Takeda i sur., 1987; Hizukuri i sur., 1981). Stupanj polimerizacije (broj monomernih jedinica u polimeru) iznosi između 900 i 3300 (Imberty i sur., 1991). Amilopektin se, kao i amiloza, sastoji od glukoznih jedinica povezanih  $\alpha$ -1,4 glikozidnom vezom i bočnih ogranaka povezanih  $\alpha$ -1,6 vezom s glavnim lancem. Stupanj polimerizacije amilopektina puno je veći u odnosu na amilozu; između 4800 i 15900 (Vamadevan i Bertoft, 2015; Takeda i sur., 2003). Udio neugljikohidratnih komponenti u škrobu ovisi o biljnoj vrsti iz koje se škrob izolira te o metodi izolacije (Debet i Gidley, 2006).



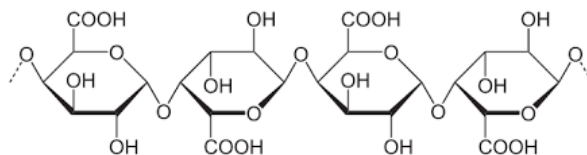
Slika 3. Prikaz kemijske strukture amiloze i amilopektina, gradivnih jedinica škroba (Anonymous 1)

Škrobne granule netopljive su u hladnoj vodi. Tijekom zagrijavanja bubre i vežu vodu na sebe. Mehanizam bubrenja ovisi o biljnoj vrsti iz koje je škrob izoliran, omjeru amiloze i amilopektina, morfologiji granula i stupnju njihove oštećenosti tijekom izolacije škroba i mljevenja itd. (Vamadevan i Bertoft, 2015; Debet i Gidley, 2006).

## 2.4.2. Pektin

Pektinskim tvarima nazivaju se anionski heteropolisaharidi u središnjoj lameli i primarnoj staničnoj stijenci plodova kritosjemenjača. Kora citrusa i trop jabuke sadrže 3-5 % pektina, zbog čega se koriste kao sirovine za dobivanje komercijalnog pektina (Herceg, 2011). Pektinske tvari nastaju tijekom dozrijevanja razgradnjom protopektina uslijed djelovanja enzima pektin-metil esteraze i poligalakturonaze, pri čemu voće omekšava (Thakur i sur., 1997). Nepoželjan je u proizvodnji bistrich sokova i vina jer uzrokuje mutnoću te se tijekom proizvodnje uklanja procesom depektinizacije primjenom pektolitičkih enzima (Herceg, 2011).

Pektin je građen od ramnogalakturonskog lanca sastavljenog ostataka D-galakturonske kiseline povezanih  $\alpha$ -1,4-vezom. Karboksilne skupine D-galakturonske kiseline često su esterificirane metilnim alkoholom. Bočni lanac uglavnom se sastoji od neutralnih šećera, D-galaktoze i L-arabinoze, D-glukoze, D-manoze, rjeđe L-fruktoze i još nekih šećera u znatno manjem udjelu (Levaj, 2019; Herceg, 2011).



Slika 4. Prikaz kemijske strukture pektina (Anonymous 2)

Topljivost pektina u velikoj mjeri ovisi o stupnju esterifikacije karboksilnih skupina galakturonske kiseline metilnim alkoholom. Topljivost raste porastom broja esterificiranih skupina. Prema stupnju esterifikacije, pektin se može podijeliti na niskoesterificirani pektin (LM), koji sadrži manje od 50 % metilnih estera i viskoesterificirani pektin (HM) koji sadrži više od 50 % metilnih estera (Milani i Maleki, 2012). Različiti su mehanizmi stvaranja želea za ova dva pektina. Kod visokometiliranog pektina, žele se formira pri pH vrijednosti ispod 3,6 i uz prisutnost nekog šećera u udjelu iznad 55 %. Šećer ima ulogu stabilizacije povezanih polimernih molekula stvaranjem hidrofobnih interakcija između metilnih skupina. Kod niskometiliranog pektina, za nastajanje želea potrebni su  $\text{Ca}^{2+}$  ioni, koji povezuju parove karboksilnih skupina pektinskih molekula.

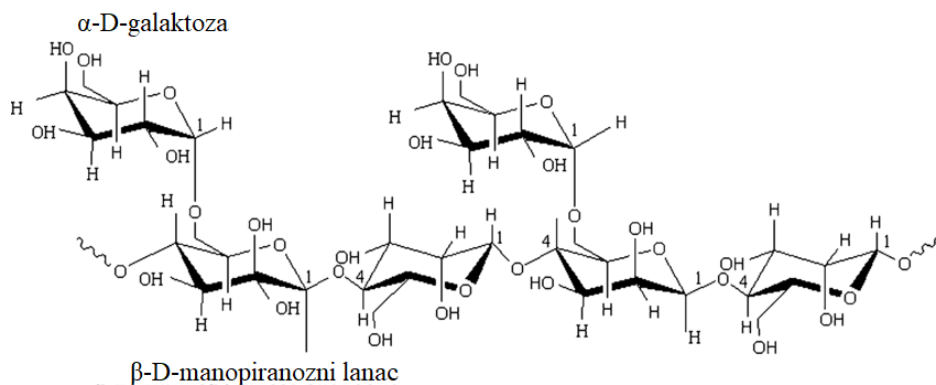
Otporniji je na vlagu i toplinu od visokometiliranog pektina (visokometilirani pektin ima tendenciju deesterifikacije u vlažnoj atmosferi) (Banerjee i sur., 2013; Thakur i sur., 1997).

### 2.4.3. Guar guma

Guar guma neionski je, vodotopljivi hidrokoloid koji pripada skupini prirodnih guma. Izolira se iz endosperma sjemenke biljke *Cymopsis tetragonoloba* iz porodice Leguminoza (Thombare i sur., 2016). Otopljen u vodi, prah guar gume tvori vodikove veze s vodom, zbog čega se često koristi kao zgušnjivač ili stabilizator. Primjenjuje se u prehrambenoj, farmaceutskoj, kozmetičkoj, tekstilnoj industriji itd. (Mudgil i sur., 2014). U prehrambene proizvode najčešće se dodaje do 2 % guar gume. Netoksična je i biorazgradiva (Sharma i sur., 2018).

Jedan je od najjeftinijih hidrokoloida koji se koriste u proizvodnji hrane i hrane za ljubimce. Koristi se kao zgušnjivač, stabilizator, za vezanje vode, prevenciju stvaranja kristala vode u smrznutim proizvodima, u proizvodnji različitih glazura itd. (Sharma i sur., 2018; Thombare i sur., 2016).

Guar guma je visikomolekulski polisaharid galaktomanan. Sastoji se od  $\beta$ -1,4- povezanih jedinica manoze u glavnom lancu na koje su u nepravilnim razmacima povezane (1-6 vezom)  $\alpha$ -D-galaktozne jedinice (Mudgil i sur., 2014). Od svih polisaharida prisutnih u prirodi, guar guma ima najveću molekulsku masu, između  $10^6$  i  $2 \times 10^6$  g mol<sup>-1</sup>. Svojstvo zgušnjavanja guar gume određeno je duljinom lanca, udjelom cis-OH skupina, stupnjem polimerizacije itd. Omjer galaktoze prema manozi iznosi otprilike 1:2 (Sharma i sur., 2018). Budući da sadrži puno slobodnih hidroksilnih skupina (maozne jedinice u glavnom lancu i galaktozne jedinice u bočnim ograncima), guar guma tvori velik broj vodikovih veza u vodenim otopinama, zbog čega može bubriti i dispergirati se i u hladnoj i u toploj vodi, što je njezina prednost u odnosu na većinu drugih hidrokoloida. Iz tog razloga, čak i guar guma dodana nekom sustavu u tragovima uzrokuje povećanje viskoznosti. Može tvoriti vodikove veze i s hidriranim organskim i s hidriranim anorganskim tvarima. Dodana u organski sustav, djeluje kao disperzant, odnosno tvar koja ubrzava disperziju, dok odana u anorganski sustav, djeluje kao koagulant (Thombare i sur., 2016; Saha i Batcchayra, 2010).



Slika 5. Prikaz kemijske strukture guar gume (Anonymous 3)

## 2.5. STAV POTROŠAČA O UPOTREBI 3D PRINTANJA U PROIZVODNJI HRANE

Prehrambena neofobija pojam je koji označava česti strah i sumnju potrošača prema novoj hrani (Pliner i Hobden, 1992). Glavni uzroci negativnog mišljenja prema primjeni novih tehnologija u prehrambenoj industriji su nepoznavanje prednosti i koristi novih tehnologija zbog nedovoljne upućenosti potrošača te sumnja u nutritivnu vrijednost i zdravstvenu ispravnost hrane proizvedene na takav način (Manstan i McSweeney, 2020).

Brunner i suradnici pokazali su da stav potrošača o primjeni 3D printanja u prehrambenoj industriji ovisi o poznavanju tehnologije i njezinih dobrobiti. Edukacijom potrošača, njihov se opći stav promijenio nabolje, ali i dalje je prisutna skeptičnost prema upotrebi novih tehnologija u proizvodnji hrane (Brunner i sur., 2018).

Prema istraživanju Manstana i McSweeneya iz 2020. godine, potrošači se, prema stavu o primjeni 3D printanja u proizvodnji hrane, mogu grupirati u 3 skupine; potrošači koji su entuzijastični i zainteresirani za konzumiranje 3D printane hrane, djelomično zainteresirani za konzumiranje 3D printane hrane i potrošači koji su nezainteresirani za konzumaciju 3D isprintane hrane. Ispitanici s pozitivnim stavom o 3D printanju hrane voljni su probati takve proizvode i smatraju da bi hrana proizvedena navedenom tehnologijom mogla pridonijeti u smanjenju cijene proizvodnje hrane u budućnosti. Stariji potrošači uglavnom imaju negativan stav o primjeni novih tehnologija, pa tako i 3D printanja u prehrambenoj industriji te smatraju da hrana proizvedena na takav način nije sigurna za konzumaciju (Manstan i McSweeney, 2020).

U istraživanju Cauliera i suradnika iz 2020. godine, vojnici zrakoplovne brigade iz Nizozemske sudjelovali su u istraživanju u trajanju od 4 tjedna tijekom kojeg su isprobali i evaluirali energetske pločice. U prvom tjednu, ispitanicima su servirane energetske pločice proizvedene konvencionalnim načinom proizvodnje, dok su im u narednim tjednima servirane 3D isprintane pločice, s time da su svaki tjedan pločicu mogli više modificirati i prilagoditi svojim preferencijama. Nakon završenog istraživanja, ispitanici su imali pozitivniji stav prema 3D printanoj hrani nego prije istraživanja (Caulier i sur., 2020).

Kako bi 3D printanje ušlo u širu primjenu, potrebno je provesti analizu tržišta i educirati potrošače o dobrobitima ove nove tehnologije kako bi se upoznali sa svim mogućnostima upotrebe 3D printanja hrane i stvorili stav temeljen na činjenicama. Edukacija potrošača o 3D printanju hrane, možda bi mogla ublažiti njihovu skeptičnost i o upotrebi ostalih novih tehnologija u prehrambenoj industriji (Caulier i sur., 2020; Manstan i McSweeney, 2020; Nachal i sur., 2019; Brunner i sur., 2018). S obzirom na relativno mali broj dosad provedenih istraživanja vezanih za ispitivanje stavova potrošača prema primjeni 3D printanja u prehrambenoj industriji, u ovom radu provedena je anketa u kojoj su sudjelovali studenti Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu s ciljem stjecanja uvida u njihovo stajalište o navedenoj tehnologiji i ispitivanje mogućnosti primjene 3D printanih proizvoda na bazi voćnih kaša u proizvodnji hrane.

### 3. MATERIJALI I METODE

#### 3.1. MATERIJALI

Kao sirovine u pripremi smjesa korišteni su: kupovna voćna kaša od jabuke i manga (Bebivita), cejlonski cimet (Nutrigold), guar guma (Nutrigold), pektin (Sigma-Aldrich), jabuke sorte Idared nabavljene od lokalnog proizvođača i jestivi kukuruzni škrob (Gussnel, Podravka). Nutritivna vrijednost voćne kaše, cimeta, guar gume i Idared jabuke te svojstva pektina prikazani su u tablicama 2 – 7.

Tablica 2. Nutritivna vrijednost voćne kaše od jabuke i manga u 100 g

|  |               |
|--|---------------|
| <b>Energetska vrijednost (kJ/kcal)</b> | <b>232/55</b> |
| <b>Masti (g)</b>                       | 0.2           |
| <b>Zasićene masne kiseline (g)</b>     | 0.0           |
| <b>Ugljikohidrati (g)</b>              | 12.1          |
| <b>Šećeri (g)</b>                      | 12.0          |
| <b>Vlakna (g)</b>                      | 1.7           |
| <b>Proteini (g)</b>                    | 0.3           |
| <b>Sol (g)</b>                         | <0.05         |
| <b>Natrij (g)</b>                      | <0.02         |
| <b>Vitamin C</b>                       | 20 mg         |

Tablica 3. Nutritivna vrijednost cejlonskog cimeta u 100 g

|  |                 |
|--|-----------------|
| <b>Energetska vrijednost (kJ/kcal)</b> | <b>1096/262</b> |
| <b>Masti (g)</b>                       | 3.54            |
| <b>Zasićene masne kiseline (g)</b>     | 0.88            |
| <b>Ugljikohidrati (g)</b>              | 24.78           |
| <b>Šećeri (g)</b>                      | 3.75            |
| <b>Vlakna (g)</b>                      | 54.87           |
| <b>Proteini (g)</b>                    | 3.54            |
| <b>Sol (g)</b>                         | <0.08           |

Tablica 4. Nutritivna vrijednost guar gume u 100 g

|  |                |
|--|----------------|
| <b>Energetska vrijednost (kJ/kcal)</b> | <b>778/186</b> |
| <b>Masti (g)</b>                       | 1.0            |
| <b>Zasićene masne kiseline (g)</b>     | 0.3            |
| <b>Ugljikohidati (g)</b>               | 1.0            |
| <b>Šećeri (g)</b>                      | 1.0            |
| <b>Vlakna (g)</b>                      | 82.0           |
| <b>Bjelančevine (g)</b>                | 5.0            |
| <b>Soli (g)</b>                        | 0.55           |

Tablica 5. svojstva jabučnog pektina u 100 g

|  |                        |
|--|------------------------|
| <b>Mr</b>  | <b>30 000- 100 000</b> |
| <b>Udio esterificiranih karboksilnih skupina (%)</b> | 50-75                  |
| <b>Nečistoće (% vode)</b>                            | ≤ 10                   |
| <b>Pepeo (%)</b>                                     | ≈ 6                    |

Tablica 6. Prosječna nutritivna vrijednost Idared jabuke u 100 g (Calorie-charts.info, 2020)

|  |                 |
|--|-----------------|
| <b>Energetska vrijednost (kJ/kcal)</b> | <b>190/45.3</b> |
| <b>Masti (g)</b>                       | 0               |
| <b>Ugljikohidrati (g)</b>              | 11              |
| <b>Šećeri (g)</b>                      | 11              |
| <b>Vlakna (g)</b>                      | 1               |
| <b>Proteini (g)</b>                    | 0               |

Tablica 7. Nutritivna vrijednost jestivog kukuruznog škroba u 100 g.

|  |                 |
|--|-----------------|
| <b>Energetska vrijednost (kJ/kcal)</b> | <b>355/1507</b> |
| <b>Masti (g)</b>                       | 0               |
| <b>Zasićene masne kiseline (g)</b>     | 0               |
| <b>Ugljikohidrati (g)</b>              | 88              |
| <b>Šećeri (g)</b>                      | 0               |
| <b>Proteini (g)</b>                    | 0               |
| <b>Sol (g)</b>                         | 0.05            |

### 3.1.1. Pribor i aparatura

*Pribor:*

Staklene čaše (100 i 200 mL)

Šprica (20 mL)

Metalne špatule i žlice

Ribež

Lonac (10 L)

Plastična čaša za miješanje (1 L)



### *Aparatura:*

Tehnička vaga Axis BTA2100D, Poljska

3D printer Createbot 3D food printer, Kina

Rotacijski reometar, Viscometer RM 100 plus, Francuska

Beskontaktni infracrveni termometar PCE Instruments, PCE-777, SAD

Mikrometar s digitalnim zaslonom Digimet, Helios Presser, Njemačka

Magnetska miješalica s grijanjem IKA RCT basic safety control, Njemačka

Štapni mikser Emerio HB-30S.2, Nizozemska

Kupelj Julabo F 33, Njemačka

Digitalni refraktometar Milwaukee Instruments, MA871, SAD

Spektrofotometar Konica Minolta CM-700d, Japan

## 3.2. METODE RADA

### 3.2.1. Priprema smjesa za 3D printanje

Kaša od jabuke pripremljena je na način da su jabuke sorte Idared oguljene, očišćene i naribane ribežom, nakon čega je dodan cimet tako da njegov udio u finalnoj smjesi bude 0,24 %. Dobivena smjesa potom se zagrijava 45 minuta pri 100 °C na magnetskoj miješalici s grijanjem, nakon čega je usitnjena štapnim mikserom kako bi se dobila smjesa homogene konzistencije bez komadića jabuke. Dugotrajno kuhanje pri visokoj temperaturi provedeno je s ciljem lakšeg miješanja i homogenizacije kaše te kako bi se kaša zgusnula pektinom prisutnim u jabukama.

Prilikom razvoja recepture, uočene su brojne prepreke. Zbog visokog udjela vode, u voćnu kašu potrebno je dodati hidrokoloide u svrhu zgušnjavanja smjese i omogućavanja printanja bez razlijevanja po podlozi. U početku, razvoj recepture išao je u smjeru dodavanja hidrokoloida u što

manjem udjelu. Međutim, njihov dodatak je neizbježan kako bi se procesom zgušnjavanja osigurali adekvatni reološki parametri za ispis smjese.

Prema recepturi Azama i suradnika iz 2018., pripremljena je smjesa sa 79 % kaše, 20 % kukuruznog škroba (gustina) i 1 % praha guar gume. Kukuruzni škrob i prah guar gume dodani su i u kupovnu kašu od jabuke i manga, odnosno kašu od jabuke. Dobivena smjesa se zagrijavala 30 minuta pri 86 °C na magnetskoj miješalici te još 10 minuta uz ručno miješanje kako bi se što bolje homogenizirala. Dugotrajno kuhanje provedeno je s ciljem što boljeg bubrenja škroba i ugušćivanja smjese. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, smjesa je pripremljena za 3D printer. Iz svake pripremljene smjese, dobivena je po jedna šarža ispisana u obliku visibaba (11 oblika) te jedna šarža ispisana u obliku srca (6 oblika). Budući da oblik visibabe ima manje slojeva u odnosu na oblik srca, masa ispisanih visibaba je manja te se iz jedne šarže dobije više ispisanih oblika u odnosu na šaržu srca.

Priprema smjesa s pektinom bila je nešto složenija. Prema radu Derossija i suradnika iz 2018., napravljena je 11%-tna otopina pektina na način da se pektin otopio u destiliranoj vodi pri 80 °C, nakon čega se dobivena otopina homogenizirala štapnim mikserom. Iz smjesa s pektinom nisu dobiveni precizno ispisani oblici. Više o tome navedeno je u poglavlju 4. Rezultati i rasprava.

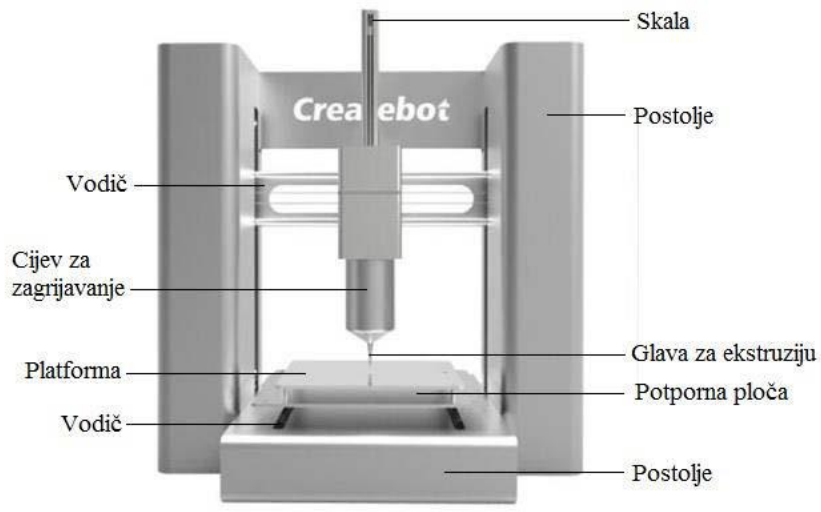
Tablica 8. Oznake smjesa s kupovnom kašom, gustinom i prahom guar gume pripremljenih za 3D ispis i njihov sastav s naznačenom temperaturom printanja

| <i>Oznaka smjese</i> | <i>Tip kaše</i> | <i>Udio kaše u smjesi (%)</i> | <i>Udio praha guar gume u smjesi (%)</i> | <i>Udio kukuruznog škroba u smjesi (%)</i> | <i>Temperatura printanja (°C)</i> |
|----------------------|-----------------|-------------------------------|--|--|-----------------------------------|
| <b>A25*</b>          | Kaša od jabuke  | 79                            | 1  | 20   | 25                                |
| <b>A35</b>           | Kaša od jabuke  | 79                            | 1  | 20   | 35                                |
| <b>B25*</b>          | Kupovna kaša    | 79                            | 1  | 20   | 25                                |
| <b>B35</b>           | Kupovna kaša    | 79                            | 1  | 20   | 35                                |

\*A – smjesa koja sadrži kašu od jabuke, gustin i guar gumu, B – smjesa koja sadrži kupovnu kašu, gustin i guar gumu, 25 - temperatura tijekom ispisa je 25 °C, 35 – temperatura tijekom ispisa je 35 °C

### 3.2.2. Izvedba 3D printanja

Za 3D printanje je korišten Createbot 3D food printer-multi ingredient support prikazan na slici 6. Prvi put je pušten na tržište 2018. godine. Ispis se temelji na ekstruziji smjese. Maksimalna veličina isprintanog oblika iznosi 150 x 150 x 100 mm, a maksimalni obujam je 2.25 L. Najveća brzina ispisa koju je moguće postići iznosi 30 mm s<sup>-1</sup> (Aniwaa, 2020).



Slika 6. 3D pisac hrane Createbot (Anonymous 4)

Smjesa se puni u špricu i postavlja u cijev za zagrijavanje. Ispisuje se na podlogu koja se nalazi na platformi iznad postolja i pomiče se pomoću vodiča. Glava pisaa također ima vodič pomoću kojeg se može pomicati po x,y i z osi. Klip kojim se vrši ekstruzija smjese podiže se i spušta po skali. Parametri printanja, odabir željenog oblika, podešavanje temperature printanja, pomicanje glave pisaa itd. vrše se davanjem naredbi putem zaslona osjetljivog na dodir.

a) Dizajn oblika

Prije ispisa, iz datoteke s računalno dizajniranim oblicima pohranjenima na pisaač u odabrana su dva oblika za ispis. Prvi ima oblik cvijeta (flower, odnosno visibaba), a drugi ima oblik srca. Oblik visibabe ima 6 slojeva i ispis jednog oblika traje 4 minute i 46 sekundi, dok oblik srca ima 12 slojeva i ispis 1 oblika traje 11 minuta i 55 sekundi.

b) Postavke printanja

Nakon umetanja šprice sa smjesom, printer se postavlja u početni položaj. Na zaslonu se odabiru željena temperatura ispisa te udaljenost mlaznice od podloge. Kad se dostigne podešena vrijednost temperature, odabire se željeni oblik. Na početku ispisa, najprije se provodi testno ekstrudiranje

smjese u svrhu provjere prohodnosti mlaznice. Provodilo se printanje cijele šarže, odnosno printanje maksimalnog broja oblika iz šprice napunjene određenom masom smjese.

Odabrane su sljedeće postavke:

- Mlaznica promjera: 1,20 mm
- Udaljenost mlaznice od podloge: 1,0 mm
- Brzina printanja: 25 mm s<sup>-1</sup>
- Temperatura: 25 i 35 °C
- Trajanje ispisa: 4 minute, 41 sekunda za oblik visibabe, odnosno 11 minuta, 55 sekundi za srce
- Broj slojeva odabranog oblika: 6 za oblik visibabe, odnosno 12 za oblik srca

c) Sušenje isprintanih oblika

Iako su namijenjeni za konzumaciju u svježem obliku, isprintani oblici osušeni su na zraku pri temperaturi od 21 °C kako bi im se lakše mogle izmjeriti visina, širina i parametri boje. Uzorcima je izmjerena masa prije i nakon sušenja te je određen gubitak vlage sušenjem.

### 3.2.3. Određivanje fizikalno-kemijskih karakteristika pripremljenih smjesa

a) *Određivanje udjela suhe tvari refraktometrom*

Prije određivanja reoloških parametara, napravljenim smjesama i kaši od jabuke određen je udio suhe tvari pomoću digitalnog refraktometra Milwaukee Instruments MA871 (slika 7) na način da je najprije provedena kalibracija instrumenta destiliranom vodom, a zatim je u udubljenje nanosena manja količina kaše odnosno smjese i sa zaslona je očitana vrijednost suhe tvari u °Bx i temperatura pri kojoj je mjerenje izvršeno. Mjerenja su uvijek provođena pri sobnoj temperaturi.



Slika 7. Digitalni refraktometar Milwaukee Instruments MA871 (Anonymous 5)

*b) Određivanje reoloških parametara*

Za mjerenje reoloških svojstava smjesa korišten je rotacijski reometar Viscometer RM 100 plus (slika 8).

Određivanje reoloških parametara zasniva se na mjerenju kutne brzine rotirajućeg tijela i zakretnog momenta (Lelas, 2006). Mjerenje se provodilo na način da se u cilindar odvagalo 10 g uzorka, a zatim je cilindar s rotirajućim vretenom pričvršćen za tijelo uređaja i uronjen u Julabo F 33 kupelj za održavanje temperature pri 25 °C, odnosno 35 °C. Reološki parametri kupovne voćne kaše, kaše od jabuke i smjesa određeni su pri sljedećim vrijednostima smične brzine: 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 i 100 s<sup>-1</sup>, dok su za otopinu pektina određeni pri 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 i 60 s<sup>-1</sup> (25 °C). Na temelju odabranih vrijednosti brzine smicanja i izmjerenih vrijednosti napona smicanja, izračunati su reološki parametri; koeficijent konzistencije i indeks tečenja. Indeks tečenja jednak je koeficijentu linearne regresije, dok se koeficijent konzistencije (Pas<sup>n</sup>) dobije računanjem antilogaritamske vrijednosti konstante linearne regresije za određenu vrijednost smičnog naprezanja i brzine smicanja.

Guste kapljevine i kaše svrstavaju se u tzv. nenewtonovske tekućine za koje je karakteristično da nemaju stalnu vrijednost viskoznosti pri konstantnoj temperaturi i tlaku. Vrijednost viskoznosti mijenja se ovisno o promjeni vrijednosti smične brzine (Lelas, 2006).



Slika 8. Rotacijski reometar (Anonymous 6)

Budući da je vrijednost viskoznosti nenewtonovskih kapljevine, tzv. prividna viskoznost, promjenjiva veličina, reološki parametri nenewtonovskih tekućina izražavaju se koeficijentom konzistencije ( $k$ ) i indeksom tečenja ( $n$ ), koji su nužni za karakterizaciju tečenja nenewtonovskih tekućina. Za izračunavanje reoloških parametara nenewtonovskih tekućina, upotrebljava se Ostwald de Waelov zakon:

$$\tau = k \cdot \gamma^n \quad [2]$$

Pri čemu je :

$\tau$  = smično naprezanje ( $\text{N m}^{-2}$ , odnosno Pa)

$k$  = koeficijent konzistencije ( $\text{Pas}^n$ )

$n$  = indeks tečenja

$\gamma$  = smična brzina ( $\text{s}^{-1}$ ) (Lelas, 2006)

Jednadžbu je potrebno linearizirati kako bi se mogla primijeniti linearna regresija:

$$\log \tau = \log k + n \cdot \log D \quad [3]$$

Prividna viskoznost izračunat je primjenom Newtonovog zakona:

$$\tau = \mu \times D \quad [4]$$

Pri čemu je:

$\tau$  - napon smicanja (Pa)

$\mu$  – viskoznost (Pas)

$D$  – brzina smicanja ( $s^{-1}$ ) (Režek Jambrak i Vukušić, 2017)

### c) Masa isprintanih oblika

Masa isprintanih 3D oblika određivala se pomoću tehničke vage, očitavanje 0.01 g. Vaganje se provodilo nakon printanja te nakon sušenja isprintanih oblika na zraku kako bi se odredilo iskorištenje printanja te gubitak vlage sušenjem.

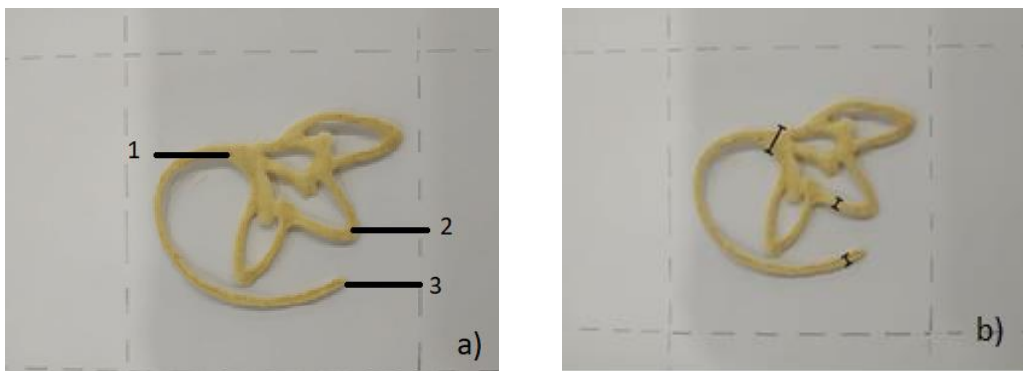
### 3.2.4. Širina i visina (debljina) isprintanih oblika

Širina i visina isprintanih oblika izmjerene su digitalnim mikrometrom Helios Preisser Digi-Met 1320 s mjernim područjem 25-50 mm i točnošću očitavanja od 0,001 mm (slika 9). Debljina i visina isprintanih oblika određivala se na 3 ista mjesta svakog uzorka s ciljem utvrđivanja preciznosti nanošenja slojeva (slike 10 a i 10 b te 11 a i 11 b).

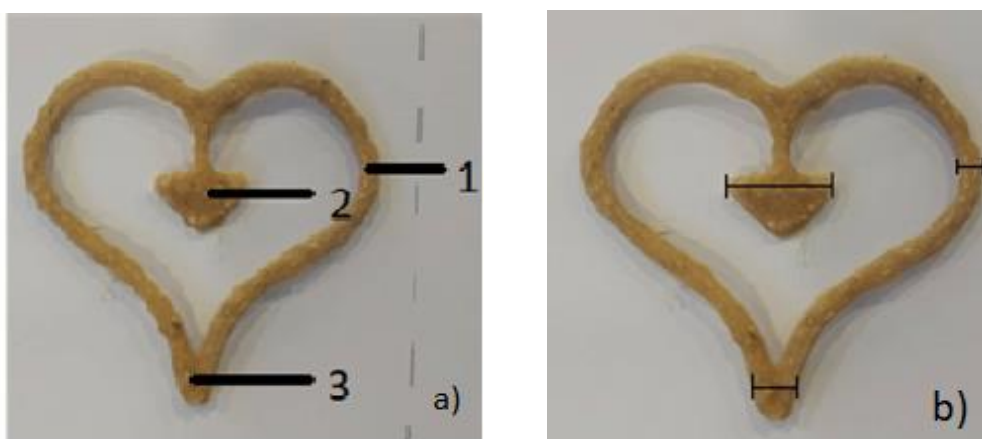


Slika 9. Helios Preisser Digi-Met mikrometar (Anonymous 7)





Slika 10. Prikaz isprintanog oblika visibabe s naznačenim područjima za određivanje visine (10a), odnosno širine (10b) isprintanog oblika



Slika 11. Prikaz isprintanog oblika srca s naznačenim područjima za određivanje visine (11a), odnosno širine (11b) isprintanog oblika

### 3.2.5. Brzina ekstruzije

Poznavajući vrijeme potrebno za printanje određenog oblika i masu isprintanog oblika, moguće je izračunati brzinu ekstruzije prema [5] (Manithal i sur., 2017). Vrijeme printanja za oblik visibabe u minutama iznosi 4,77 min, a za oblik srca iznosi 11,93 min.

$$\text{Brzina ekstruzije (g min}^{-1}\text{)} = \frac{\text{masa uzorka (g)}}{\text{vrijeme printanja (min)}} \quad [5]$$

### 3.2.6. Određivanje boje

Parametri boje za kupovnu kašu, kašu od jabuke, smjese s kašama, gustinom i guar gumom te za osušene isprintane oblike određeni su pomoću spektrofotometra Konica Minolta CM-700d (slika 12). Određivanje parametara boje provedeno je u svrhu određivanja promjene boje kaše nakon dodatka zgušnjivača te nakon sušenja isprintanih oblika. Prilikom mjerenja boje kaše, uzorak je stavljen u Petrijevu zdjelicu iznad bijele podloge i očitane su vrijednosti izmjerenih parametara. Tijekom mjerenja boje isprintanih osušenih oblika, uređaj je usmjeren prema središnjem dijelu oblika (slike 13 a i 13 b) kako bi se mjerenje moglo pravilno provesti.



Slika 12. Spektrofotometar Konica Minolta CM-700d (Anonymous 8)

Boja se izražava određivanjem numeričkih parametara, odnosno vrijednosti kolorimetrijskih koordinata  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  CIEL<sup>\*</sup> $a^*b^*$  sustava. (Ghazal i sur., 2019). Sustav je razvijen 1976. od strane Međunarodne komisije za osvjetljenje (*International Commission on Illumination*). Opisuje spektar boja koji ljudsko oko može detektirati, tako da se često koristi za određivanje referentne vrijednosti. Temelji se na konceptu prema kojem se svaka boja može opisati kao kombinacija crvene i žute, crvene i plave, zelene i žute te zelene i plave boje (Ganesan i sur., 2010).

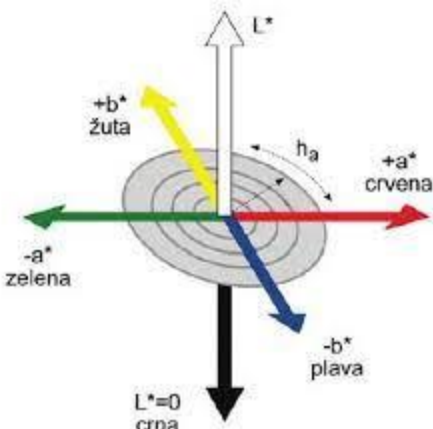


Slika 13. Prikaz područja na isprintanim oblicima visibabe (13a) i srca (13b) za određivanje boje

Kolorimetrijska koordinata  $L^*$  označava svjetlinu boje ( $L^*=0$  označava crnu, a  $L^*=100$  označava bijelu boju). Koordinate  $a^*$  i  $b^*$  čine prostor okomit na  $L^*$ ;  $a^*$  predstavlja položaj na osi crveno-zelena (+100 za crvene nijanse, -100 za zelene nijanse), odnosno udaljenost od akromatskog područja te udio crvene i zelene boje. Vrijednost koordinate  $b^*$  predstavlja položaj na osi žuto-plavo (+100 za nijanse žute boje i -100 za nijanse plave boje) (Moya i sur., 2012; Messina i sur., 2012; Ganesan i sur., 2010).

Zasićenost, odnosno nijansa ( $H^\circ$ ) i boja (C) dobiju se pomoću formula 6 i 7 na temelju položaja na osi  $a^*$  i  $b^*$ . Što je vrijednost boje (C) veća, veći je intenzitet boje percipiran ljudskim okom. Parametar  $H^\circ$  povezan je s različitom apsorpcijom pri različitim valnim duljinama. Veća vrijednost ovog parametra ukazuje na manji udio žute boje u uzorcima (Pathare i sur., 2013). Apsolutna razlika boje između dva ispitivana uzorka može se opisati pomoću koordinati prostora boja  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  [8] (MacDougall, 2010).

Vrijednost parametra  $H^\circ$  predstavlja kut pomoću kojeg se opisuje razlika određene boje u odnosu na sivu boju pri jednakoj osvjetljenosti. Kutovi  $0^\circ$  i  $360^\circ$  predstavljaju crvene nijanse. Kut od  $90^\circ$  predstavlja žute,  $180^\circ$  zelene i  $270^\circ$  plave nijanse (Pathare i sur., 2013). Indeks posmeđivanja (BI) računa se prema formulama [9] i [10] i služi za procjenu posmeđivanja u namirnicama koje sadrže šećer (Pathare i sur., 2013).



Slika 14. Prikaz CIE L\*a\*b\* sustava (Anonymous 9)

$$H^\circ = \tan^{-1} \left( \frac{b^*}{a^*} \right) \quad [6]$$

$$C = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad [7]$$

$$\Delta E = \sqrt{(L^*_{*1} - L^*_{*2})^2 + (a^*_{*1} - a^*_{*2})^2 + (b^*_{*1} - b^*_{*2})^2} \quad [8]$$

$$BI = 100 \times \left( \frac{X - 0,31}{0,17} \right) \quad [9]$$

Pri čemu je:

$$X = \frac{(a^* + 1,75L^*)a^*}{(5,645L^* + a^* - 3,012b^*)} \quad [10]$$

### 3.2.7. Određivanje gubitka vlage sušenjem

Gubitak vlage određen je mjerenjem mase isprintanih 3D oblika prije i nakon sušenja na zraku pri sobnoj temperaturi (21 °C). Postotak (%) gubitka vlage sušenjem izračunat je prema formuli:

$$Gubitak\ vlage\ (\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad [11]$$

Pri čemu je:

$m_1$  - masa ispisanog 3D oblika prije sušenja na zraku

$m_2$  – masa ispisanog 3D oblika nakon sušenja na zraku

### 3.2.8. Analiza ispisanih 3D oblika

Analiza isprintanih oblika provodila se u svrhu kvantifikacije odstupanja isprintanih oblika od idealnog oblika usporedbom binarnih fotografija isprintanih oblika. Oblici su fotografirani pomoću kamere mobilnog telefona MI MAX 3 s jednake fiksne udaljenosti u okviru poznatih dimenzija. Na taj se način moglo definirati koliko piksela predstavlja 1 cm. Budući da su fotografirani osušeni isprintani oblici, obrada fotografija najprije je uključivala ručno uklanjanje sjena pomoću programa GIMP 2.10.22. Potom, boje na fotografijama prebačene su u sive nijanse (engl. *Grayscale*) u programu ImageJ (engl. *Grayscale*) i određen je prag (engl. *Threshold*), odnosno pikseli koji pripadaju isprintanom obliku (crno) i pikseli koji predstavljaju pozadinu (bijelo). Binarne fotografije sastoje se samo od crne i bijele boje. Vrijednosti ispod i iznad praga, odnosno granične vrijednosti svrstane su u dvije skupine; bijela boja, odnosno pozadina i crna boja, odnosno isprintani oblik.

Budući da su s fotografija ručno uklonjene sjene i posvijetljena je podloga, nije bilo potrebno dodatno podešavati odnose boja na fotografijama prije prebacivanja u *Grayscale*. Računanjem omjera između broja crnih piksela i ukupnog broja piksela na fotografijama  $\left(\frac{\text{broj crnih piksela}}{\text{ukupan broj piksela}}\right)$ , omogućeno je uspoređivanje prvog isprintanog oblika i idealnog isprintanog oblika te određivanje odstupanja od idealnog isprintanog oblika za svaku šaržu.

### 3.2.9. Statistička analiza podataka

Statistička analiza podataka provodila se u Excelu u sklopu Microsoft Office 2013. paketa. Statistički test koji je korišten u ovom radu jest ANOVA s post-hoc (nakon prikupljanja podataka), Tukey testom. Navedeni statistički test omogućuje utvrđivanje statističke značajnosti razlika između podataka. Korištena razina značajnosti jest  $p < 0,05$ .

### 3.2.10. Anketa

Ispitivanje stavova potrošača provodilo se u svrhu razumijevanja njihove trenutne upućenosti u upotrebu 3D printanja u prehrambenoj industriji te njihove želje za probavanjem 3D isprintanih prehrambenih proizvoda. Također, ispitivala se i njihova preferencija prema voćnim kašama u svrhu ispitivanja mogućnosti uvođenja na tržište isprintanih 3D oblika na bazi voćne kaše. Kao inspiracija za anketna pitanja korišteni su diplomski rad Novokmet iz 2020. godine te rad Brunnera i suradnika iz 2018. godine.

Anketa je izrađena putem aplikacije Google obrasci, ispitanici su joj pristupali pomoću poveznice i ispunjavali su je online. Uzorak se sastojao od studenata preddiplomskog studija prehrambene tehnologije, studenata diplomskog studija prehrambenog inženjerstva i upravljanja sigurnošću hrane na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu te magistara inženjera prehrambenog inženjerstva. Ispitanici su anonimno odgovarali na anketu u periodu od 19. 1. 2021. do 31. 1. 2021.

Anketa se sastojala od 3 seta pitanja; u 1. su se ispitivali sociodemografski podaci (spol, dob, stupanj obrazovanja i radni status). U 2. setu pitanja ispitivala se općenita upućenost ispitanika u upotrebu tehnologije 3D printanja u prehrambenoj industriji, dok se u 3. setu pitanja ispitivala zainteresiranost ispitanika za isprobavanje 3D isprintanih oblika na bazi voćne kaše te mogućnost njihove šire upotrebe na tržištu.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je razviti recepture smjesa na bazi voćnih kaša pogodne za 3D printanje. Korištene su kupovna kaša od jabuke i manga te kaša od jabuke napravljena u laboratoriju u svrhu uspoređivanja karakteristika smjesa i isprintanih oblika iz navedene dvije kaše. Kao što je već spomenuto ranije u tekstu, voćne kaše imaju visok udio vode, zbog čega se isprintani slojevi razlijevaju i nemoguće je dobiti precizno ispisane oblike bez dodatka aditiva. S obzirom da na preciznost printanja na principu ekstruzije u velikoj mjeri utječe sastav smjese uz mehanizam ekstruzije i parametre printanja, kašama se dodaju hidrokoloidi kako bi se povećala viskoznost i postigla tražena reološka svojstva.

Udio suhe tvari, reološki parametri, dimenzije isprintanih oblika i parametri boje izmjereni su u svrhu određivanja karakteristika materijala za printanje i karakteristika isprintanih oblika. Brzina ekstruzije, iskorištenje procesa printanja te ponovljivost određeni su u svrhu procjene uspješnosti procesa printanja, dok je anketa provedena u svrhu procjene stajališta ispitanika o 3D printanim prehrambenim proizvodima i mogućnosti njihove šire primjene u prehrambenoj industriji. Dobiveni rezultati prikazani su u tablicama 9 -16 te na grafičkim prikazima na slikama 16 – 35.

### 4.1. RAZVOJ RECEPTURE SMJESA ZA ISPIS

Razvoj recepture smjesa za 3D ispis na bazi voćnih kaša bio je relativno složen s obzirom na prethodno spomenuti visoki udio vode u voćnim kašama. Iz tog razloga, istraživala se mogućnost razvoja recepture s dodatkom škroba, guar gume i pektina u voćne kaše.

U tablici 9 prikazani su sastav, udio suhe tvari i reološki parametri 11 %- tne otopine pektina i dviju smjesa za 3D ispis koje sadrže 11 %-tnu otopinu pektina mjereni pri temperaturi od 25 °C. Zbog prevelike torzije i nemogućnosti provođenja mjerenja pri višim vrijednostima brzine smicanja, mjerenja za 11 %-tnu otopinu pektina provedena su pri 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 i 60 s<sup>-1</sup>. Za smjese 1 i 2, mjerenja reoloških parametara provedena su pri sljedećim vrijednostima smične brzine: 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 i 100 s<sup>-1</sup>.

Usporedbom tablica 9 i 10 moguće je uočiti da se dodatkom 11 %-tne otopine pektina u kupovnu kašu, udio suhe tvari za smjesu 1 smanjio, a za smjesu 2 povećao u odnosu na kupovnu kašu. Vrijednost prividne viskoznosti niža je za smjesu 1 u odnosu na kupovnu kašu, a za smjesu 2 je viša u odnosu na kupovnu kašu. Međutim, navedeno povećanje vrijednosti prividne viskoznosti za smjesu 2 nije dovoljno da bi se isprintani slojevi mogli ispisivati jedan na drugi bez razlijevanja. Smjesa 1 ima veću vrijednost koeficijenta konzistencije i indeksa tečenja u odnosu na kupovnu kašu, dok smjesa 2 u odnosu na kupovnu kašu ima nižu vrijednost koeficijenta konzistencije, a višu vrijednost indeksa tečenja. Otopina pektina sadrži homogeno dispergirane molekule pektina koje su relativno udaljene jedne od drugih uslijed čega su ograničene reakcije među njima (Chan i sur., 2017). Iako bi dodavanje otopine pektina u voćnu kašu u kombinaciji sa škrobom trebalo dovesti do povećanja viskoznosti smjese (Ma i sur., 2019), moguće je da je uslijed prevelike koncentracije pektina i visokog udjela škroba došlo do povećanja otpornosti škroba na mehaničke i termičke procese. Molekule pektina okružile su molekule škroba, što je dovelo do otežane želatinizacije i smanjene razgradnje škroba na molekule amiloze i amilopektina zbog čega nije došlo do očekivanog povećanja viskoznosti i nije bilo moguće isprintati oblike bez razlijevanja (Zhang i sur., 2018).

Na slici 15 mogu se vidjeti oblici srca isprintani iz smjese 1 (68 % kupovne kaše, 2 % otopine pektina i 30 % škroba). Moguće je uočiti kako su oblici neprecizno ispisani i slojevi se razlijevaju uslijed neodgovarajućih reoloških svojstava smjese.



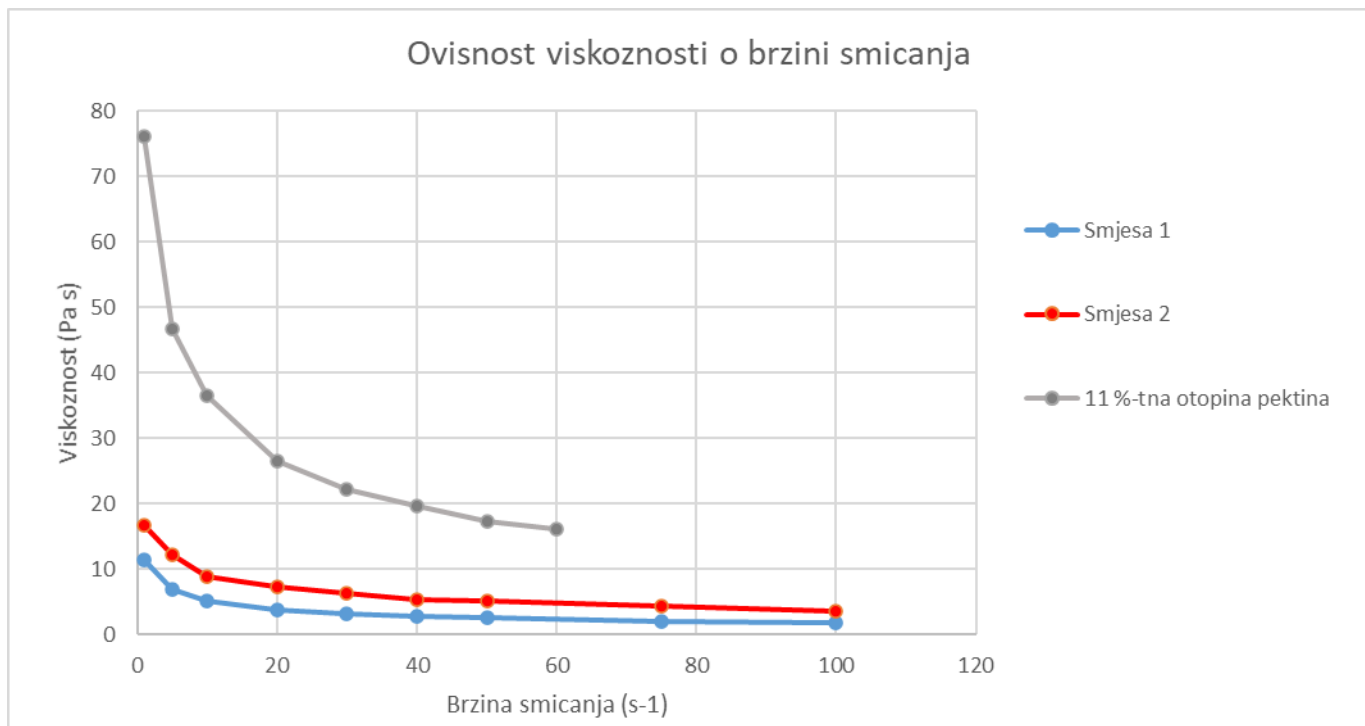
Slika 15. Oblici srca ispisani iz smjese 1 (68 % kupovne kaše, 2 % otopine pektina i 30 % gustina)



Naposljetku, zbog nezadovoljavajućih rezultata, sve smjese s pektinom su odbačene. Iako je u početku razvoj smjese išao u smjeru dodatka što manjeg udjela hidrokoloida u voćnu kašu, uspješnom se pokazala smjesa s 20 %-tnim udjelom škroba i 1 %-tnim udjelom guar gume.

Tablica 9. Sastav, udio suhe tvari i reološki parametri dviju smjesa za 3D printanje koje sadrže 11 %-tnu otopinu pektina te 11 %-tne otopine pektina

| <b>Smjesa</b>                                      | <b>1</b>                       | <b>2</b>                       | <b>11 %-tna otopina pektina</b> |
|--|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| <b>Udio 11 %-tne otopine pektina (%)</b>           | 2                              | 2                              | /                               |
| <b>Udio kukuruznog škroba u smjesi (%)</b>         | 30                             | 40                             | /                               |
| <b>Tip kaše</b>                                    | Kupovna kaša od jabuke i manga | Kupovna kaša od jabuke i manga | /                               |
| <b>Udio kaše u smjesi (%)</b>                      | 68                             | 58                             | /                               |
| <b>Udio suhe tvari</b>                             | 13,3                           | 13,4                           | 10,55                           |
| <b>Temperatura (°C)</b>                            | 25                             | 25                             | 25                              |
| <b>Prividna viskoznost (Pas)</b>                   | 11,46±1,26                     | 16,68±0,20                     | 76,06±2,73                      |
| <b>Koeficijent konzistencije (Pas<sup>n</sup>)</b> | 0,38±0,00                      | 0,28±0,21                      | 2,37±0,08                       |
| <b>Indeks tečenja</b>                              | 0,58±0,00                      | 0,90±0,21                      | 0,61±0,01                       |



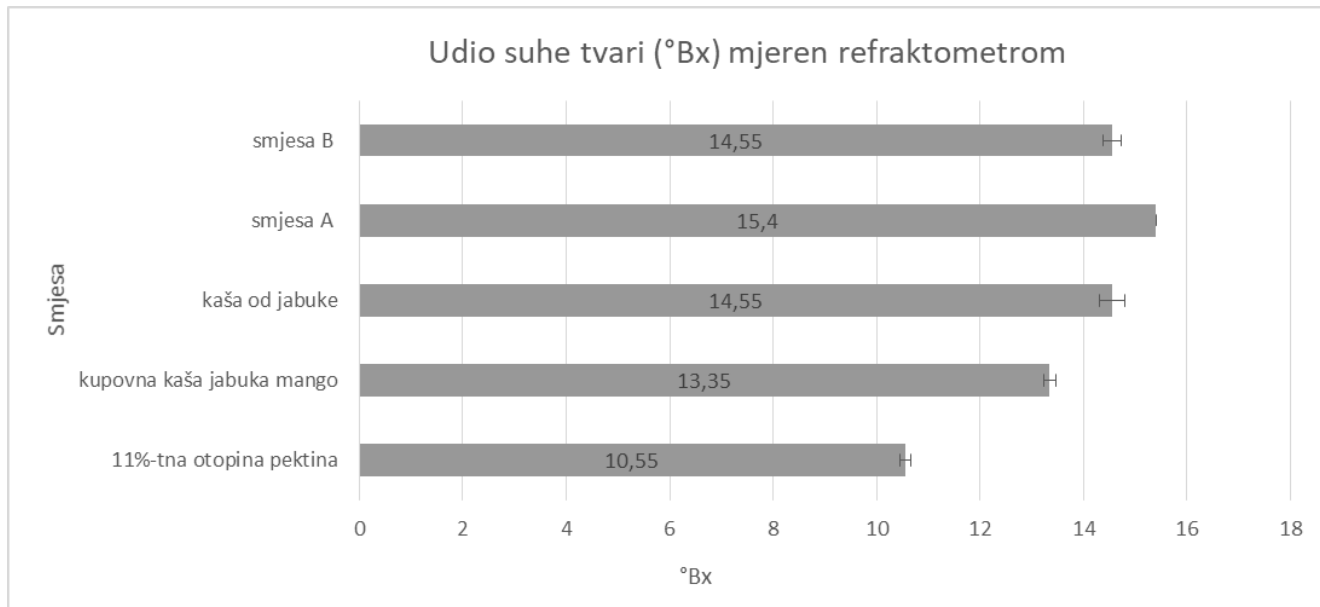
Slika 16. Grafički prikaz ovisnosti viskoznosti o brzini smicanja za smjese 1 i 2 te za 11 %-tnu otopinu pektina pri temperaturi od 25 °C

#### 4.2. UDIO SUHE TVARI

Na slici 17 prikazan je udio suhe tvari u smjesama A i B, kupovnoj kaši od jabuke i manga, kaši od jabuke te 11 %-tnoj otopini pektina. Od svih smjesa kojima je refraktometrom mjereno udio suhe tvari, 11 %-tna otopina pektina ima najniži, a smjesa A ima najveći udio suhe tvari. Uspoređujući kašu od jabuke i kupovnu kašu od jabuke i manga, vidljivo je da kaša od jabuke ima veći udio suhe tvari. Posljedično, budući da smjese A i B imaju jednak sastav, s iznimkom da smjesa A sadrži kašu od jabuke, a smjesa B kupovnu kašu od jabuke i manga, logično je i da smjesa A ima veći udio suhe tvari od smjese B.

Statistička analiza provedena je s ciljem utvrđivanja postoji li statistički značajna razlika između voćnih kaša te smjesa napravljenih od voćnih kaša i dodanih hidrokolojda. Rezultati su pokazali da razlika u udjelu suhe tvari između KJ i A te između KK i B nije statistički značajna uz razinu značajnosti  $p < 0,05$ . Iako povećanje udjela suhe tvari dodatkom hidrokolojda nije statistički

značajno, njihovim dodatkom omogućavaju se reološka svojstva neophodna za održavanje isprintanih oblika, a o čemu će više riječi biti u nastavku teksta.



Slika 17. Udio suhe tvari ispitivanih kaša, smjesa i 11 %-tne otopine pektina određen refraktometrom

### 4.3. REOLOŠKA SVOJSTVA

Reološki parametri ispitivanih smjesa prikazani su u tablici 10 te na slikama 18 i 19; određeni su u 2 paralele, a u tablici i na grafovima prikazane su srednje vrijednosti. Mjerenja su provedena pri temperaturama od 25 i 35 °C jer se pri istim temperaturama provodilo i 3D printanje. Vrijednosti smične brzine pri kojima su provedena mjerenja su: 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 i 100 s<sup>-1</sup>.

Budući da su voćne kaše nenenewtonovske tekućine, vrijednost viskoznosti razlikuje se pri različitim temperaturama brzine smicanja i govorimo o prividnoj viskoznosti. Za procjenu reoloških parametara, koriste se i vrijednosti koeficijenta konzistencije (Pas<sup>n</sup>) te indeks tečenja. Vrijednost indeksa tečenja za sve kaše i smjese pri svim temperaturama mjerenja je pozitivna i manja od 1, što ukazuje na to da se radi o pseudoplastičnim fluidima (Lelas, 2006).

Kao što je vidljivo na slikama 18 i 19, viskoznost opada povećanjem brzine smicanja. Uspoređivanjem reoloških parametara iste smjese, ali pri različitim temperaturama, vidljivo je da je koeficijent konzistencije viši pri nižim temperaturama, dok je indeks tečenja viši pri višim temperaturama (Maceiras i sur., 2007). Iznimke su indeks tečenja za smjesu A i 11%-tnu otopinu pektina. Vrijednost indeksa tečenja bliža je 0,5 za kašaste proizvode s pulpom, a za bistre sokove bliža je 1,0 (Krokida i sur., 2001), što je u skladu s dobivenim rezultatima.

Na slici 18 može se primijetiti da kaša od jabuke ima veću vrijednost viskoznosti pri 25 °C i 35 °C od kupovne kaše. To se može povezati s veličinom čestica i udjelom suhe tvari (Espinosa-Muñoz i sur., 2013; Lelas, 2006). Kaša od jabuke ima veći udio suhe tvari u odnosu na kupovnu kašu (slika 17). Također, prostim okom mogle su se vidjeti čestice kaše od jabuke; izgledala je pomalo “zrnato” iako se provodilo usitnjavanje mikserom nakon kuhanja kako bi se veličina čestica smanjila što je moguće više da ne dođe do čepljenja mlaznice (Severini i sur., 2018a). Posljedično, budući da smjese za printanje imaju jednak sastav, s time da smjesa A sadrži kašu od jabuke, a smjesa B kupovnu voćnu kašu, smjesa A ima veću vrijednost prividne viskoznosti u odnosu na smjesu B pri 25 °C i 35 °C (slika 19).

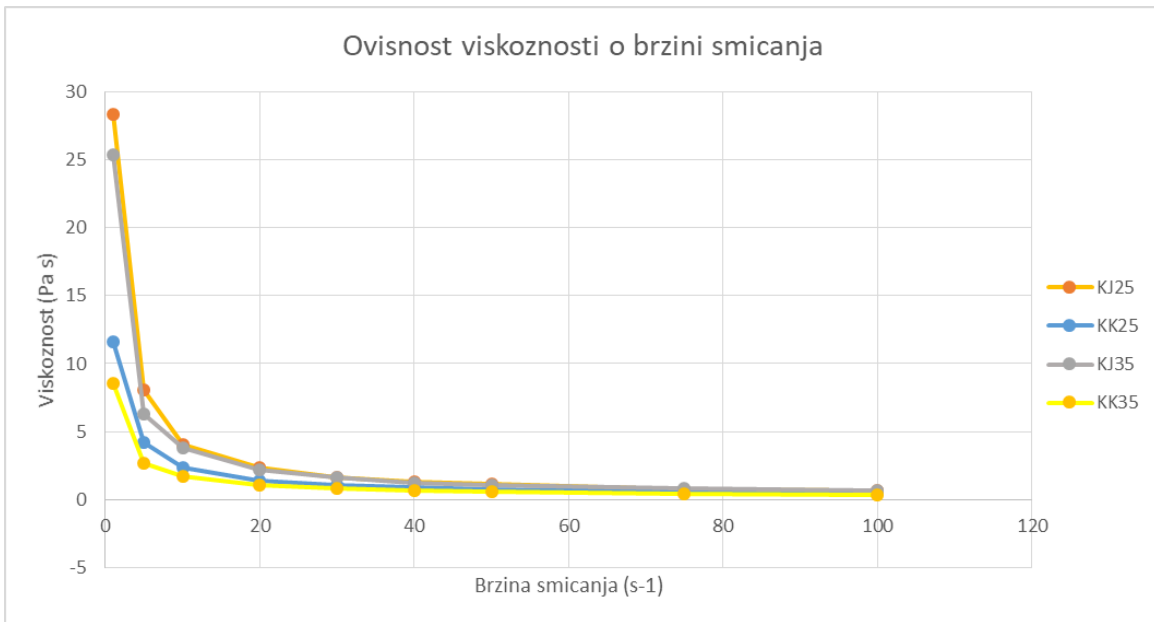
Kao što je već spomenuto, škrob i guar guma dodani su voćnim kašama u svrhu postizanja glatke i mekane teksture, omogućavanja kontinuirane ekstruzije materijala kroz mlaznicu, dobrog prijanjanja isprintanih slojeva na podlogu i prethodno isprintane slojeve te održavanja isprintanog oblika bez deformacija (Pulatsu i sur., 2020; Ricci i sur., 2019; Liu i sur., 2018; Godoi i sur., 2016; Saha i Batcchayra, 2010). Usporedbom vrijednosti u tablici 10, može se primijetiti da je vrijednost prividne viskoznosti veća u smjesama kaše i hidrokoloida u odnosu na samu kašu. U ovom radu, guar guma je dodana u smjesu u 1 %-tnom udjelu jer njezina prevelika koncentracija može izazvati preveliko povećanje viskoznosti koje može dovesti do negativnog utjecaja na senzorska svojstva, opstipaciju i povezane probleme probavnog trakta, poput umanjenog iskorištenja proteina i lipida (Thombare i sur., 2016; Mudgil i sur., 2014). Usporedbe radi, njezina upotreba u prehrambenim proizvodima ograničena je na 2 % (Thombare i sur., 2016).

Statistička analiza provedena je u svrhu utvrđivanja statistički značajne razlike između reoloških parametara. Uspoređivale su se vrijednosti reoloških parametara kaše od jabuke pri 25 i 35 °C s parametrima smjese A pri istim temperaturama te parametri kupovne kaše s parametrima smjese B, također pri 25 i 35 °C. Između svih ispitivanih uzoraka, statistički značajna ( $p < 0,05$ ) razlika

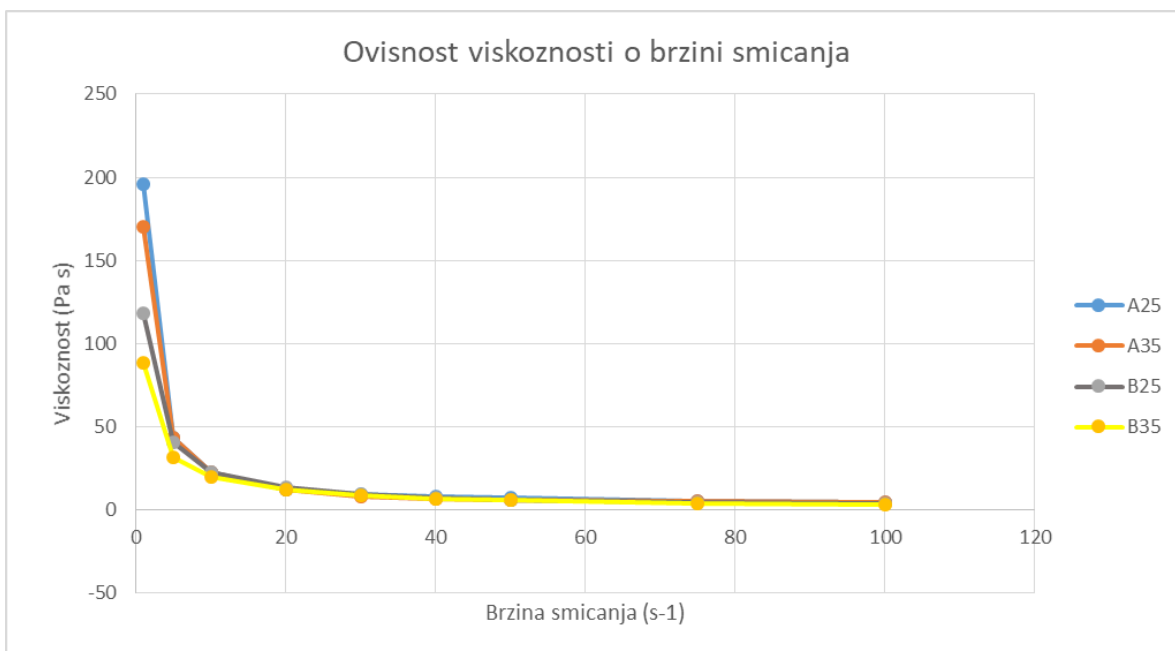
prisutna je samo za vrijednost koeficijenta konzistencije, što se može objasniti porastom koncentracije suhe tvari u smjesama A i B uslijed dodatka hidrokoloida. Koncentracija topljive suhe tvari ( $^{\circ}\text{Bx}$ ) i netopljive suhe tvari (primjerice pulpa) imaju nelinearan utjecaj na koeficijent viskoznosti i prividnu viskoznost nenevtonovskih tekućina (Krokida i sur., 2001). Koeficijent konzistencije funkcija je koncentracije i temperature. Vrijednost mu opada povećanjem temperature, a raste porastom koncentracije suhe tvari.  $K$  vrijednost za nenevtonovske tekućine odgovara viskoznosti newtonovskih tekućina, odnosno služi kao procjena viskoznosti (Krokida i sur., 2001). Dodatkom hidrokoloida omogućilo se povećanje koeficijenta konzistencije u odnosu na kupovnu kašu i kašu od jabuke, čime su postignuti adekvatni uvjeti za printanje smjese i održavanje isprintanih oblika.

Tablica 10. Reološki parametri kaše od jabuke (KJ), kupovne kaše (KK), smjese s kašom od jabuke (A) i smjese s kupovnom kašom (B) pri 25 i 35  $^{\circ}\text{C}$

| <i>Tip kaše</i> | <i>Temperatura</i><br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | <i>Prividna viskoznost</i><br>( <i>Pas</i> ) | <i>Koeficijent konzistencije</i> ( <i>Pas<sup>n</sup></i> ) | <i>Indeks tečenja</i> |
|-----------------|--|--|---|-----------------------|
| <i>KK</i>       | 25   | 11,57±0,06                                   | 0,37±0,01   | 0,30±0,01             |
| <i>KJ</i>       | 25   | 28,40±5,32                                   | 0,89±0,19   | 0,17±0,04             |
| <i>KK</i>       | 35   | 8,54±1,04                                    | 0,25±0,04   | 0,32±0,03             |
| <i>KJ</i>       | 35   | 25,35±2,10                                   | 0,75±0,06   | 0,21±0,01             |
| <i>A25</i>      | 25   | 196,2±51,00                                  | 5,81±1,13   | 0,18±0,04             |
| <i>A35</i>      | 35   | 170,2±35,10                                  | 5,66±0,83   | 0,18±0,05             |
| <i>B25</i>      | 25   | 118,24±18,36                                 | 3,84±0,63   | 0,24±0,03             |
| <i>B35</i>      | 35   | 88,37±12,93                                  | 2,70±0,34   | 0,28±0,03             |



Slika 18. Grafički prikaz ovisnosti viskoznosti o brzini smicanja za kupovnu kašu od jabuke i manga te za kašu od jabuke pri temperaturama od 25 i 35 °C (KJ25-kaša od jabuke pri 25 °C, KK35-kupovna kaša pri 35°C)



Slika 19. Grafički prikaz ovisnosti viskoznosti o brzini smicanja za smjese A25, A35, B25 i B35

#### 4.4. ODREĐIVANJE MASE ISPRINTANIH OBLIKA

Masa isprintanih oblika određivala se nakon printanja i nakon sušenja na zraku pri temperaturi od 21 °C kako bi se mogli izračunati iskorištenje printanja, postotak gubitka vlage sušenjem i brzina ekstruzije, uz poznato vrijeme potrebno za printanje jednog oblika. Iako su 3D oblici namijenjeni konzumaciji u svježem obliku, sušenje se prvenstveno provodilo kako bi se mogle izmjeriti dimenzije isprintanih oblika.

Prvi isprintani oblik jedne šarže uvijek ima najveću masu jer se ekstrudira najveća količina smjese, dok zadnji isprintani oblik ima najmanju masu. Svaka šarža sastojala se od smjese mase  $18,73 \pm 0,85$  g.

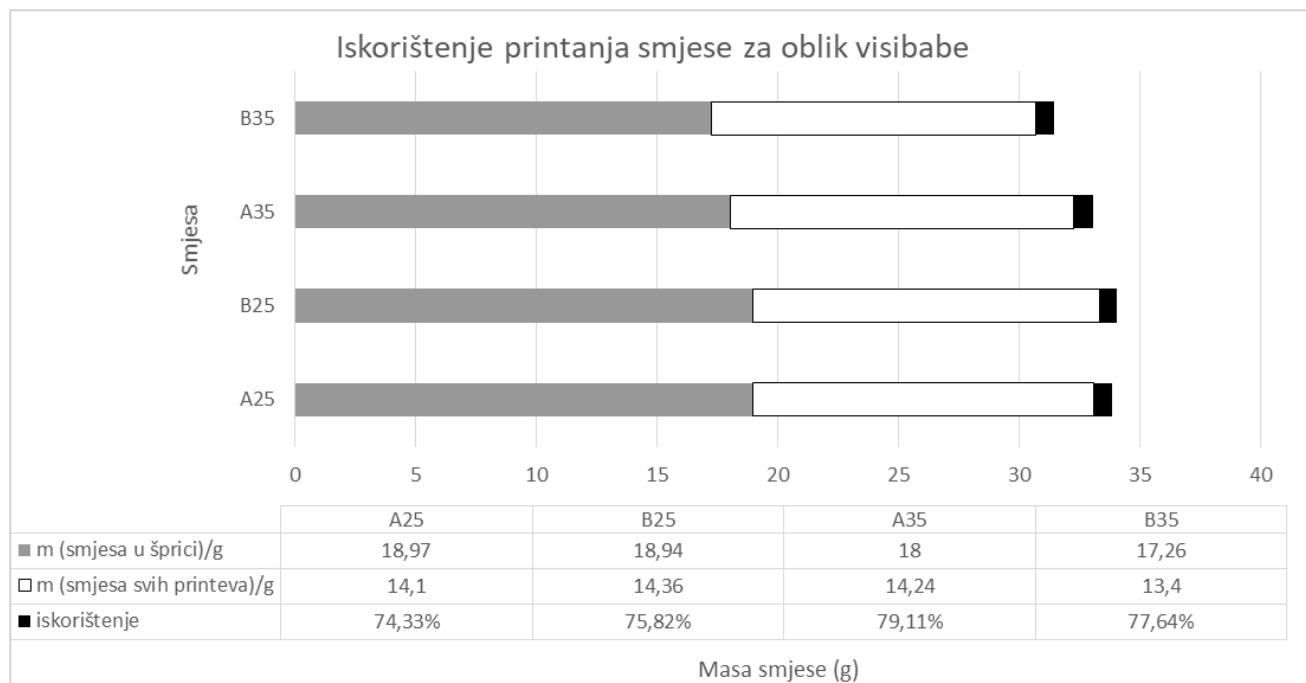
Iz svake šarže isprintano je 11 visibaba, odnosno 6 srca. Razlog tomu jest manja masa potrebna za ispisivanje oblika visibabe, a koja je određena dizajnom oblika (oblik visibabe ima manji broj slojeva i tanji je od oblika srca).

Iskorištenja printanja za oblik srca i visibabe prikazana su na slikama 20 i 21, dok je gubitak vlage sušenjem istih oblika prikazan na slikama 22 i 23. Najveće iskorištenje printanja od svih smjesa za oblik visibabe ima smjesa A35, a najmanje smjesa A25, dok za oblik srca najveće iskorištenje printanja od svih smjesa ima A35, a najmanje B35. Generalno, iskorištenje printanja za visibabe veće je za oblike isprintane pri 35°C za obje smjese. Za oblik srca, najveće iskorištenje imaju smjesa A25 i A35, odnosno smjesa A ima veće iskorištenje od smjese B. Do gubitka smjese, odnosno manjeg iskorištenja dolazi prvenstveno prilikom testnog ekstrudiranja prije početka printanja prvog oblika zbog velike mase smjese koja se ispusti na podlogu. Kaša od jabuke imala je veće čestice u odnosu na kupovnu kašu te je povremeno bilo potrebno iglicom odčepiti mlaznicu kako bi se moglo nastaviti s printanjem, pri čemu je također izgubljen dio smjese.

Činjenica da oblici isprintani iz smjese pri 35°C imaju relativno visoko iskorištenje printanja može se objasniti padom viskoznosti pri višoj temperaturi. Materijal se lakše može ekstrudirati kroz mlaznicu, pri čemu se višak smjese izliva na podlogu i isprintani oblici imaju veću masu (Liu i sur., 2017; Lelas, 2006).

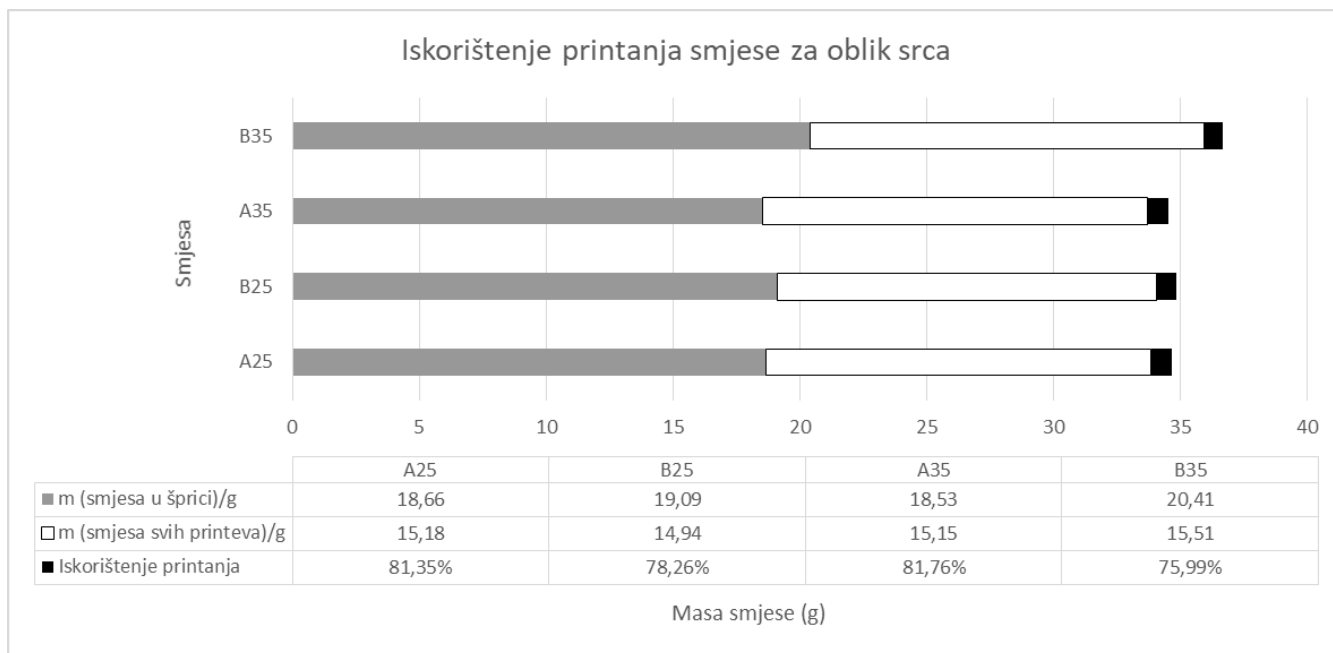
Budući da voćne kaše sadrže visoki udio vode, i srca i visibabe su nakon jednog dana sušenja na zraku pri sobnoj temperaturi izgubili iznad 60 % mase. Najveći gubitak vlage imali su oblici

isprintani iz smjese B25 (vrijedi za srca i za visibabe). Najmanji gubitak vlage imali su oblici visibabe isprintani iz smjese A25 i srca isprintana iz smjese A35.

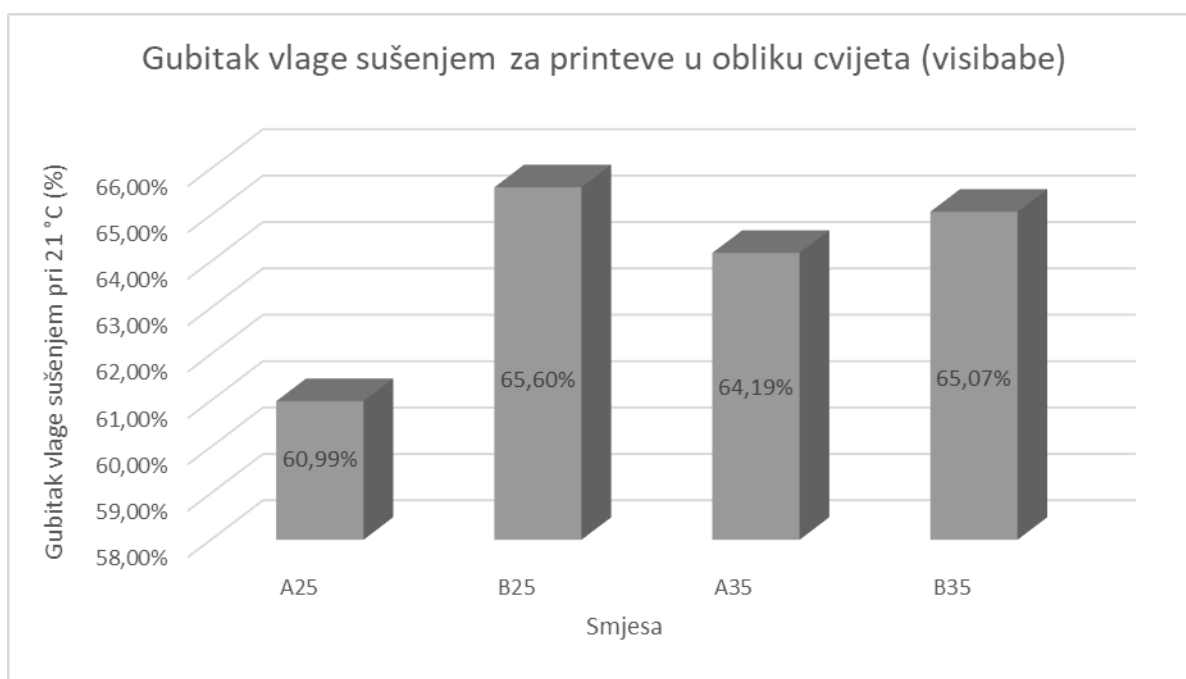


Slika 20. Grafički prikaz iskorištenja smjese s guar gumom za printanje oblika visibabe

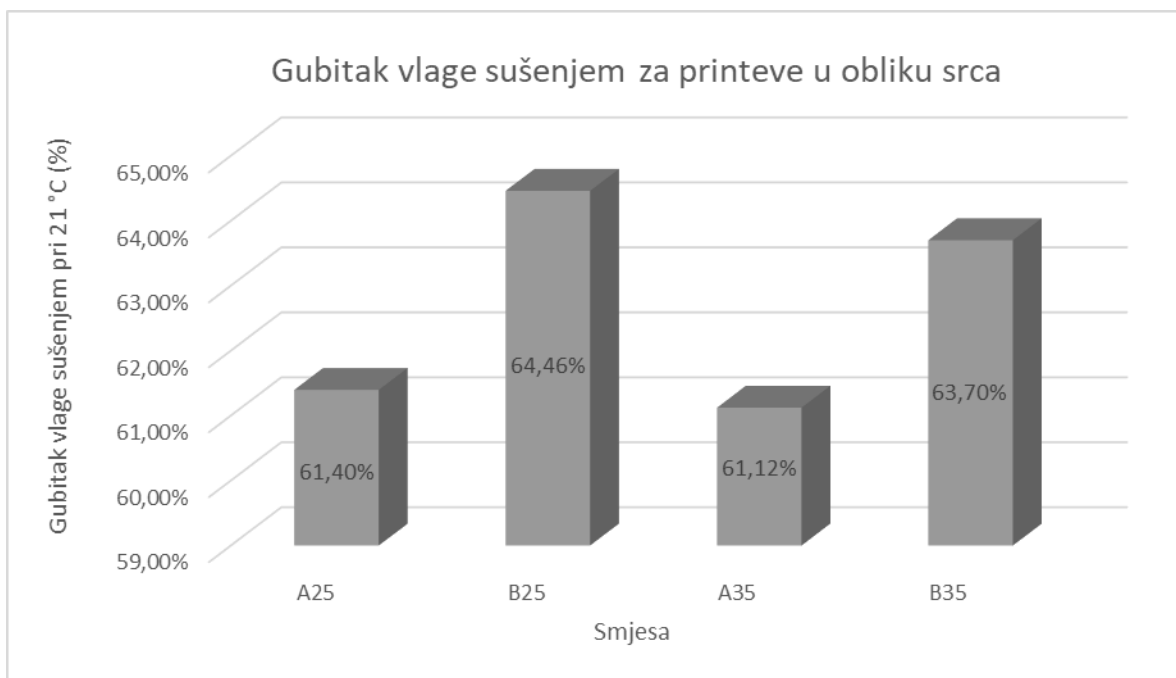




Slika 21. Grafički prikaz iskorištenja smjese s guar gumom za printanje oblika srca



Slika 22. Grafički prikaz gubitka vlage sušenjem na zraku za smjese s guar gumom isprintane u obliku visibabe



Slika 23. Grafički prikaz gubitka vlage sušenjem na zraku za oblik srca

#### 4.5. DIMENZIJE ISPRINTANIH OBLIKA

Dimenzije (visina/debljina i širina) osušenih isprintanih oblika određivale su se na 3 mjesta; na sredini, sa strane i na dnu uzorka za oblik srca te na vrhu, sredini i dnu uzorka za oblik visibabe (slike 10a, 10b, 11a i 11b) kako bi se odredilo postoji li statistički značajna razlika u dimenzijama oblika, a koja je povezana s ponovljivošću printanja i odstupanja od idealnog oblika.

Kod oblika srca, statistički značajna razlika za visinu mjerenu na sredini uzorka prisutna je između oblika napravljenih iz smjese A25 i B35. Za visinu mjerenu sa strane uzorka, oblici iz smjese A25 statistički se značajno razlikuju od uzoraka iz svih ostalih smjesa. Za visinu mjerenu na dnu uzorka prisutna je statistički značajna razlika za uzorke iz smjesa A25 i B25, A25 i A35, A25 i B35 te A35 i B35 (slika 24).

Kod oblika visibabe, statistički značajna razlika za visinu mjerenu na vrhu izračunata je za uzorke iz smjesa A25 i B25 te A25 i B35. Za visinu mjerenu na sredini uzorka, statistički značajna razlika prisutna je između uzoraka iz smjesa A25 i B35, B25 i A35 te B25 i B35. Za visinu mjerenu na

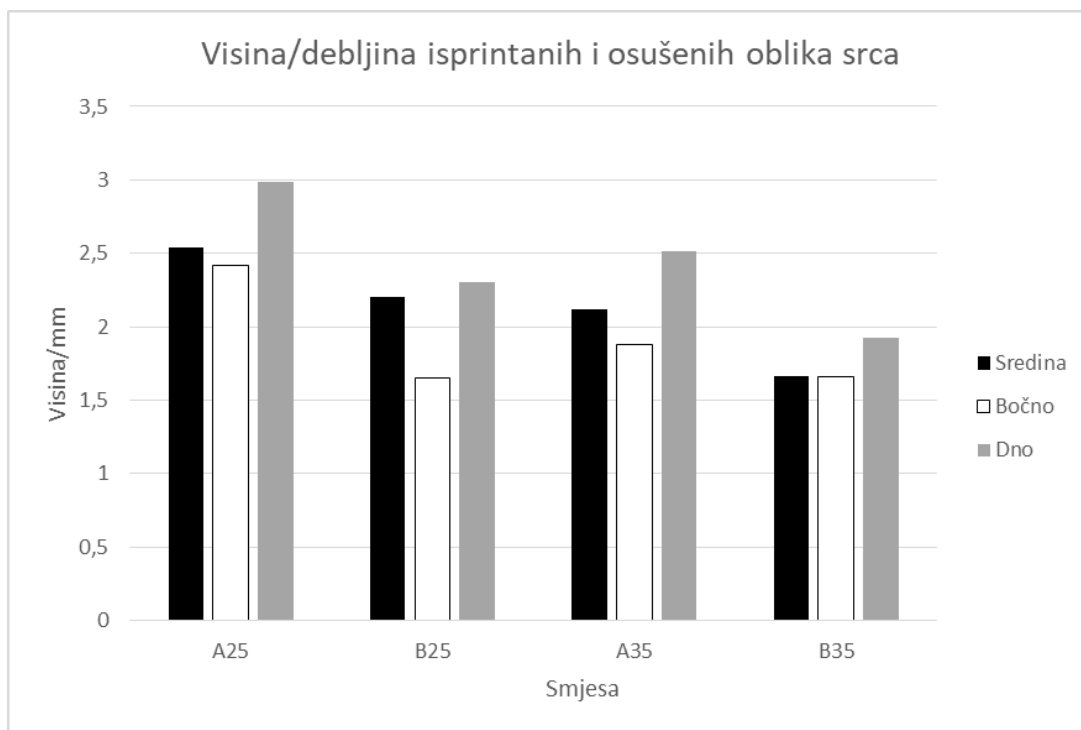
dnu uzorka statistički značajna razlika nije prisutna između uzoraka iz ijednog para smjesa uz razinu značajnosti  $p < 0,05$  (slika 25).

Tijekom procesa sušenja, osim migracije vode, dolazi i do migracije otopljenih tvari te se postupno koncentriraju u površinskom dijelu isprintanih oblika, zbog čega može doći do deformacije i kvrčenja (Lovrić, 2003). Deformacija (skupljanje) oblika uslijed gubitka vlage može dovesti do pucanja oblika (Defraeye i Radu, 2018). Budući da se sušenje provodilo na zraku, evaporacija vode s površine materijala nije se odvijala ujednačeno, što može biti uzrok razlici u dimenzijama isprintanih osušenih oblika.

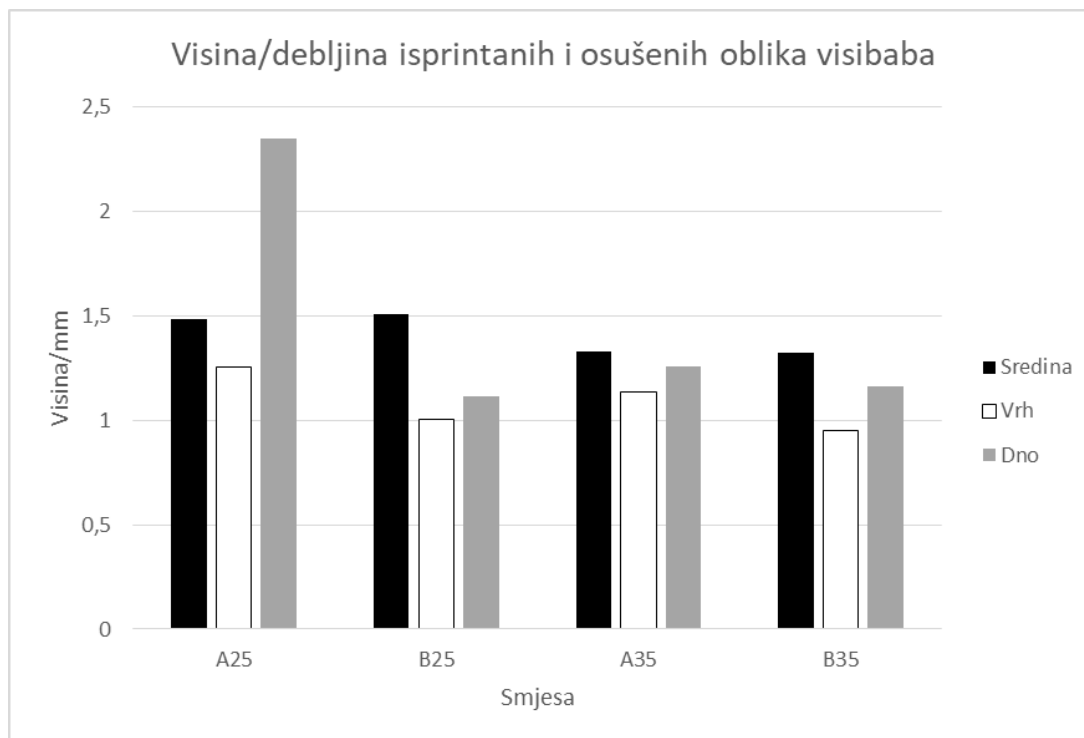
Korelacija između širine uzorka i gubitka vlage sušenjem određivala se u svrhu utvrđivanja povezanosti gubitka vlage i oblika uzorka. Za oblik visibabe, na sva 3 mjesta mjerenja utvrđena je pozitivna linearna korelacija, odnosno povećanjem postotka vlage koji se izgubi sušenjem, povećava se i širina isprintanog oblika što može biti i uzrokovano deformacijom oblika uslijed sušenja (Tablica 11). Kod oblika srca, pozitivna linearna korelacija izračunata je za širinu mjerenu sa strane i širinu mjerenu na dnu uzorka. Vrijednost korelacije za širinu u sredini uzorka jest negativna, približno jednaka nuli i može se zaključiti da gubitak vlage u sredini uzorka u obliku srca ne utječe na širinu uzorka (tablica 11).

Tablica 11. Vrijednosti korelacije između postotka vlage izgubljene sušenjem i izmjerene širine na sva 3 mjesta mjerenja za oblike srca i visibabe

| Visibabe               |                       | Srca                   |                       |
|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| Mjesto mjerenja širine | Vrijednost korelacije | Mjesto mjerenja širine | Vrijednost korelacije |
| vrh                    | 0,85                  | Sa strane              | 0,92                  |
| sredina                | 0,42                  | sredina                | -0,01                 |
| dno                    | 0,90                  | dno                    | 0,69                  |



Slika 24. Izmjerene vrijednosti visine/debljine na 3 mjesta mjerenja za printeve u obliku srca



Slika 25. Izmjerene vrijednosti visine/debljine na 3 mjesta mjerenja za printeve u obliku visibabe





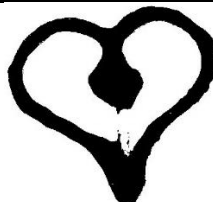



#### 4.6. ODREĐIVANJE PONOVLJIVOSTI ISPISA ZADANIH OBLIKA

Ponovljivost printanja bitan je parametar za određivanje uspješnosti postizanja adekvatnih parametara materijala za printanje (Liu i sur., 2017). Što manje odstupanje od odabranog oblika jedan je od glavnih preduvjeta održivosti i mogućnosti proizvodnje većih šarži proizvoda. Za svaku šaržu (A25, A35, B25 i B35) određen je omjer između broja crnih i ukupnih piksela za prvi isprintani oblik i idealni oblik, odstupanje od idealnog oblika i točnost printa.

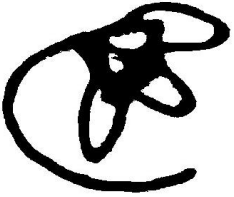
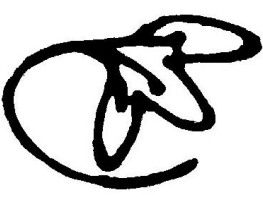

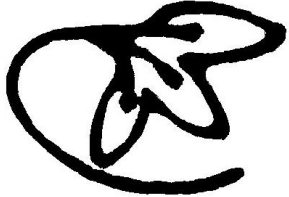
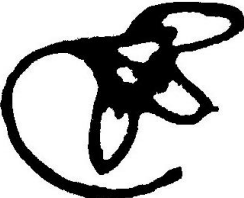



U tablicama 12 i 13 prikazane su obrađene fotografije isprintanih uzoraka oblika srca i visibaba za sve smjese s naznačenim postotkom odstupanja od idealnog oblika. Vidljivo je da je za oblik srca najmanje odstupanje prvog isprintanog oblika od idealnog prisutno za smjesu B35 dok je za oblik visibabe najmanje odstupanje zabilježeno kod oblika iz smjese B25. Najveće odstupanje prisutno je za ispisane oblike iz smjese A25 za oblik srca te iz smjese A35 za oblik visibabe. Vrijednosti odstupanja nešto su više za oblik visibabe u odnosu na oblik srca, s iznimkom smjese A25. Razlog tomu može biti manji broj slojeva oblika visibabe u odnosu na oblik srca i veći utjecaj istjecanja veće količine smjese tijekom printanja prvog oblika uslijed provođenja testnog ekstrudiranja u odnosu na oblik srca, zbog čega prvi oblik više odstupa od idealnog. Na razliku u vrijednostima odstupanja za različite šarže utječe činjenica da idealni print nije isti za svaku šaržu. Dobivene vrijednosti odstupanja mogu se promatrati u okviru reoloških svojstava smjesa. Iako se u literaturi navodi da porastom viskoznosti, isprintani slojevi bolje naliježu jedan na drugi i bolje se održava željeni oblik (Zhu i sur., 2019; Godoi i sur., 2016; Liu i sur., 2017), u ovom radu to nije slučaj jer precizniji ispis, odnosno manje odstupanje od idealnog oblika imaju oblici isprintani iz smjese koja ima nižu viskoznost (tablica 10). Važno je napomenuti da je sušenje pri temperaturi od 21 °C, a koje je provedeno u svrhu lakšeg fotografiranja i mjerenja dimenzija dovelo do djelomične deformacije isprintanih oblika.

Statistička analiza provedena je za određivanje statistički značajne razlike između omjera crnih i ukupnih piksela za prvi i idealni oblik svake šarže. Uspoređivale su se vrijednosti omjera crnih i ukupnog broja piksela prvog i idealnog oblika za oblik srca iz smjesa A25, B25, A35 i B35, oblik visibaba iz istih navedenih smjesa te između oblika visibaba i srca iste smjese. Ni u jednom slučaju nije prisutna statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ).

Tablica 12. Obradene fotografije isprintanih uzoraka oblika srca za sve smjese s postotkom odstupanja od idealnog oblika

| SRCA   |  |   |  |
|--|--|---|--|
| A25  |  | B25   |  |
| A25_S1   | A25_S5   | B25_S1  | B25_S4   |
|   |   |   |   |
| 20,12 %  | Idealni oblik  | 12,01 %   | Idealni oblik  |
| A35  |  | B35   |  |
| A35_S1   | A35_S7   | B35_S1  | B35_S7   |
|  |  |  |  |
| 15,90 %  | Idealni oblik  | 10,19 %   | Idealni oblik  |

Tablica 13. Obradene fotografije isprintanih uzoraka oblika visibabe za sve smjese s postotkom odstupanja od idealnog oblika

| VISIBABE   |  |   |  |
|--|--|---|--|
| A25  |  | B25   |  |
| A25_V1   | A25_V3   | B25_V1  | B25_V11  |
|   |   |   |   |
| 18,05 %  | Idealni oblik  | 17,58 %   | Idealni oblik  |
| A35  |  | B35   |  |
| A35_V1   | A35_V12  | B35_V1  | B35_V11  |
|  |  |  |  |
| 27,04 %  | Idealni oblik  | 24,49%  | Idealni oblik  |

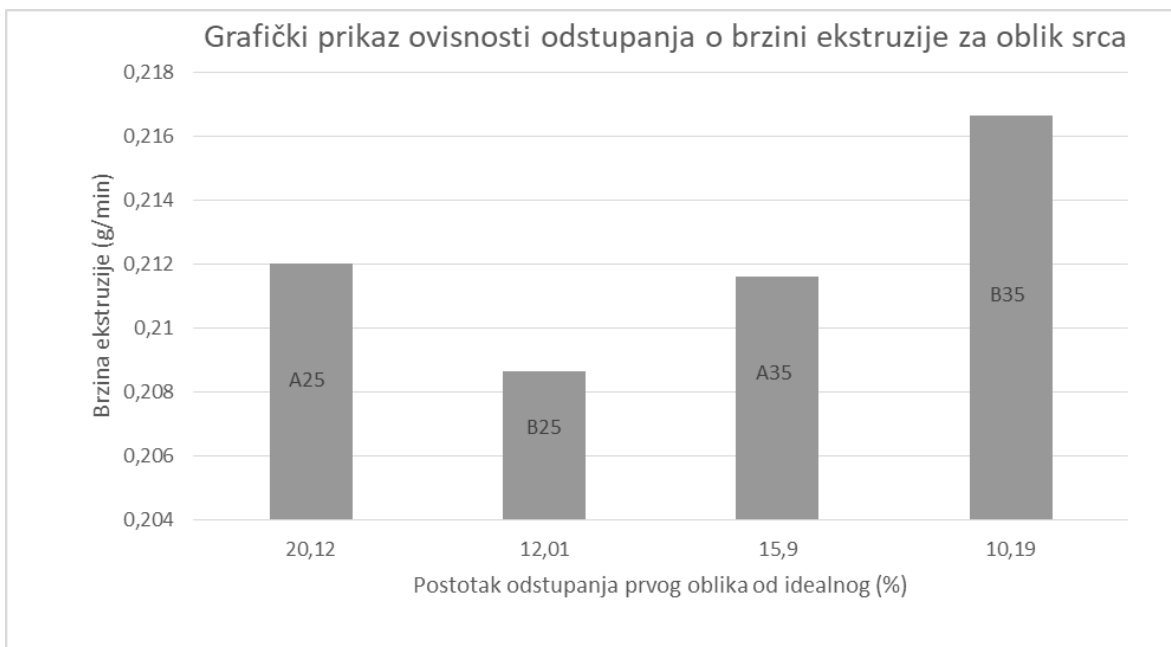
#### 4.7. BRZINA EKSTRUZIJE

Kao što je spomenuto u teorijskom dijelu rada, brzina ekstruzije jedan je od bitnih parametara koji utječu na preciznost 3D isprintanih oblika (Hao i sur., 2010). Na slikama 26 i 27 nalaze se grafički prikazi ovisnosti postotka odstupanja prvog oblika od idealnog za svaku smjesu o brzini ekstruzije za oblik srca i visibaba. Moguće je uočiti da je, uspoređivanjem šarži visibaba i srca za istu smjesu, brzina ekstruzije viša za oblik visibabe u odnosu na oblik srca. Rezultati statističke analize pokazali su da razlika u brzini ekstruzije između različitih šarži istog oblika nije statistički značajna ( $p < 0,05$ ).

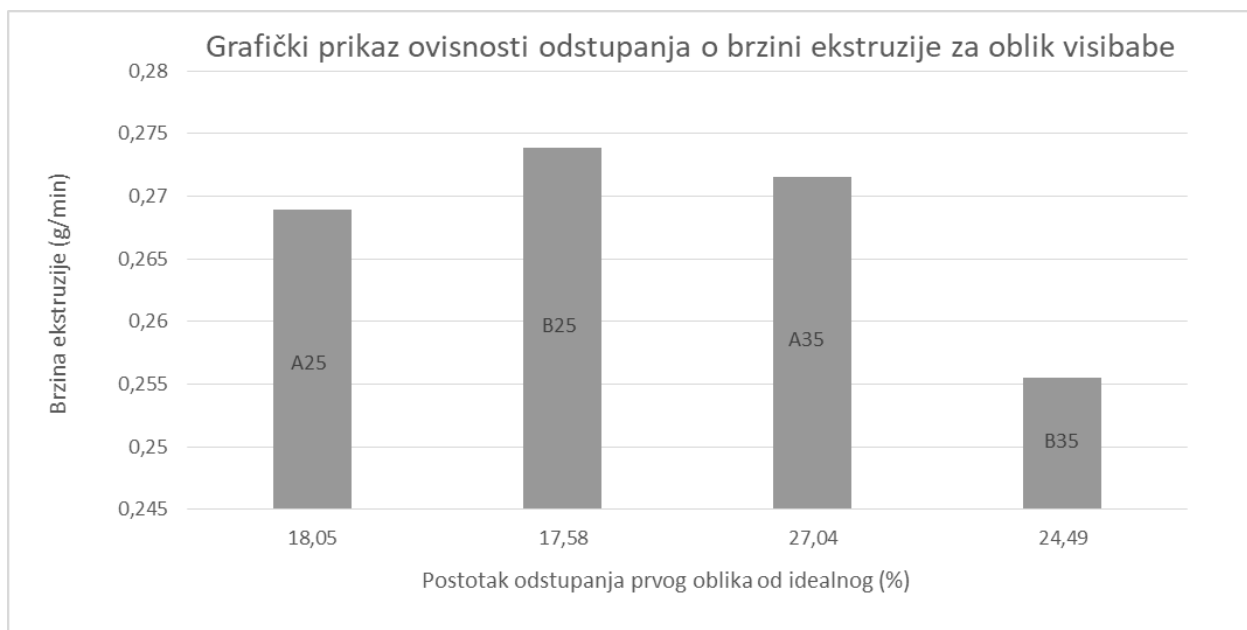
Također, vrijednosti postotka odstupanja veće su za oblik visibabe u odnosu na oblik srca (s iznimkom smjese A25, kod koje je veća vrijednost odstupanja od idealnog oblika izračunata za oblik srca). Rezultati statističke analize pokazali da ne postoji statistički značajna razlika u postotku odstupanja od idealnog printa između srca i visibaba s razinom značajnosti od 0,05. Razlog veće vrijednosti odstupanja za oblik visibabe jest veći promjer ekstrudiranih niti od željenog uslijed prebrze ekstruzije te posljedično razlijevanje i neprecizno ispisivanje slojeva (Sun i sur., 2018). Brzina ekstruzije povezana je s brzinom printanja. Brzina printanja definira brzinu ispuštanja smjese na podlogu, dok brzina ekstruzije određuje količinu materijala koji se ispušta na podlogu tijekom printanja (Derossi i sur., 2018).

Najmanja vrijednost postotka odstupanja prisutna je kod smjese B25 za oblik visibabe i kod smjese B35 za oblik srca (slike 26 i 27). Smjesa B ima manji udio suhe tvari (slika 17) i nižu vrijednost prividne viskoznosti u odnosu na smjesu A (tablica 10, slika 19). Činjenica da oblici isprintani iz smjese A imaju višu vrijednost postotka odstupanja u odnosu na oblike isprintane iz smjese B pri istoj temperaturi u suprotnosti je s literaturom jer je uobičajeno da se povećanjem viskoznosti postiže veća preciznost ispisa (Liu i sur., 2017). I za oblik visibabe i za oblik srca, najmanja vrijednost postotka odstupanja prisutna je kod smjese s najvećom brzinom ekstruzije (slike 26 i 27). Pri nižim vrijednostima brzine ekstruzije vrijednost postotka odstupanja može biti veća zbog smanjenog tlaka ekstruzije koji dovodi do premalog promjera isprintanog sloja i, posljedično, nekonzistentnog ispisivanja (Wang i sur., 2018).





Slika 26. Grafički prikaz ovisnosti odstupanja prvog ispritanog oblika od idealnog o brzini ekstruzije za oblik srca



Slika 27. Grafički prikaz ovisnosti odstupanja prvog ispritanog oblika od idealnog o brzini ekstruzije za oblik visibabe

#### 4.8. PARAMETRI BOJE

Boja je važan parametar koji ukazuje na zrelost namirnica, zdravstvenu ispravnost, pravilno proveden postupak obrade itd. Primjerice, potrošači preferiraju žute banane bez smeđih točkica koje ukazuju na udarce ili kvarenje. Promjene očekivane boje termički obrađene zapakirane hrane mogu ukazivati na loše proveden postupak termičke obrade ili pakiranja (Pathare i sur., 2013).

Na slikama 13a i 13b, prikazano je područje na isprintanim oblicima za određivanje parametara boje. U tablicama 14 i 15 prikazani su izmjereni parametri boje  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  i izračunati parametri  $H^\circ$ ,  $C$  i  $\Delta E$  za voćne kaše, smjese za printanje i isprintane i osušene oblike, kao i izračunata razlika boje ( $\Delta E$ ) između različitih šarži za oblik visibabe i srca. Za svaki su uzorak parametri boje mjereni u dvije paralele, a u tablicama su prikazane srednje vrijednosti.

Uspoređujući parametar  $L^*$ , vidljivo je da kaša od jabuke i kupovna kaša imaju niže vrijednosti u odnosu na smjese A i B, odnosno da su smjese A i B svjetlije od kaša. Razlog tomu jest dodatak kukuruznog škroba i praha guar gume (oba su bijele, bijelo sive boje) u voćne kaše (tablica 16). Na taj se način promjena boje može povezati s povećanjem vrijednosti viskoznosti dodatkom hidrokoloida u voćne kaše. Razlika u parametru  $L^*$  između kaše od jabuke i smjese A te kupovne kaše i smjese B je statički značajna. Budući da je vrijednost parametra  $a^*$  za obje voćne kaše te smjese A i B pozitivna, može se zaključiti da na osi crveno-zeleno prevladavaju crvene nijanse jer je parametar  $a^*$  pozitivan za sve ispitivane uzorke. Analogno tomu, na osi žuto-plavo prevladavaju žute nijanse jer je vrijednost parametra  $b^*$  pozitivna za sve ispitivane uzorke (Pathare i sur., 2013).

Na temelju provedene statističke analize, može se zaključiti da statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ) između kaše od jabuke i smjese A postoji za parametre  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$ . Između kupovne kaše i smjese B statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ) prisutna je za parametre  $L^*$  i  $b^*$ . Razlika između parametara  $a^*$  i  $b^*$  statistički je značajna ( $p < 0,05$ ) između smjesa A i B. Kupovna voćna kaša i kaša od jabuke statistički se značajno razlikuju u parametrima  $b^*$  i  $H^\circ$ .

Veličina čestica, debljina oblika i temperatura sušenja imaju značajan utjecaj na promjenu boje tijekom procesa sušenja (Shrestha i sur., 2020). Uspoređujući tablice 14 i 15, vidljivo je da kod smjese A sušenjem dolazi do smanjenja svjetline (odnosno sušenjem dolazi do tamnjenja uzoraka). za oblik srca i visibabe, s iznimkom visibaba isprintanih iz smjese A25. S druge strane, isprintani

i osušeni oblici iz smjese B imaju veću vrijednost parametra  $L^*$  u odnosu na smjesu B, što se može objasniti migracijom otopljenih tvari, odnosno hidrokoloida na površinu i njihovim koncentriranjem (Lovrić., 2003).

Statistička obrada podataka napravljena je i za usporedbu parametara boje za smjese A i B te za oblike srca i visibaba isprintane iz tih smjesa kako bi se odredilo dolazi li do statistički značajne promjene parametara boje sušenjem isprintanih oblika. Usporedbom smjese A te isprintanih i osušanih oblika srca i visibaba isprintanih iz navedene smjese pri 25 i 35°C (A25 i A35), statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ) nije prisutna ni za jedan parametar. Usporedbom smjese B te isprintanih i osušanih oblika pri 25 i 35°C (B25 i B35), uočena je statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ) između smjese B i visibaba isprintanih iz smjesa B25 i B35 te smjese B i srca isprintanih iz smjesa B25 i B35 za parametre  $a^*$  i  $H^\circ$

Vrijednost parametra  $H^\circ$  predstavlja kut pomoću kojeg se opisuje razlika određene boje u odnosu na sivu boju pri jednakoj osvjetljenosti (Pathare i sur., 2013). Budući da se njegova vrijednost za sve ispitivane smjese i printeve nalazi između kuta od 0° i 90° može se zaključiti da svi ispitivani oblici sadrže nijanse između crvene i žute boje, što je i u skladu s vrijednostima parametara  $a^*$  i  $b^*$ . Parametar  $H^\circ$  veći je za smjesu A u odnosu na osušene isprintane oblike iz te smjese. Isto vrijedi i za parametar C koji predstavlja intenzitet boje percipiran ljudskim okom . Također, za smjesu B moguće je uočiti istovjetan trend.

$\Delta E$  predstavlja razliku boje između dva uzorka. Vrijednost  $\Delta E$  između kaše od jabuke i kupovne kaše ukazuje na vrlo veliku razliku boje između te dvije kaše jer je vrijednost veća od 12,0, dok je vrijednost razlike nešto niža između smjesa A i B i može se okarakterizirati kao velika razlika. Promatranjem vrijednosti  $\Delta E$  za isprintane i osušene oblike moguće je uočiti da su vrijednosti niže kad se uspoređuju oblici iz iste smjese koji su printani pri različitim temperaturama, a kad se uspoređuju oblici iz smjesa A i B, vrijednost razlike je velika ili vrlo velika (Rimac Brnčić i sur., 2016).

Indeks posmeđivanja (BI) određen je za procjenu čistoće smeđe boje nastale posmeđivanjem namirnica koje sadrže šećer. Izračunat je za voćne kaše (KJ i KK), smjese A i B te za isprintane i osušene oblike srca i visibaba. Posmeđivanje je proces koji se odvija tijekom sušenja uslijed enzimске i neenzimске oksidacije fenolnih spojeva. Navedeni se proces u sušenom voću često povezuje s odvijanjem Mailardovih reakcija (Pathare i sur., 2013). Rezultati su prikazani u

tablicama 14 i 15. Vrijednost BI veća je za kašu od jabuke, smjesu A i osušene oblike isprintane iz navedene smjese u odnosu na kupovnu kašu od jabuke i manga, smjesu B i osušene oblike isprintane iz smjese B. Razlog tomu jest tamnija boja kaše od jabuke u odnosu na kupovnu kašu od jabuke i manga (slike 13. a i 13. b). Osušeni isprintani oblici imaju veću vrijednost BI u odnosu na smjesu iz koje su isprintani, što ukazuje na to da je tijekom sušenja došlo do posmeđivanja isprintanih oblika. Iznimka su srca isprintana iz smjese A pri 35°C te visibabe isprintane iz smjese A pri 25 i 35°C, koja imaju nižu vrijednost BI od smjese A. Razlog tomu može biti koncentriranje otopljenih tvari na površini isprintanog oblika tijekom sušenja, zbog čega je boja oblika malo posvijetlila u odnosu na smjesu za printanje. Provedena je statistička analiza u svrhu određivanja statistički značajne razlike u vrijednosti BI između smjesa i osušenih oblika isprintanih iz tih smjesa. Nije zabilježena statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ) ni za jedan par kaše i isprintanih oblika, odnosno posmeđivanje tijekom sušenja isprintanih oblika nije statistički značajno.

Tablica 14. Parametri boje izmjereni za kašu od jabuke (KJ), kupovnu kašu od jabuke i manga (KK) te smjese A i B s vrijednostima apsolutne razlike boje između kaša KJ i KK te između smjesa A i B

|           | <b>KJ</b>    | <b>KK</b>   | <b>A</b>       | <b>B</b>    |
|-----------|--------------|-------------|----------------|-------------|
| <b>L*</b> | 56,31±0,18   | 57,43±0,33  | 71,61±3,29     | 78,95±2,30  |
| <b>A*</b> | 3,10±0,39    | 1,60±0,02   | 6,04±0,54      | 1,15±0,35   |
| <b>B*</b> | 15,13±1,05   | 28,93±0,94  | 25,57±0,71     | 29,56±3,84  |
| <b>H°</b> | 78,48±0,63   | 86,84±0,07  | 76,74±0,78     | 87,84±0,39  |
| <b>C</b>  | 15,44±1,10   | 28,97±0,94  | 26,27±0,81     | 29,58±3,85  |
| <b>BI</b> | 489,98±92,38 | 219,09±7,71 | 1440,53±104,06 | 81,95±85,94 |
| <b>ΔE</b> | 13,95±1,94   |             | 10,21±0,61     |             |

Tablica 15. Parametri boje izmjereni i izračunati za isprintane i osušene oblike iz smjesa A25, A35, B25 i B35 s vrijednostima apsolutne razlike boje za isprintane oblike visibaba i srca iz različitih kombinacija smjesa A i B

| <b>SRCA</b>     |                 |                 |                 |                 |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                 | <b>A25</b>      | <b>A35</b>      | <b>B25</b>      | <b>B35</b>      |
| <b>L*</b>       | 65,33±0,86      | 65,70±0,81      | 80,10±0,04      | 80,62±0,51      |
| <b>a*</b>       | 7,33±0,01       | 6,38 ±1,17      | 2,53±0,05       | 2,78±0,03       |
| <b>b*</b>       | 20,10±0,19      | 20,35±0,51      | 26,07±0,20      | 27,26 ±0,26     |
| <b>H°</b>       | 69,97±0,18      | 72,71±2,58      | 84,47±0,06      | 84,18±0,01      |
| <b>c</b>        | 21,39±0,17      | 21,35±0,83      | 26,19±0,20      | 27,40±0,26      |
| <b>BI</b>       | 1478,67±3,22    | 1261,81±282,78  | 381,10±11,09    | 443,72±7,23     |
| <b>ΔE</b>       | <b>A25, A35</b> | <b>B25, B35</b> | <b>A25, B25</b> | <b>A35, B35</b> |
|                 | 1,62±0,56       | 1,42±0,26       | 16,64±0,80      | 16,90±0,20      |
| <b>VISIBABE</b> |                 |                 |                 |                 |
|                 | <b>A25</b>      | <b>A35</b>      | <b>B25</b>      | <b>B35</b>      |
| <b>L*</b>       | 71,76±1,07      | 67,57±0,10      | 79,20±0,41      | 79,83±0,56      |
| <b>a*</b>       | 5,94±0,16       | 6,87±0,60       | 3,01±0,05       | 2,51±0,23       |
| <b>b*</b>       | 17,78±3,57      | 20,27±2,47      | 26,15±0,13      | 25,36±0,58      |
| <b>H°</b>       | 70,96±3,09      | 71,31±0,54      | 83,44±0,08      | 84,37±0,38      |
| <b>c</b>        | 18,77±3,43      | 21,40±2,53      | 26,32±0,13      | 25,48±0,60      |
| <b>BI</b>       | 1106,30±77,79   | 1365,73 ±173,05 | 492,86±11,27    | 374,00±52,22    |
| <b>ΔE</b>       | <b>A25, A35</b> | <b>B25, B35</b> | <b>A25, B25</b> | <b>A35, B35</b> |
|                 | 7,45±2,66       | 1,67±0,05       | 12,08±1,45      | 14,12±0,17      |

#### 4.9. ANKETA

Anketi je pristupilo ukupno 66 ispitanika, od čega su gotovo svi ženskog spola; 62 (93,9 %) ispitanice i 4 (6,1 %) ispitanika. Svi su ispitanici punoljetni i stari su između 18 i 40 godina. Većina su studenti diplomskog studija prehrambenog inženjerstva ili upravljanja sigurnošću hrane na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu, odnosno 41 (62,1 %) ispitanik prema stečenom stupnju obrazovanja jest prvostupnik ili prvostupnica, dok preostalih 25 (37,9 %) ima titulu magistra ili magistrice. Sociodemografski podaci ispitanika prikazani su u tablici 16.

Tablica 16. Sociodemografski podaci ispitanika

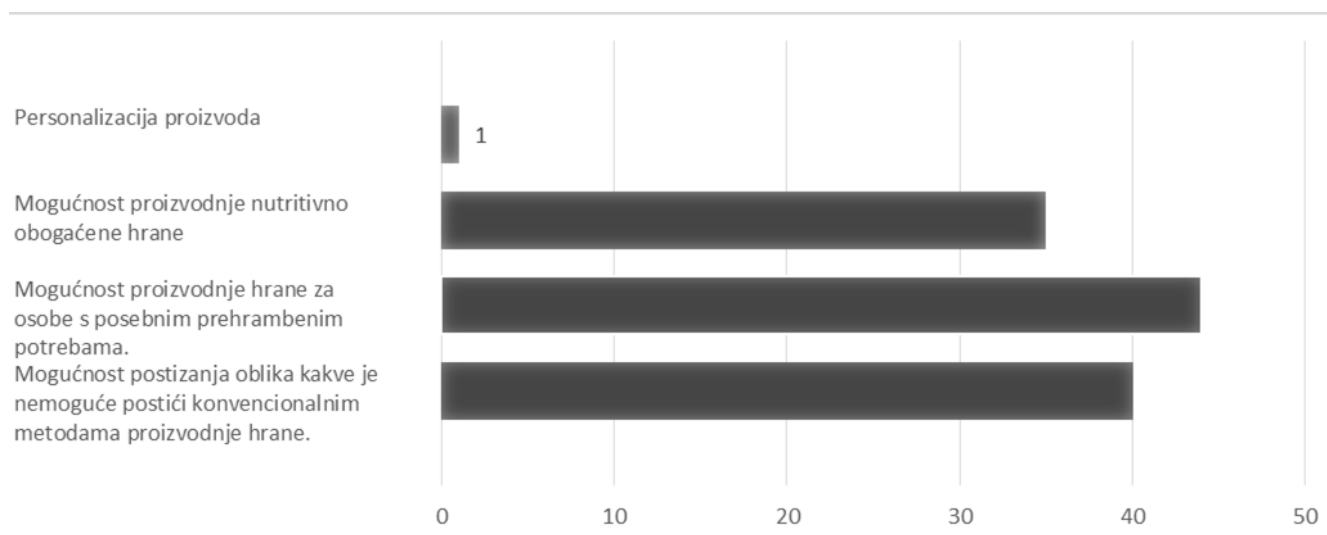
| KATEGORIJA                     | ISPITANICI                        |        | UDIO |
|--------------------------------|-----------------------------------|--------|------|
|                                |                                   | (N=66) | (%)  |
| <b>SPOL</b>                    | M                                 | 4      | 6,1  |
|                                | Ž                                 | 62     | 93,9 |
| <b>DOB</b>                     | 18-25                             | 62     | 93,9 |
|                                | 26-30                             | 3      | 4,5  |
|                                | 31-40                             | 1      | 1,5  |
| <b>STUPANJ<br/>OBRAZOVANJA</b> | VSS (magistar/magistrice)         | 25     | 37,9 |
|                                | VŠS<br>(prvostupnik/prvostupnica) | 41     | 62,1 |
| <b>RADNI STATUS</b>            | Zaposlen/zaposlena                | 11     | 16,7 |
|                                | Nezaposlen/nezaposlena            | 15     | 22,7 |
|                                | Student/studentica                | 40     | 60,6 |

Budući da su svi ispitanici trenutni ili bivši studenti Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, upoznati su s primjenom 3D printanja u prehrambenoj industriji, a njih 7 (10,6 %) ima i osobnog iskustva u 3D printanju hrane. Osobe koje su upućene u 3D printanje generalno imaju pozitivniji stav prema primjeni navedene tehnologije u proizvodnji hrane u odnosu na neupućene osobe, pri čemu valja naglasiti da to nije povezano sa stupnjem edukacije (Manstan i McSweeney, 2020; Brunner i sur., 2017). Također, pozitivno stajalište ispitanika o 3D printanju hrane može se pripisati i njihovoj mlađoj dobi, uzevši u obzir da mlađe osobe brže i lakše prihvaćaju primjenu novih tehnologija u primjeni hrane u odnosu na starije osobe (Manstan i McSweeney, 2020). Odgovori ispitanika na pitanje vezano za njihovo mišljenje o upotrebi 3D printanja u prehrambenoj industriji prikazani su na slici 28, pri čemu je bitno naglasiti da nijedan ispitanik ne smatra da nema nikakve prednosti ni potrebe za primjenom 3D printanja u prehrambenoj industriji.



Slika 28. Stajalište ispitanika o 3D printanju hrane

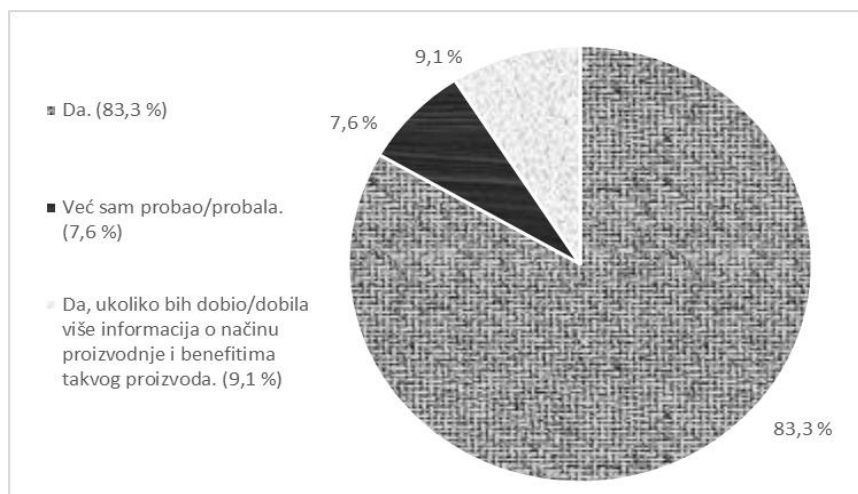
Osobama koje su odgovorile da vide prednosti i mogućnost primjene tehnologije 3D printanja u prehrambenoj industriji, ponuđeno je dodatno pitanje u kojemu su trebali odabrati dobrobiti primjene 3D printanja u proizvodnji hrane prema njihovu osobnom mišljenju. Moguće je bilo odabrati više od 1 ponuđenog odgovora zbog čega ukupan broj odgovora iznosi 120, iako je na pitanje odgovorilo 48 ispitanika. Odgovori na ovo pitanje nalaze se na slici 29.



Slika 29. Prednosti primjene 3D printanja u prehrambenoj industriji

44 ispitanika (91,7 %) prednost vidi u mogućnosti proizvodnje hrane za osobe s posebnim prehrambenim potrebama (npr, dijabetes, celijakija itd.). 40 ispitanika (83,3 %) prednost primjene 3D printanja vidi u mogućnosti postizanja oblika kakve je nemoguće proizvesti konvencionalnim metodama proizvodnje hrane. 35 ispitanika (72,9 %) prednost vidi u mogućnosti proizvodnje nutritivno obogaćene hrane, a 1 ispitanik (2,1 %) prednost vidi u mogućnosti personalizacije proizvoda.

Nijedan ispitanik nema predrasude prema probavanju 3D isprintanih prehrambenih proizvoda; većina ispitanika, njih 55 (83,3 %) voljni su probati 3D isprintane prehrambene proizvode, 6 (9,1 %) ispitanika spremno je probati ukoliko bi dobili više informacija o načinu proizvodnje i dobrobitima takvog proizvoda, a 5 (7,6 %) ispitanika već je probalo takav proizvod (slika 30).

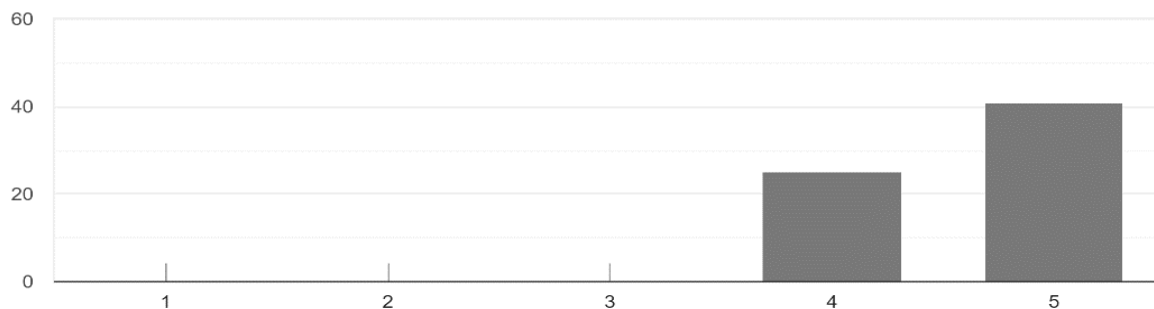


Slika 30. Odgovori ispitanika na pitanje jesu li voljni isprobati 3D isprintani prehrambeni proizvod

Ispitanici smatraju da su 3D isprintani prehrambeni proizvodi sigurni za konzumaciju. Na ljestvici od 1 do 5, pri čemu 1 označava da 3D printani proizvodi nisu nimalo sigurni za konzumaciju, a 5 da su u potpunosti sigurni za konzumaciju, 25 (37,9 %) ispitanika označilo je sigurnost 3D printanih prehrambenih proizvoda ocjenom 4. Najvišu ocjenu, 5, dao je 41 (62,1 %) ispitanik, kao što je vidljivo na slici 31.

Prosječna ocjena svih ispitanika za zdravstvenu ispravnost 3D printane hrane jest  $4,62 \pm 0,06$ .

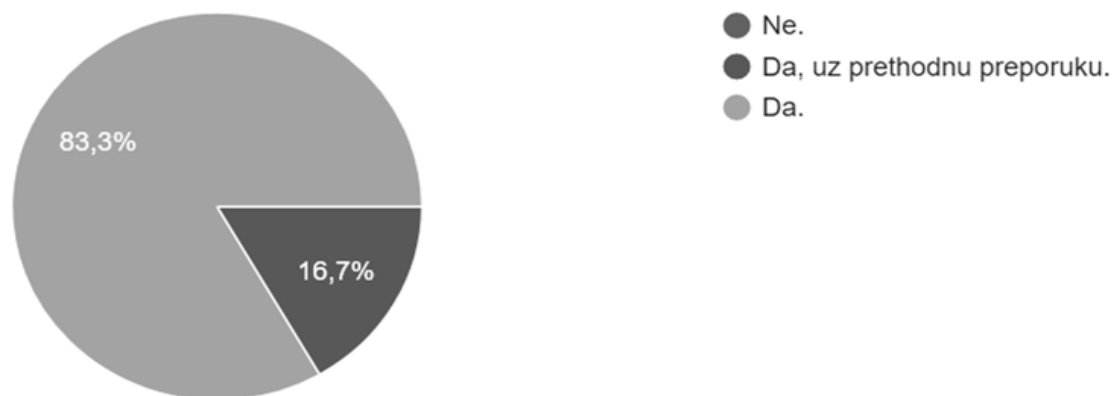




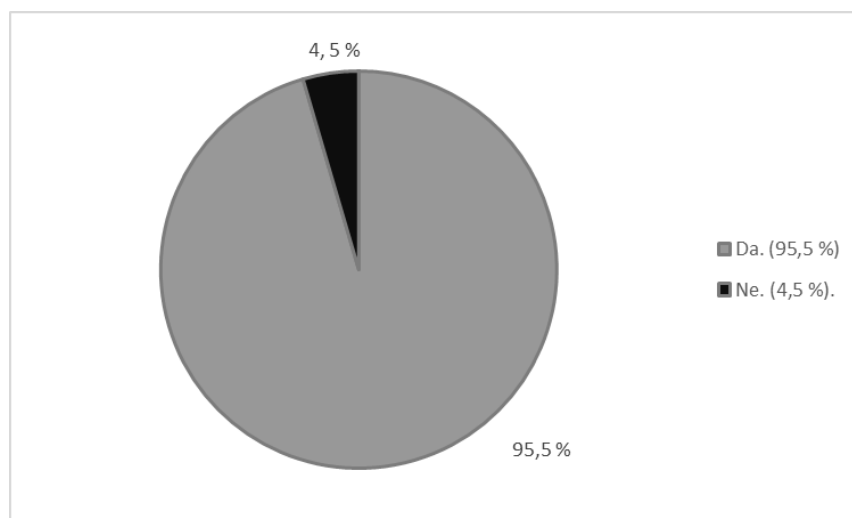
Slika 31. Ocjena zdravstvene ispravnosti 3D printane hrane

Ispitanici koji ne smatraju da su 3D printani prehrambeni proizvodi u potpunosti sigurni za konzumaciju, kao potencijalne izvore kontaminacije naveli su špricu kroz koju se smjesa istiskuje, usku sapnicu koju je komplicirano očistiti i u kojoj mogu zaostati nečistoće, mogućnost kontaminacije zrakom i mogućnost križne kontaminacije.

Iako velik broj ispitanika, njih 30 nikad ne konzumira voćne kaše, 24 ih konzumira 1-2 puta godišnje, a tek 12 ispitanika ih konzumira nekoliko puta mjesečno, većina je spremna probati 3D isprintani proizvod na bazi voćne kaše u svježem obliku kao desert ili personalizirani ukras na kolačima. 11 (16,7 %) ispitanika spremno je probati 3D isprintani proizvod na bazi voćne kaše uz prethodnu preporuku, dok je 55 (83,3 %) spremno probati i bez preporuke, kao što je vidljivo na slici 32. 3 (4,5 %) ispitanika ne vide mogućnost primjene 3D isprintanih oblika na bazi voćne kaše u restoranima i slastičarnicama, dok preostalih 63 (95,5 %) vidi mogućnost primjene takvih oblika u restoranima i slastičarnicama (slika 33).

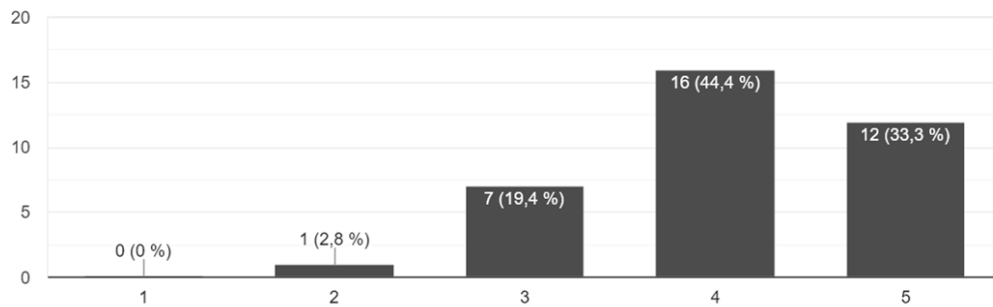


Slika 32. Odgovori ispitanika na pitanje jesu li voljni probati 3D isprintani proizvod na bazi voćne kaše u svježem obliku kao desert ili personalizirani ukras na kolačima?



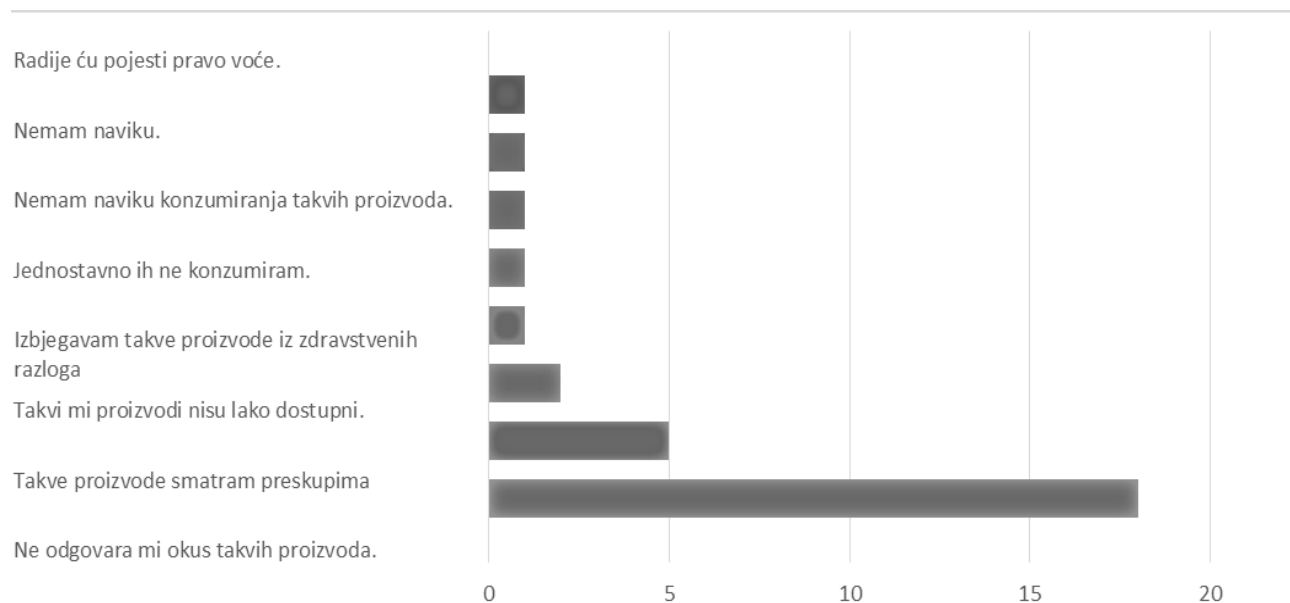
Slika 33. Stajalište o potencijalnoj primjeni oblika na bazi voćne kaše u restoranima i slastičarnicama

Na slici 34 mogu se vidjeti rezultati ocjena osobne preferencije ispitanika prema voćnim kašama. Ispitanici koji su se izjasnili da konzumiraju voćne kaše, trebali su na ljestvici od 1-5 (1 označava: nimalo mi se ne sviđaju, 5 označava: jako mi se sviđaju) ocijeniti svoju preferenciju prema istima. Na ovo je pitanje odgovorilo 36 ispitanika. Većina, njih 16 (44,4 %), ocijenilo je svoju preferenciju ocjenom 4; 12 (33,3 %) ispitanika dalo je ocjenu 5, 7 (19,4 %) ispitanika dalo je ocjenu 3, a 1 (2,8 %) ispitanik dao je ocjenu 2. Nijedan ispitanik nije dao ocjenu 1. Prosječna ocjena svih ispitanika jest  $4,08 \pm 0,13$ .



Slika 34. Ocjena osobne preferencije prema voćnim kašama

Ispitanici koji nikad ne konzumiraju voćne kaše trebali su obrazložiti razlog tomu. Većini ispitanika, njih 18 (62,1 %), ne odgovara okus takvih proizvoda, 5 (17,2 %) ispitanika voćne kaše smatra preskupima, a 2 (6,9 %) ispitanika smatra da mu/joj takvi proizvodi nisu lako dostupni. Po 1 (3,4 %) ispitanik izjasnio se za sljedeće odgovore: „Izbjegavam takve proizvode iz zdravstvenih razloga.“, „Jednostavno ih ne konzumiram.“, „Nemam naviku konzumiranja takvih proizvoda.“, „Nemam naviku.“ i „Radije ću pojesti pravo voće.“. Na ovo je pitanje odgovorilo 29 ispitanika, a rezultati se mogu vidjeti na slici 35.



Slika 35. Razlozi zbog kojih ispitanici ne konzumiraju voćne kaše

Zanimljivo je naglasiti da iako 45,5 % ukupnog broja ispitanika uopće ne konzumira voćne kaše, čak je 95,5 % voljno probati 3D isprintani proizvod na bazi voćne kaše kao desert ili ukras na kolačima. Lupton i Turner navode da potrošači imaju pozitivno mišljenje o 3D isprintanim oblicima na bazi mrkve. Budući da su proizvedeni iz povrća, percipiraju ih kao zdrave. Izgledom podsjećaju na pire od mrkve i stoga potrošači nemaju teškoća s percepcijom njihova okusa i prihvaćanjem da će biti ukusni (Lupton i Turner, 2018). Analogno tomu, moguće je da ispitanici ove ankete imaju pozitivno mišljenje o 3D isprintanim oblicima na bazi voćne kaše iako ih nisu probali jer su voćne kaše generalno percipirane kao zdrave. Većini je okus takvih proizvoda poznat, zbog čega nemaju teškoća s percepcijom okusa 3D isprintanih oblika na bazi voćne kaše i mogućnosti njihove primjene u prehrambenoj industriji.

## 5. ZAKLJUČCI

Na temelju dobivenih rezultata istraživanja opisanih u raspravi, čiji je cilj bio utvrditi svojstva voćnih kaša i smjese za printanje dobivenih dodatkom hidrokoloida u voćne kaše, a s ciljem razvoja smjese pogodne za printanje na principu ekstruzije, doneseni su sljedeći zaključci:

1. Budući da voćne kaše sadrže previsok udio vode, dodatkom hidrokoloida moguće je postići povećanje udjela suhe tvari, što posljedično dovodi do povećanja viskoznosti i dobivanje smjese koja se može isprintati bez razlijevanja. Dodatkom 1% praha guar gume i 20 % kukuruznog škroba u kupovnu kašu od jabuke i manga te u kašu od jabuke napravljenu u laboratoriju postignuta su pogodna svojstva smjese za printanje.
2. Smjese s 11 %-tnom otopinom pektina (smjesa 1: 68 % kupovne kaše od jabuke i manga, 2 % otopine pektina (11 %-tne) i 30 % kukuruznog škroba, smjesa 2: 58 % kupovne kaše od jabuke i manga, 2 % otopine pektina (11 %-tne) i 40 % kukuruznog škroba) odbačene su jer nisu postignuti adekvatni parametri za printanje bez razlijevanja slojeva. Razlog tomu može biti okruživanje molekula škroba molekulama pektina uslijed visoke koncentracije pektina i visokog udjela škroba. Želatinizacija škroba postala je otežana i nije postignuto očekivano povećanje prividne viskoznosti i koeficijenta konzistencije.
3. Šarže oblika koje su printane pri temperaturi od 35 °C imaju veće iskorištenje printanja u odnosu na šarže printane pri 25 °C uslijed manje viskoznosti i lakšeg istjecanja smjese kroz mlaznicu.
4. Prvi isprintani oblik iz svake šarže ima najveću masu i u određenom postotku odstupa od idealnog oblika. Za oblik visibabe utvrđena je pozitivna linearna korelacija između širine isprintanog oblika i gubitka vlage sušenjem za sva 3 mjesta mjerenja. Za oblik srca, pozitivna linearna korelacija utvrđena je za gubitak vlage sušenjem i širinu mjerenu sa strane i na dnu uzorka, dok je za širinu sredine vrijednost korelacije blago negativna i približno jednaka nuli. Navedeni rezultati ukazuju na to da sušenjem dolazi do deformacije uzoraka. Odstupanje od idealnog oblika veće je za oblik visibabe u odnosu na oblik srca zbog veće brzine ekstruzije za oblik visibabe koja dovodi do ispisivanja smjese u nitima prevelikog promjera i posljedičnog razlijevanja ispisanih slojeva te zbog većeg gubitka vlage za oblik visibabe u odnosu na oblik srca.

5. Povećanje viskoznosti dodatkom hidrokoloida u voćne kaše može se povezati s većom vrijednošću parametra  $L^*$ . Smjese A i B imaju veću vrijednost parametra  $L^*$  u odnosu na voćne kaše iz kojih su napravljene. Osušeni isprintani oblici imaju veću vrijednost BI u odnosu na smjesu iz koje su isprintani, što ukazuje na to da dolazi do posmeđivanja tijekom sušenja, uz iznimku srca isprintanih iz smjese A pri 35 °C te visibaba isprintanih iz smjese A pri 25 °C i 35 °C.
6. Rezultati ankete pokazali su kako ispitanici upućeni u tehnologiju 3D printanja vide dobrobiti i mogućnost primjene navedene tehnologije u proizvodnji hrane. Iako većina ispitanika rijetko konzumira voćne kaše ili ih uopće ne konzumira, vide mogućnost primjene 3D isprintanih oblika od voćnih kaša s dodatkom hidrokoloida u proizvodnji personaliziranih ukrasa za kolače ili u proizvodnji deserata.
7. Buduća bi istraživanja trebala biti usmjerena na smanjenje udjela hidrokoloida i osiguravanje adekvatnih reoloških svojstava primjenom nekog načina obrade smjese za printanje u svrhu poboljšanja nutritivne vrijednosti i organoleptičkih svojstava proizvoda.

## 6. LITERATURA

- Álvarez, E., Cancela, M., Delgado-Bastidas, N. i Maceiras, R. (2008) Rheological characterization of commercial baby fruit purees. *Int. J. Food Prop.* **11**(2), 321–329.
- Azam, R. S., Zhang, M., Bhandari, B. i Yang, C. (2018) Effect of different gums on features of 3D printed object based on vitamin-D enriched orange concentrate. *Food Biophys*, **13** (3),250-262.
- Banerjee, S., Ravi, R. i Bhattacharya, S. (2013) Textural characterisation of gellan and agar based fabricated gels with carrot juice. *LWT*, **53**(1), 255–261.
- Bertoft, E. (2017) Understanding starch structure: Recent progress. *Agronomy*, **7**(3), 56.
- Bourell, D. L., Leu M. C. I Rosen, D. W. (2009) Roadmap for Additive Manufacturing: Identifying the Future of Freeform Processing. University of Texas, Austin. Laboratory for Freeform Fabrication. *Advanced manufacturing center*, **32**, 11-15.
- Brunner, T. A., Delley, M. i Denkel, C., (2018) Consumers' attitudes and change of attitude toward 3D-printed food. *Food Qual. Prefer.*, **68**, 389-396.
- Calorie-Charts.info (2020) Idared apple, <<https://www.calorie-charts.info/idared-apple>>. Pristupljeno: 18. studenoga, 2020.
- Caporizzi, R., Derossi, A. i Severini, C. (2019) Cereal-based and insect-enriched printable food. U: *Fundamentals of 3D Food Printing and Applications* (Godoi, F.C., Bhandari, B.R., Prakash, S., Zhang, M., ur.), Academic Press. Str. 93–116.
- Carucci, L. R. i Ann Turner, M. (2015) Dysphagia revisited: Common and unusual causes. *Radiographics*. **35** (1), 105–122.
- Caulier, S., Doets, E. i Noort, M. (2020) An exploratory consumer study of 3D printed food perception in a real-life military setting. *Food Qual. Prefer.*, **86**, 104001.
- Chan, S. Y., Choo, W. S., Young, D. J. i Loh, X. J. (2017). Pectin as a rheology modifier: Origin, structure, commercial production and rheology. *Carbohydr. Polym.*, **161**, 118–139.

- Chang H., Zhang, M. i Fang, Z. (2020) 3D printing of food: pretreatment and post-treatment of materials, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **60** (14), 2379-2392.
- Chen, Z. (2016). Research on the Impact of 3D Printing on the International Supply Chain. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **6**, 1-16.
- Cohen, D. L., Lipton, J. I., Cutler, M., Coulter, D., Vesco, A. i Lipson, H. (2009) Hydrocolloid printing: a novel platform for customized food production. U: *Solid Freeform Fabrication Symposium* (Godoi, F.C., Bhandari, B. R., Prakash, S., Zhang), M., Austin, TX, str. 807-818.
- Corrigan, M. L., Escuro, A. A., Celestin, J. i Kirby, D. F. (2011) Nutrition in the stroke patient. *Nutr. Clin. Pract.* **26** (3), 242–252.
- Christianson, D. D., Hodge, J. E., Osborne, D. i Detroy, R.W. (1981) Gelatinization of wheat starch as modified by xanthan gum, guar gum, and cellulose gum, *Cereal Chem.* **58** (6), 513-517.
- Createbot 3D Food Printer, Aniwaa <<https://www.aniwaa.com/product/3d-printers/createbot-3d-food-printer/>>. Pristupljeno: 20. studenoga, 2020.
- Čížková H., Ševčík R., Rajchl A. i Voldřich M. (2009) Nutritional Quality of Commercial Fruit Baby Food. *Czech J. Food Sci.*, **27**, 134-137.
- Debet, M. R. i Gidley, M. J. (2006) Three classes of starch granule swelling: Influence of surface proteins and lipids. *Carbohydr. Polym.* **64** (3), 452–465.
- Defraeye, T. i Radu, A. (2018) Insights in convective drying of fruit by coupled modeling of fruit drying, deformation, quality evolution and convective exchange with the airflow. *Appl. Therm. Eng.* **129**, 1026-1038.
- Derossi, A., Caporizzi, R., Azzollini, D., Severini, C. (2018) Application of 3D printing for customized food. A case on the development of a fruit-based snack for children. *J. Food Eng.* **220**, 65–75.
- Espinosa-Muñoz, L., Renard, C. M. G. C., Symoneaux, R., Biau, N. i Cuvelier, G. (2013) Structural parameters that determine the rheological properties of apple puree. *J. Food Eng.* **119** (3), 619–626.



- Eyers, D. R. i Potter, A. T. (2017) Industrial Additive Manufacturing: A manufacturing systems perspective. *Comput. Ind.*, **92–93**, 208–218.
- Feng, L., Wu, J., Song, J., Li, D., Zhang, Z., Xu, Y., Yang, R., Liu, C. i Zhang, M. (2020) Effect of particle size distribution on the carotenoids release, physicochemical properties and 3D printing characteristics of carrot pulp. *Lwt*, **139**, 110576.
- Ganesan, P., Rajini, V. i Rajkumar, R. I. (2010) Segmentation and edge detection of color images using CIELAB color space and edge detectors. *INTERACT-2010*, Chennai, str. 393.397.
- Gardan, J. (2016) Additive manufacturing technologies: State of the art and trends. *Int. J. Prod. Res.* 54 (10), 3118–3132.
- Ghazal, A. F., Zhang, M. i Liu, Z. (2019) Spontaneous Color Change of 3D Printed Healthy Food Product over Time after Printing as a Novel Application for 4D Food Printing. *Food Bioprocess Tech.* **12 (10)**, 1627-1645.
- Godoi, F. C., Prakash, S. i Bhandari, B. R. (2016) 3D printing technologies applied for food design: Status and prospects. *J. Food Eng.* **179**, 44–54.
- Hall, N. (2016) New 3D food printer coming soon. *3D printing industry*. <https://3dprintingindustry.com/news/new-3d-food-printer-coming-soon-90710/>>. Pristupljeno 30. studenoga 2020.
- Hamilton, C. A., Alici, G., in het Panhuis, M. (2018) 3D printing Vegemite and Marmite: Redefining “breadboards”, *J. Food Eng.* **220**, 83–88.
- Hao, L., Mellor, S., Seaman, O., Henderson, J., Sewell, N., & Sloan, M. (2010). Material characterisation and process development for chocolate additive layer manufacturing. *Virtual and Phys. Prototyp.* **5**, 57-64.
- He, C., Zhang, M. i Fang, Z., 2020. 3D printing of food: Pretreatment and post-treatment of materials. *Crit. rev. food sci. nutr.*, **60**(14), 2379-2392.
- Herceg, Z. (2011) *Procesi u prehrambenoj industriji*. Plejada, Zagreb.

- Herceg, Z., Hegedušić, V., Rimac, S., Šimundić, B. (1999) Utjecaj dodatka hidrokoloida na reološka svojstva ultrafiltrirane kisele i slatke sirutke. *Mljekarstvo* **49** (3), 139-152.
- Hizukuri, S., Takeda, Y., Yasuda, M., Suzuki, A. (1981) Multibranched nature of amylose and the action of de-branching enzymes. *Carbohydr. Res.* **94** (2), 205–213.
- Imberty, A., Buléon, A., Tran, V. i Pérez, S. (1991) Recent advances in knowledge of starch structure. *Starch/Stärke*, **43** (10), 375–384.
- Ishihara, S. Nakauma, M., Funami, T., Odake, S. i Nishinari, K. (2011) Swallowing profiles of food polysaccharide gels in relation to bolus rheology. *Food hydrocoll.* **25** (5), 1016-1024.
- Kawano, A., Takahashi, T. i Ogoshi, H. (2005) Textural properties and sensory evaluation of model bolus samples using agar gel. *Nippon Kasei Gakkaishi.* **56** (10), 711-717.
- Kim, H. W., Lee, I. J., Park, S. M., Lee, J. H., Nguyen, M. H. i Park, H.J. (2019) Effect of hydrocolloid addition on dimensional stability in post-processing of 3D printable cookie dough. *Lwt*, **101**, 69-75.
- Krokida, M. K., Maroulis, Z. B. i Saravacos, G. D. (2001) Rheological properties of fluid fruit and vegetable puree products: compilation of literature data. *Int. J. Food Prop.* **4** (2), 179-200.
- Lee, J. H., Won, D. J., Kim H. W. i Park, H. J. (2019) Effect of the particle size on 3D printing performance of the food ink sytem with cellular food materials. *J. Food Eng.* **256**, 1-8.
- Lelas, V. (2006) Prehrambeno-tehnološko inženjerstvo I. Fizička svojstva hrane. Golden marketing-Tehnička knjiga, Zagreb
- Levaj, B. (2019) Nastavni materijali iz kolegija „Kemija i tehnologija voća i povrća. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb. Pristupljeno: 26. veljače, 2021.
- Li, J. M. i Nie, S. P. (2016) The functional and nutritional aspects of hydrocolloids in foods. *Food Hydrocoll.* **53**, 46–61.
- Liu, J., Sun, L., Xu, W., Wang, Q., Yu, S., i Sun, J. (2019) Current advances and future perspectives of 3D printing natural-derived biopolymers. *Carbohydr. polym.* **207**, 297, 316.

- Liu, Z., Zhang, M., Bhandari, B. i Yang., C. (2018) Impact of rheological properties of mashed potatoes on 3D printing, *J. Food Eng.* **220**, 76–82.
- Liu, Z., Zhang, M., Bhandari, B. i Wang, Y. (2017) 3D printing: Printing precision and application in food sector. *Trends Food Sci. Technol.* **69**, 83–94.
- Lovrić, T. (2003) *Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjstva*. Hinus, Zagreb.
- Ma, Y. S., Pan, Y., Xie, Q. T., Li, X. M., Zhang, B. i Chen, H. Q. (2019). Evaluation studies on effects of pectin with different concentrations on the pasting, rheological and digestibility properties of corn starch. *Food chem.*, **274**, 319-323.
- Maceiras, R., Álvarez, E. i Cancela, M. A. (2007) Rheological properties of fruit purees: Effect of cooking, *J. Food Eng.* **80** (3), 763–769.
- Malone, E. i Lipson, H. (2007) Fab@Home: The personal desktop fabricator kit. *Rapid Prototyp. J.*, **13** (4), 245–255.
- Mantihal, S., Prakash, S., Godoi, F. C. i Bhandari, B. (2017), Optimization of chocolate 3D printing by correlating thermal and flow properties with 3D structure modeling, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, **44** (C), 21-29.
- Manstan, T. i McSweeney, M. B. (2020) Consumers' attitudes towards and acceptance of 3D printed foods in comparison with conventional food products. *Int. J. Food Sci. Technol.* **55**(1), 323–331.
- MacDougall, D. B. (2010) *Colour measurement of food: principles and practice*. U: *Colour Measurement* . Woodhead Publishing, str. 312-342.
- Messina, V., Domínguez, P. G., Sancho, A. M., Walsöe de Reça, N., Carrari, F. i Grigioni, G. (2012) Tomato Quality during Short-Term Storage Assesed by Colour and Electronic Nose. *Int. J. Electrochem. Sci.* **3**, 1-7.
- Milani, J. i Maleki, G. (2012) *Hydrocolloids in Food Industry*. U: *Food Industrial Processes - Methods and Equipment* (Benjamin Valdez, ur.), InTech, London, str. 17-38.

Moya, R., Fallas, R.S., Bonilla, P.J. i Tenorio, C. (2012) Relationship between wood color parameters measured by the CIELab system and extractive and phenol content in *Acacia mangium* and *Vochysia guatemalensis* from fast-growth plantations. *Molecules*, **17** (4), 3639-3652.

Mudgil, D., Barak, S. i Khatkar, B. S. (2014) Guar gum: Processing, properties and food applications - A Review. *J. Food Sci. Techn.* **51** (3), 409–418.

Nachal, N., Moses, J., Karthik, K. i Anandharamakrishnan, C. (2019) Applications of 3D printing in food processing: a review. *Food Eng. Rev.* **11**, 123-141.

Novokmet, G. (2020). Ispitivanje navika konzumacije zobi i utjecaja vrste masnoća na kvalitetu zobenog keksa škotskog tipa, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnoški fakultet, citirano: 12.05.2021

Pathare, P. B., Opara, U. L. i Al-Said, F. A. J. (2013) Colour measurement and analysis in fresh and processed foods: a review. *Food bioproc. tech.*, **6** (1), 36-60.

Philips, G.O. i Williams, P. A. (2000) Introduction to food hydrocolloids. U: Handbook of hydrocolloids, 2. izd., (Phillips. G.O., Williams, P. A.), Woodhead Publishing, New York, str. 1–19.

Periard D., Schaal N., Schaal M., Malone E. i Lipson H. (2007) Printing Food. Proceedings of the 18th Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin TX, str. 564-574.

Pliner, P. i Hobden, K. (1992) Development of a scale to measure the trait of food neophobia in humans. *Appetite*. **19** (2), 105–120.

Prakash, S., Bhandari, B. R., Godoi, F. C. i Zhang, M. (2019) Future Outlook of 3D Food Printing. U: Fundamentals of 3D Food Printing and Applications, (Godoi, F. C., Bhandari, B. R. Prakash, S., Zhang M., ured.). Academic Press, London, str. 373-381.

Pravilnik o voćnim sokovima i njima sličnim proizvodima namijenjenim za konzumaciju (2013) *Narodne novine* **48**, Zagreb.

Pulatsu, E. i Lin, M. (2020) A review on customizing edible food materials into 3D printable inks :

Approaches and strategies. *Trends Food Sci. Technol.* **107**, 68–77.

Pulatsu, E., Su, J. W., Lin, J. i Lin, M. (2020) Factors affecting 3D printing and post-processing capacity of cookie dough. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **61**, 102316.

Režek Jambrak, A. i Vukušić, T. (2017) Fizikalna svojstva složenih sustava – priručnik za studente, Sveučilište u Zagrebu.

Ricci, I., Derossi, A. i Severini, C. (2019) 3D printed food from fruits and vegetables. U: *Fundamentals of 3D Food Printing and Applications*, (Fernanda C. Godoi, Bhesh R. Bhandari, Sangeeta Prakash, Min Zhan, ur.), Elsevier Inc., Sea Harbor Drive Orlando, str. 117-149.

Rimac Brnčić, S., Badanjak Sabolović, M., Vaško, M., Brnčić, M. i Knežević, N. (2016) Stabilnost prirodnih prehrambenih bojila. *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam.* **11**(1-2), 71-78.

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

Severini, C. i Derossi, A. (2016) ‘Could the 3D Printing Technology be a Useful Strategy to Obtain Customized Nutrition? *J. Clin. Gastroenterol.* **50** (2), 175–178.

Severini, C., Azzollini, D., Albenzio, M. i Derossi, A. (2018a) On printability, quality and nutritional properties of 3D printed cereal based snacks enriched with edible insects. *Food Res. Int.* **106**, 666–676.

Severini, C., Derossi, A., Ricci, I., Caporizzi, R. i Fiore, A. (2018b) Printing a blend of fruit and vegetables. New advances on critical variables and shelf life of 3D edible objects. *J. Food Eng.* **220**, 89-100.

Sharma, G., Sharma, S., Kumar, A., Al-Muhtaseb, A. H., Naushad, M., Ghfar, A. A., Mola, G. T. i Stadler, F. J. (2018) Guar gum and its composites as potential materials for diverse applications: A review *Carbohydr. Polym.* **199**, 534–545.

Stampfl J. i Hatzenbichler M. (2014) Additive Manufacturing Technologies. U: The International Academy for Production Engineering, (Laperrière L., Reinhart G., ured.) CIRP Encyclopedia of Production Engineering. Springer, Berlin, Heidelberg, str. 20-26.

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

Sun, J., Zhou, W., Yan, L., Huang, D. i Lin, L. (2018) Extrusion-based food printing for digitalized food design and nutrition control, *J. Food Eng.* **220**, 1–11.

Takeda, Y., Hizukuri, S., Takeda, C. i Suzuki, A. (1987) Structures of branched molecules of amyloses of various origins, and molecular fractions of branched and unbranched molecules. *Carbohydr. Res.* **165**, 139–145.

Takeda, Y., Shibahara, S. i Hanashiro, I. (2003) Examination of the structure of amylopectin molecules by fluorescent labeling. *Carbohydr. Res.* **338**, 471–475.

Tan, C., Toh, W. Y., Wong, G. i Li, L. (2018) Extrusion-based 3D food printing - Materials and machines. *Int. J. Bioprinting.* **4** (2), 1–13.

Thakur, B. R., Singh, R. K. i Handa, A. K. (1997) Chemistry and Uses of Pectin - A Review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **37** (1), 47–73.

Thombare, N., Jha, U., Mishra, S. i Siddiqui, M. Z. (2016) Guar gum as a promising starting material for diverse applications: A review. *Int. J. Biol. Macromol.* **88**, 361–372.

Vamadevan, V. i Bertoft, E. (2015) Structure-function relationships of starch components. *Starch/Staerke.* **67** (1–2), 55–68.

Vukušić Pavičić, T. i Herceg, Z. (2020) Application of 3D Food Printing in Food Industry Development. *Engineering Power: Bulletin of the Croatian Academy of Engineering.* **15(3)**, 20-23.

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

- Wilkinson, C., Dijksterhuis, G. B. i Minekus, M. (2000) From food structure to texture. *Trends Food Sci. Techn.* **11** (12), 442-450.
- Yang, F., Zhang, M. i Bhandari, B. (2017) Recent development in 3D food printing. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **57** (14), 3145–3153.
- Yang, F., Zhang, M. i Liu, Y. (2019a) Effect of post-treatment microwave vacuum drying on the quality of 3D-printed mango juice gel. *Drying Technology*, *37*(14), 1757-1765.
- Yang, F., Zhang, M., Bhandari, B. i Liu, Y. (2019b) Improving 3D printing process of lemon juice gel based on fluid flow numerical simulation. *Lwt.* **102** 89–99.
- Zargaraan, A., Rastmanesh, R., Fadavi, G., Zayeri, F. i Mohammadifar, M.A. (2013) Rheological aspects of dysphagia-oriented food products: A mini review. *Food Sci. Hum. Well.*, **2**(3-4), 173-178.
- Zhang, B., Bai, B., Pan, Y., Li, X. M., Cheng, J. S. i Chen, H. Q. (2018). Effects of pectin with different molecular weight on gelatinization behavior, textural properties, retrogradation and in vitro digestibility of corn starch. *Food Chem.* **264**, 58–63.
- Zhong, Q. i Daubert, C. R. (2013) Food Rheology. U: Handbook of Dairy and Food Machinery Engineering, 2. izd. (Kutz, M., ur.), Academic Press, London, str. 403-426.
- Zhu, S., Stieger, M. A., van der Goor, A. J. i Schutyser, M. A. I. (2019) Extrusion based 3D printing of food paster: Correlating rheological properties with printing behaviour. *Innov. Food. Sci. Emerg. Technol.* **58**, 102214.

## IZJAVA O IZVORNOSTI

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

*M. Brilo*

---

Ime i prezime studenta