

Sveučilište u Zagrebu  
Prehrambeno-biotehnološki fakultet

**Ana Pavičić**

**Primjena aditivne tehnologije u pripremi funkcionalnih  
konditorskih proizvoda**

Zagreb, 2019

Ovaj rad izrađen je u Laboratoriju za procesno-prehrambeno inženjerstvo Zavoda za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, pod mentorstvom doc.dr.sc. Tomislave Vukušić i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2018/2019.

## SADRŽAJ:

1. UVOD .....	1
2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA .....	3
3. TEORIJSKI DIO .....	4
3.1. Aditivne tehnologije .....	4
3.1.1. Printanje na principu ekstruzije .....	5
3.1.2. Selektivno lasersko sinteriranje .....	6
3.1.3. Printanje primjenom tekućeg vezivnog sredstva .....	6
3.1.4. Printanje na principu tintnih pisača .....	7
3.2. Materijali za printanje hrane – Čokolada .....	8
3.2.1. Proizvodnja čokolade .....	8
3.2.2. Antioksidacijska svojstva čokolade .....	9
3.2.3. Promjene na čokoladi .....	10
3.2.4. Primjena čokolade u 3D printanju hrane .....	11
3.3. Cake melts – namjenske kapljice za izradu glazura u slastičarstvu .....	12
3.4. Psyllium prah .....	13
3.4.1. Fizikalno kemijska svojstva .....	14
3.4.2. Psyllium – funkcionalna svojstva .....	14
3.5. Funkcionalna hrana .....	15
3.5.1. Funkcionalni sastojci .....	16
3.5.2. Vrste funkcionalne hrane .....	17
3.6. Fizikalna svojstva smjesa .....	18
3.6.1. Utjecaj na reološke parametre .....	19
4. MATERIJALI I METODE .....	21
4.1. Materijali .....	21
4.1.1. Tamna čokolada .....	21
4.1.2. Namjenske kapljice za glazuru .....	21

4.1.3.	Psyllium prah.....	22
4.2.	Pribor i aparatura .....	23
4.3.	Metode rada .....	23
4.3.1.	Priprema smjese od tamne čokolade .....	23
4.3.2.	Priprema smjese od namjenskih kapljica za izradu glazure .....	24
4.4.	Izvedba printanja .....	24
4.5.	Određivanje fizikalno-kemijskih karakteristika pripremljenih masa .....	26
4.5.1.	Reologija – viskoznost masa .....	26
4.5.2.	Masa printanih oblika.....	28
4.5.3.	Debljina printanih oblika.....	28
4.5.4.	Parametri boje .....	29
4.5.5.	Analiza isprintanih 3D oblika .....	31
4.6.	Statistička analiza .....	33
5.	REZULTATI.....	34
5.1.	Određivanje fizikalnih karakteristika pripremljenih masa .....	34
5.1.1.	Određivanje viskoznosti smjesa .....	34
5.1.2.	Određivanje mase printanih oblika .....	36
5.1.3.	Određivanje debljine odnosno visine isprintanih oblika .....	38
5.1.4.	Određivanje parametara boje.....	40
5.1.5.	Mjerenje odstupanja oblika .....	41
5.1.6.	Brzina printanja .....	42
6.	RASPRAVA .....	43
6.1.	Reološka svojstva .....	43
6.2.	Masa.....	44
6.3.	Debljina / visina.....	45
6.4.	Boja.....	46
6.5.	Ponovljivost printa.....	46

7. ZAKLJUČCI.....	48
8. ZAHVALE.....	49
9. LITERATURA .....	50
SAŽETAK.....	57
SUMMARY .....	58

## 1. UVOD

Aditivna tehnologija proizvodnje ili 3D printanje podrazumijeva proizvodne procese koji se primjenjuju s ciljem stvaranja trodimenzionalnih objekata u kojem su slojevi materijala uzastopno formirani pod kontrolom računalnih programa. Zbog mogućnosti stvaranja različitih oblika, te prilagodbe sastava proizvodnih smjesa, 3D printanje donosi revoluciju u prehrambenu industriju. Aditivne tehnologije su odgovor dinamici današnje industrije, a omogućuju personaliziranu hranu proizvedenu po željama i potrebama pojedinca. Znanstvenici su do danas u laboratorijskim uvjetima pomoću 3D ispisa stvorili namirnice poput čokolade, raznih deserata, kruha, tjestenine, keksa i pizze, s ciljem potencijalne komercijalne implementacije 3D printanja (Lipton i sur., 2010; Yang i sur., 2015). Jedna od glavnih prednosti ove tehnologije je smanjenje proizvedenog otpada u proizvodnji hrane, kao i maksimalno iskorištavanje sirovina te mogućnost proizvodnje jestive ambalaže i pribora za jelo. Prema dosadašnjim istraživanjima tehnologija 3D printanja hrane ima sve predispozicije za stvaranje ekološki prihvatljivih i održivih prehrambenih navika. Proizvodnja funkcionalne hrane primjenom aditivne tehnologije nameće se kao novo polje razvoja u prehrambenoj industriji. Slaganjem posebnih receptura prilagođenih osobnim prehrambenim potrebama pojedinca (izbjegavanje alergena, životinjskih proizvoda, vjerska ograničenja, kontrola težine) razvija se i nova grana personalizirane prehrane (Lupton i Turner., 2016). S ciljem obogaćivanja nutritivnog sastava hrane, uvode se alternativne nutritivno vrijedne sirovine poput insekata, algi, lupina sjemenki, proteina životinjskog podrijetla uzgojenih u laboratoriju ili proteina biljnog podrijetla, uz potrošačima bitno zadržavanje primamljivog izgleda namirnica, te etički prihvatljive proizvodnje (Lupton i Turner, 2016). Većina je znanstvenih istraživanja do danas provedena u konditorskoj industriji, pogodnoj za primjenu 3D printanja pri izradi dekoracija (čokoladni oblici, glazure, pokrivke za torte, figure crtanih likova, tijesta, itd.) u različitim dimenzijama, bojama, te personaliziranim željama. Čokolada je jedan od čestih materijala koji se koriste u 3D printanju zbog njezine popularnosti na tržištu, međutim najčešće zahtjeva pripremu tzv. temperiranja smjese prije daljnje obrade. Razvojem konditorske industrije dobivene su namjenske smjese različitog sastava, formulirane u razne gotove oblike (kapljice, diskovi, kuglice i sl.), koje ne zahtijevaju tradicionalne postupke pripreme, te olakšavaju postupak ukrašavanja konditorskih proizvoda. Poticanjem potrošača pogotovo djece na konzumaciju funkcionalnih proizvoda uvode se funkcionalne komponente u sve veći

broj konditorskih proizvoda. Kako bi se privukao što veći broj potrošača funkcionalnih proizvoda, razvijaju se proizvodi prihvatljivih senzorskih osobina (boja, okus, miris), ali obogaćeni dodacima koji imaju pozitivan utjecaj na zdravlje pojedinca. S ciljem dobivanja funkcionalnog proizvoda, u čokoladu se mogu dodavati različiti dodaci poput (prebiotika, probiotika, vitamina, proteina i sl.) koji će poboljšati njezin sastav. Iako čokolada zbog svojih antioksidacijskih svojstava već ima određena funkcionalna svojstva, dodavanjem funkcionalnih komponenti poput vlakana (Psyllium) dobiva se proizvod koji ima pozitivan utjecaj na probavu te općenito pozitivno utječe na ljudsko zdravlje. Psyllium prah sadrži gotovo osam puta više topljivih vlakana od zobi po jedinici mase, te je poznat kao izvrstan izvor prehrambenih topljivih i netopljivih vlakana. (Yu i sur., 2001). Cilj ovog rada bio je istražiti mogućnost primjene aditivne tehnologije u konditorskoj industriji s ciljem proizvodnje funkcionalnih dekorativnih proizvoda.

## 2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

Cilj ovog rada je priprema funkcionalnih konditorskih smjesa za proces trodimenzionalnog printanja proizvoda individualnih željenih oblika.

Specifični ciljevi eksperimenta su:

1. Priprema smjesa tamne čokolade i namjenskih kapljica za izradu glazuru s i bez dodatka psyllium praha za 3D printanje.
2. Ispitati i usporediti reološka svojstva pripremljenih smjesa.
3. Provesti postupak 3D printanja odabranog oblika s ciljem karakterizacije postupka (preciznosti nanošenja, ponovljivosti oblika, utjecaja temperature, utrošenog vremena za printanje oblika, broja replikata)
4. Provesti analizu gotovih 3D oblika praćenjem stabilnosti fizikalnih svojstva (boje, mase, debljine) u vremenu.



### 3. TEORIJSKI DIO

#### 3.1. Aditivne tehnologije

Aditivna proizvodnja nastala je još 1987. iz stereolitografije. To je postupak skrućivanja fotopolimera koji mijenja svoju strukturu pod utjecajem ultraljubičaste svjetlosti (Wohlers i Gornet, 2014). Pojam aditivne proizvodnje definirala je 2009. godine međunarodna komisija ASTM International Committee f42. U literaturama se koriste razni termini poput aditivni procesi, postupci, slojevita proizvodnja. Aditivna proizvodnja odgovor je na dinamiku današnje industrije, te je interdisciplinarni proces (Godec i Šercer, 2015). 3D printeri mogu printati gotovo sve, od mikrobaterije do ljudskog bubrega, metal, keramiku, hranu, cement, drvo pa čak i ljudske stanice (Sun i sur., 2013; Tran 2019). Aditivne tehnologije su u prehrambenoj industriji prvi put predstavili istraživači s Cornell University-a koji su koristili Fab@home, printer koji radi na principu ekstruzije (Liu i sur., 2017).

3D tehnologija ispisivanja hrane omogućuje digitalizaciju i personalizaciju prehrambenih i energetskih potreba pojedinca (Sun i sur., 2015). Trodimenzionalno printanje hrane se u novije vrijeme posebno istražuje u razvijanju novih proizvoda. Prednosti su prilagođeni dizajn hrane, personalizirana prehrana, proširenje dostupnih prehrambenih materija. Pomoću 3D tehnologije kompleksni oblici hrane koji se ne mogu postići ručnim radom ili kalupom postaju mogući i dostupni svima (Liu i sur., 2017). Dostupne prehrambene namirnice dijelimo u dvije kategorije ovisno o njihovoj sposobnosti printanja. Prva skupina su materijali koji se mogu koristiti za printanje zbog komplicirane prethodne pripreme kao što su hidrogel, čokolada, humus, glazure, sir. Drugoj skupini pripadaju one namirnice koje se ne mogu printati bez prethodne obrade. Takvi materijali su riža, meso, povrće, voće. Zato se u ove namirnice dodaju hidrokoloidi kako bi ih se moglo upotrijebiti kao materijal za printanje (Sun i sur., 2015).

Trenutno dostupne tehnike 3D printanja hrane su printanje na principu ekstrudiranja, printanje sa selektivnim sinteriranjem, printanje primjenom vezivnog sredstva te tintni ispis. Printanje na principu ekstruzije najčešće se primjenjuje za mekane materijale poput tijesta, pire krumpira te rastopljene čokolade (Yang i sur., 2015). Također, istraživači s Cornell University-a proučavali su izradu glazura pomoću ove metode 3D printanja (Lipton i sur., 2010). Printanje selektivnim sinteriranjem korišteno je za izradu složenih struktura pomoću

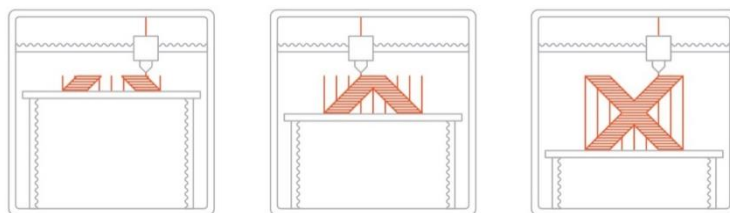
šećera ili pomoću prahova koji su bogati šećerom. Znanstvenici uključeni u CandyFab projekt su uspješno proizveli složene i komplicirane oblike koristeći šećerni prah (Liu i sur., 2017). Printanje primjenom tekućeg veziva ima prednost nad drugim metodama jer je printanje kompleksnih oblika brzo te su niski troškovi (Sun i sur., 2015). Zadnja metoda, tintni ispis, koristi se za materijale male viskoznosti te se zato koristi za ukrašavanje ili za ispunjavanje površina (Pallottino i sur., 2016).

### 3.1.1. Printanje na principu ekstruzije

Printanje na principu ekstruzije (slika 1) uvedeno je najprije za proizvodnju polimernih proizvoda, a kasnije se primijenilo i na printanje hrane. U procesu printanja hrane otopljeni materijal ili pastozna smjesa se kontinuirano istiskuje iz mlaznice te se hladi (Lipton i sur., 2010). Iako se radi o popularnoj metodi zbog raznolikosti materijala koji se mogu koristiti (čokolada, tijesto, pire krumpir, sir, mesne paste), postoje i neka ograničenja. Zbog mekoće materijala printanje kompleksnih i osjetljivih oblika je ograničeno jer dolazi do iskrivljavanja i savijanja oblika. Kako bi se takvi komplicirani oblici mogli isprintati, potreban je potporanj u printanoj strukturi kako bi se zadržao željeni oblik. Takva potporna struktura se nakon printanja uklanja što povećava trajanje cijelog procesa te povisuje troškove (Liu i sur., 2017). Preciznost i točnost printanja su ključne za dobro isprintan oblik. Faktori odgovorni za preciznost su:

1. mehanizam ekstruzije,
2. svojstva materijala (reološka svojstva, topljivost),
3. parametri printanja (visina i promjer mlaznice, brzina ekstruzije),
4. naknadna obrada (Liu i sur., 2018).

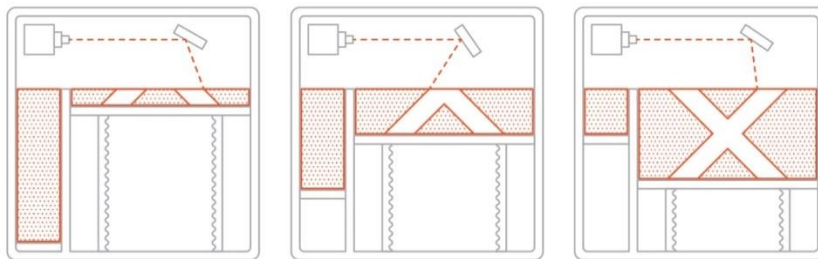
Povećanjem elastičnosti korištene mase smanjuje se glatkoća ispisa, ali je struktura stabilnija i čvršća. Idealna reološka svojstva se mogu postići dodatkom hidrokoloida i topljivih proteina (Liu i sur., 2017).



**Slika 1.** Printanje na principu ekstruzije (Anonymous 1)

### 3.1.2. Selektivno lasersko sinteriranje

Selektivno lasersko sinteriranje (SLS) je tehnologija koja primjenjuje laser za povezivanje čestica praha sloj po sloj u konačnu 3D strukturu (slika 2). Laser skenira presjeke na površini svakog sloja te se selektivno spajaju slojevi. Nakon skeniranja svakog presjeka, ispušta se novi sloj praha te se takav proces ponavlja dok se ne dobije konačan oblik (Noort i sur., 2016). Iako se prvenstveno koristi u metalnoj i keramičkoj industriji, koristi se i u prehrambenoj industriji, ali postoje određene prepreke. Nedostaci SLS metode su pronalazak prikladnog praškastog materijala te manji raspon mogućih materijala za izradu jestivih oblika (Liu i sur., 2017). Materijali su ograničeni na praškaste kao što su šećer i škrob. Veliki utjecaj na preciznost i točnost konačnog oblika imaju svojstva materijala, kao što su veličina čestica, nasipna gustoća i vezanje vode (Godoi i sur., 2016). Faktori obrade poput vrste lasera, promjer i snaga lasera te brzina skeniranja također utječu na strukture. Interakcija praškastog materijala i lasera je ključna za kvalitetu konstrukcije (Gu i sur., 2012). Oblici printani SLS tehnikom mogu zahtijevati naknadnu obradu kao što je uklanjanje viška praškastog materijala za glađu površinu te zagrijavanje kako bi se pojačala čvrstoća (Liu i sur., 2017).



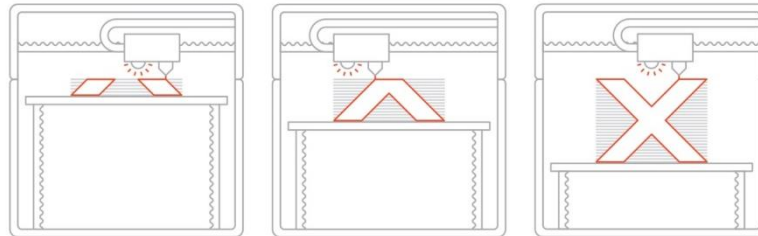
**Slika 2.** Shematski prikaz postupka selektivnog laserskog sinteriranja (Anonymous 1)

### 3.1.3. Printanje primjenom tekućeg vezivnog sredstva

Printanje primjenom veziva uveli su 1994. godine Sachs i suradnici. Slojevi praha su se nanosili sloj po sloj, a između slojeva se dodavalo vezivo na točno određenim mjestima ovisno o obliku koji se proizvodi. Proizvodnju složenih struktura omogućuje prah koji podupire spojene dijelove tijekom cijelog procesa printanja. Na kraju se nevezan prah uklanja te se može ponovno koristiti.

Tehnologija dodatka veziva se koristi za printanje kompliciranih struktura, ali i za proizvodnju šarenih jestivih oblika budući da se sastav veziva može mijenjati. U procesu su bitna svojstva veziva kao i svojstva praškastog materijala. Vezivo mora imati odgovarajuću viskoznost, površinsku napetost i gustoću (Liu i sur., 2017). Parametri printanja poput tipova

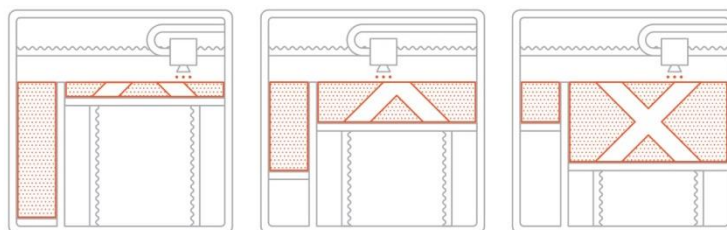
glave, brzine printanja, promjera mlaznice utječu na preciznost. Što je veći promjer mlaznice to će se brzina printanja povećati, ali se time smanjuje razlučivost izrade oblika (Shirazi i sur., 2015). Ovisno o korištenom materijalu moguća je i potreba dodatna obrada isprintanih oblika metodama pečenja, zagrijavanja ili uklanjanja viška praha (Von Hasseln i sur., 2014). Princip rada vidljiv je na slici 3.



**Slika 3.** Shematski prikaz printanja primjenom vezivnog sredstva (Anonymous 1)

#### 3.1.4. Printanje na principu tintnih pisaa

Tintni ispis oslobađa kapljice iz termalne ili piezoelektrične glave do područja koje se želi ukrasiti ili popuniti (slika 4). Postoje dva tipa tintnog printanja, to su kontinuirano printanje mlazom te printanje na zahtjev. Kontinuiranim se printanjem smjesa neprestano izbacuje kroz piezoelektrični vibrirajući kristal. Kod drugog tipa printanja, onog na zahtjev, masa se istiskuje kroz glavu pod pritiskom. Razlika u ova dva tipa printanja je što je printanje pod pritiskom sporije, ali je preciznost konačnih slika veća. Zajedničko za obje vrste tintnog ispisa je to što se koriste materijali niske viskoznosti. Takvi materijali nemaju dovoljno mehaničke snage za podržavanje 3D strukture tako da su oblici najčešće dvodimenzionalni (Liu i sur., 2017). Ključnu ulogu za postizanje željene kvalitete ima kompatibilnost materijala na koji se printa slika i materijala kojim se printa. Ponekad je potrebno poboljšati tu kompatibilnost tako da se površina premazuje raznim filmovima za poboljšanje vezanja (Willcocks i sur., 2011).



**Slika 4.** Printanje na principu tintnih pisaa (Anonymous 1)

### **3.2. Materijali za printanje hrane – Čokolada**

Prema Pravilniku o kakau i čokoladnim proizvodima čokolada je proizvod dobiven od kakaovih proizvoda i šećera koji sadrži najmanje 35% ukupne suhe tvari kakaovih dijelova, uključujući najmanje 18% kakaovog maslaca i najmanje 14% bezmasne suhe tvari kakaovih dijelova. Kakao odnosno *Theobroma cacao* L. potječe s područja Južne i Srednje Amerike. Uzgaja se između 20° sjeverne geografske širine i 20° južne geografske širine. Ovo područje ima prosječnu temperaturu višu od 27°C te visoku vlažnost zraka kojoj su uzrok česte i obilne oborine (Beckett, 2008). Čokolada je u čvrstom stanju pri sobnoj temperaturi od 20 do 25°C, a konzumacijom se otapa odnosno topi pri temperaturi od 37°C čime daje osjećaj glatke suspenzije krutih čestica (šećera i kakaovih dijelova) u kakao maslacu i mliječnoj masti (Afoakwa, 2011). Ima dugu povijest u različitim vrstama kuhinje, ritualima i ceremonijama, a koristi se u receptima za predjela, slastice, pića, tjestenine, meso (Donadini i Fumi, 2014). Prema statističkim podacima Državnog zavoda za statistiku od 2010. do 2016. godine, potrošnja čokolade porasla je za 0,4 kg po stanovniku i to sa 1,8 kg 2010. na 2,2 kg 2016 (Anonymus 2,3).

#### **3.2.1. Proizvodnja čokolade**

Osnovna sirovina kod proizvodnje čokolade je kakaovo zrno. Nakon berbe, zrna s pulpom fermentiraju te se suše čime se razvija specifična aroma zrna. Zatim slijedi čišćenje i prženje kojim se razvijaju poželjne senzorske osobine (boja, okus, miris), ali se i smanjuje gustoća i specifična masa zrna. Slijedi hlađenje kako bi se spriječila termička razgradnja i potom separacija kakaovog loma. Usitnjavanjem se dobiva kakaova masa koji je dio zamjesa u koji se još dodaje kakaov maslac, šećer u prahu te dodaci koji ovise o vrsti čokolade koja se proizvodi. Idući je korak valcanje, važan postupak kojim se dobiva osjet topljivosti, punoća okusa i željena raspodjela čestica. Zadnja faza proizvodnje je končiranje kod kojeg se razvija konačna aroma, konzistencija i struktura čokolade. Za stvaranje konačnog proizvoda potrebno je još provesti temperiranje kako bi se dobila potrebna svojstva (Goldoni, 2004).

### 3.2.2. Antioksidacijska svojstva čokolade

Antioksidansi su tvari sa sposobnošću da doniraju elektron slobodnim radikalima koji uzrokuju lančane reakcije oksidacije te tako neutraliziraju reaktivne tvari. Pri tome sami ostaju stabilni (Niki, 2010). Zajedničko svim slobodnim radikalima je visoka reaktivnost zbog težnje elektrona da se spari. U organizmima su slobodni radikali proizvod metaboličkih reakcija i procesa starenja. Imaju destruktivno djelovanje na stanice pa su stoga važni čimbenik u razvoju patogenih oboljenja poput raka, bolesti krvnih žila, moždanog udara. Antioksidacijski potencijal je povezan s mogućnosti uzorka da donira elektron ili vodik čine zaustavlja reaktivnost radikala u daljnjim lančanim reakcijama. Danas se koristi cijeli niz metoda kako bi se odredio antioksidacijski potencijal nekog prehrambenog proizvoda (Banjeglav, 2012). Antioksidansi djeluju na nekoliko načina: uništavaju slobodne radikale u organizmu, sprječavaju stvaranje novih slobodnih radikala, popravljaju oštećenja u stanici, smanjuju rizik od različitih bolesti te se koriste kao konzervansi s ciljem produljenja trajnosti proizvoda.

Antioksidansi se dijele u dvije glavne skupine. Prva su prirodni antioksidansi koji se nalaze u gotovo svim biljkama, mikroorganizmima, gljivama. To su fenolni spojevi, tokoferoli, vitamin C i karotenoidi. Druga skupina su sintetski antioksidansi koji se često koriste kao aditivi u prehrambeni industriji, a najpoznatiji su butilhidroksianisol (BHA), butilhidroksitoluen (BHT), tercbutilhidrokinon (TBHQ) i esteri galne kiseline (Pokorny i sur., 2001).

Kakaovi proizvodi imaju veći antioksidacijski kapacitet te veći udio flavonoida od čaja, crnog vina, bobičastog voća i povrća. Mnoge istraživanja su pokazala da flavonoidi iz kakaosmanjuju rizik od kardiovaskularnih bolesti te imaju protuupalno djelovanje (Ding i sur., 2006). Prema radu Scalberta i suradnika (2000), čokolada sadrži 340 mg ukupnih fenola na 40 g serviranja. Bogata je flavonoidima, uključujući epikatehin, katehin i procijanidine (polimeri katehina i epikatehina). Epikatehin se vrlo brzo nakon konzumiranja apsorbira u organizam. Unos čak i samo 6 g čokolade značajno utječe na sniženje krvnog tlaka jer epikatehin djeluje kao vazodilator, šireći krvne žile u tijelu, povećavajući protok krvi u ekstremitete i mozak te snizujući krvni tlak (Schroeter i sur., 2006).

Istraživanja su pokazala kako postoje velike varijacije u sastavu kakaovog zrna iz Obale Bjelokosti koje sadrži samo 2,7 mg epikatehina/g kakaovog zrna i kakaovog zrna iz otočja Celebes koje sadrži čak 12,35 mg epikatehina/g kakaovog zrna (Othmana i sur., 2010). Kakao i čokolada također sadrže metilksantin koji stimulira centralni živčani sustav te pridonosi

gorkom okusu čokolade. Veće količine teobromina su registrirane u tamnoj čokoladi u odnosu na mliječnu čokoladu. Prema USDA-u, u 100 g mliječne čokolade je oko 205 mg teobromina, dok su 100 g tamne čokolade 802 mg.

Rezultati istraživanja su dokazali da tamna čokolada ima najviše polifenola, s ukupno oko 610 mg katehina po kilogramu svježe jestive mase. Ovisno o obliku katehina, (+) ili (-), on se apsorbira drugačije. Prema istraživanju koncentracija (+) katehina je niža od (-) katehina. Međutim, bioraspoloživost (-) katehina je manja od (+) katehina, što rezultira niskom koncentracijom (-) katehina u plazmi (Jalil i Ismail, 2008). Nadalje, Scheidu i suradnici (2010) su pokazali da konzumacija više od 7,5 g čokolade dnevno smanjuje rizik kardiovaskularnih bolesti za 39%.

### **3.2.3. Promjene na čokoladi**

Promjene u kvaliteti nekog čokoladnog proizvoda mogu biti razlog za zabrinutost za sigurnost namirnice ili je takav proizvod neprihvatljiv po senzorskim karakteristikama. Dvije su glavne vrste promjena na čokoladi do kojih dolazi zbog nepravilnog rukovanja nakon proizvodnje, nepravilnog pakiranja, skladištenja i distribucije. To su šećerno i masno cvjetanje.

Šećerno cvjetanje nastaje ili zbog visoke vlažnosti u skladišnom prostoru ili zbog naglog prelaska s područja niske temperature na područje visoke. To dovodi do znojenja površine čokolade pri čemu se šećer otapa. Površinska voda isparava, a kristali šećera zaostaju na površini. Tome je posljedica bijeli izgled čokolade. Ova promjena se često miješa s cvatom masti. Razlika se može vidjeti pomoću mikroskopa ili zagrijavanjem čokolade do 38 ° C. Masno cvjetanje nestaje na toj temperaturi, dok cvjetanje šećera ostaje vidljivo (Afoakwa, 2011).

Masno cvjetanje nastaje onda kad mast iz čokolade izbije na površinu te ometa refleksiju svjetlosti što se onda vidi kao bjelkasti premaz masti po cijeloj površini čokolade (Afoakwa, 2011). Do cvjetanja masti čokolade dolazi zbog grešaka u postupku proizvodnje čokolade ili se pojavljuje spontano za vrijeme skladištenja. Iako cvjetanje čokolade ne predstavlja opasnost po zdravlje ljudi ono ipak čini proizvod neprivlačnim za konzumiranje te stoga nepogodnim za tržište i potrošnju (Goldoni, 2004). Masno cvjetanje, odnosno sivljenje, može biti prouzrokovano:

1. nedovoljnom kristalizacijom tijekom temperiranja,
2. rekristalizacijom kakao maslaca bez odgovarajućeg temperiranja,
3. nehomogenošću čokolade,
4. razlikom u temperaturi čokolade i centra,
5. neispravnim uvjetima hlađenja,
6. migracijom masti,
7. neprikladnim uvjeti skladištenja odnosno neprikladna vlažnost i temperatura (Afoakwa, 2011).

Do cvjetanja masti u čokoladi može doći iz nekoliko razloga, a neki od njih su u ovisnosti o izvoru mlijeka u prahu. Udio mliječnih masti iz mliječnih sirovina inhibicijski utječe na masno cvjetanje čokolade. Prema Hartelu (1996), što je viši udio mliječnih masti to je veća inhibicija cvjetanja. Istraživanje Bricknella i Hartela (1998) je dokazalo povezanost cvjetanja masti u čokoladi s oblikom, podrijetlom i rasporedom čestica šećera (Belščak-Cvitanović i sur., 2009). Postoji nekoliko načina kako smanjiti ovaj tip cvjetanja. Neki se temelje na pokušaju zaustavljanja masti da uđe u čokoladu. Također, mogu se dodavati drugi tipovi masti koji će usporiti prelazak forme V u VI (Beckett, 2008).

#### **3.2.4. Primjena čokolade u 3D printanju hrane**

Čokolada je najčešći materijal koji se koristi kod printanja hrane, prvenstveno zbog njezine brze topljivosti kao i zbog popularnosti na tržištu hrane. (Mantihal i sur., 2017; Lanaro i sur., 2017). Istraživan je utjecaj nekoliko ključnih parametara poput udaljenosti mlaznice i podloge, brzine printanja te relativnog volumena čokolade ekstrudiranog u jedinici vremena na printanje čokoladnih oblika (Hao i sur., 2010). Navedeno istraživanje je ukazalo na važnost udaljenost između vrha mlaznice i platforme te je i razvijena jednadžba [1] za izračun kritične visine mlaznice:

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

gdje je  $h_c$  optimalna visina mlaznice,  $V_d$  volumen ekstrudiran u jedinici vremena ( $\text{cm}^3/\text{s}$ ),  $v_n$  brzina kretanja mlaznice ( $\text{mm}/\text{s}$ ), a  $D_n$  promjer mlaznice. Primjenom male udaljenosti, volumen ekstrudirane čokolade je prevelik te su takvi uzorci imali nisku preciznost. Također veća udaljenost mlaznice od podloge, onemogućuje pravilno rasprostiranje čokolade do podloge što također dovodi do nepreciznog printa željenog oblika (Hao i sur., 2010).



Kao rezultat istraživanja proizveden je prvi komercijalni printer za printanje čokolade, the Choc Edge, koji može printati cijeli raspon oblika, od 2D do 3D (Lanaro i sur., 2017). Choc Edge je proizveden upravo za printanje čokolade, s promjerom mlaznica od 0,5 do 1,5 mm. Iako mu je nedostatak niska kvaliteta printa, pozitivne strane su mu brza proizvodnja te ekonomska isplativost (Sun i sur., 2015). Istraživačke grupe koje je predvodio Hao su uvelike doprinijele razvoju ChocEdge Ltd, tvrtke koja je bila pionir printanja čokolade. Nakon toga, mnoge su tvrtke (Foodini, TNO, 3D Systems) razvile svoje 3D printere te ih predstavile tržištu (Godoi, 2016).

Bez obzira na popularnost čokolade kao materijala za printanje, ona je i dalje vrlo zahtjevna namirnica. To je uvelike povezano sa sastavom odnosno s udjelom kakaovih dijelova, mliječne masti i brojem različitih triglicerida (Beckett, 2008). Trigliceridi se pojavljuju u 6 različitih oblika različite stabilnosti. Najpoželjniji oblik je V odnosno  $\beta$  oblik kojeg još nazivamo i temperiranom čokoladom.  $\beta$  oblik posjeduje najbolja fizikalna svojstva poput čvrstoće i točke taljenja, ali također posjeduje najbolja vizualna svojstva poput boje i sjaja (Lanaro i sur., 2017). Pozitivna karakteristika čokolade je da na temperaturi od 30°C prelazi u čvrsto stanje, što omogućuje printanje pri sobnoj temperaturi, a uz dodatno hlađenje ventilatorom moguće je i printanje složenijih geometrijskih oblika (Huang, 2018). Ponašanje čokolade pri smicanju odnosno njezina sposobnost povećanja protoka u procesu ekstruzije te konačno zadržavanje oblika kada se nanese na površinu za ispis su najpoželjnija svojstva čokolade kao materijala za printanje (Lanaro i sur., 2017). Kontrolom temperature tijekom ekstruzije, optimizacijom veličine čestica i dodatkom aditiva poboljšavaju se svojstva čokolade za proces printanja. Svrha kontroliranja temperature je stvaranje stabilnijih  $\beta$  kristala, poboljšane strukture i sjaja (Afoakwa, 2011). Optimizacijom veličine čestica čokolade postiže se lakše taljenje čokolade u postupku printanja. Aditivi koji se mogu dodavati za poboljšanje učinka printanja su hidrokoloidi, škrob i šećeri (Cohen i sur., 2009).

### **3.3. Cake melts – namjenske kapljice za izradu glazura u slastičarstvu**

Namjenske kapljice za glazuru (Cake melts) koriste se u slastičarstvu za jednostavno i brzo ukrašavanje. Kapljice za glazuru predstavljaju namjensku konditorsku sirovinu idealnu za upotrebu u slastičarskoj industriji za glazure i dekoracije muffina, pralina i svih vrsta tijesta. Prednost namjenskih kapljica je u lakom doziranju te se brzoj pripremi (otapanju) na pari ili u mikrovalnoj nakon čega su spremne za upotrebu, a rezultiraju jednolikim

dekoracijama koje se brzo suše. Najvažnija razlika namjenskih kapljica u odnosu na čokoladne glazure leži u ponavljanom broju otapanja (bez promjene senzorskih svojstava), što uvelike olakšava proces dekoriranja. Kapljice se mogu pronaći u cijelom spektru boja i različitim izvedbama, a različite boje glazure se mogu i međusobno miješati za još zanimljiviji konačni proizvod. Svestranost ove vrste slastičarske smjese vidi se i u tome da se zbog primamljivog okusa mogu koristiti i kao samostalna slastica, dekorirana na željeni način, ali se češće koristi kao smjesa za ukrašavanje čokoladnih i drugih slastica. Zbog svih navedenih prednosti kapljice za glazuru predstavljaju idealnu sirovinu za aditivnu izradu konditorskih oblika, uz mogućnost obogaćivanja sastava dodacima s ciljem postizanja funkcionalnosti gotovih 3D proizvoda (Anonymous 4).

### **3.4. Psyllium prah**

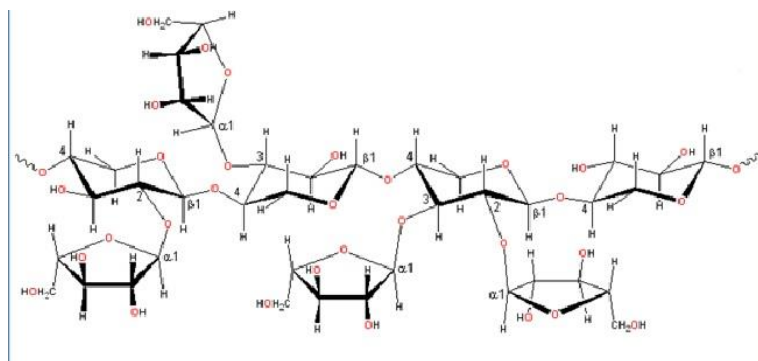
Psyllium prah odnosno prah dobiven mljevenjem sjemena vrste *Plantago ovata* Forsk je jedan od najvećih izvora topivih dijetalnih vlakana (Wei i sur., 2009). Psyllium je prirodan prah, topljiv u vodi s kojom tvori gel strukturu. Tradicionalno se koristi u Kini i Indiji kao lijek na biljnoj bazi za probleme s mjehurom, visokim tlakom i kožnim bolestima. Uz sposobnost ubrzanja zacjeljivanja rana, koristi se i za snižavanje krvnog tlaka. Najveću primjenu ima kod rješavanja problema s probavom, te također pomaže prevenciju raka debelog crijeva. (Masood i Mirafatab, 2010). Često se primjenjuje kao vlaknasti dodatak prehrani jer se radi o jeftinom i dostupnom suplementu, koji dolazi u nekoliko okusa, a može ga se pronaći u različitim oblicima, od praškastih mješavina za piće, kapsula do vafel-listova (Pal i sur., 2014). Korišten je u cijelom spektru prehrambenih namirnica. Miješa se s vodom i šećerom, kokosovom vodom, narančinim sokom. Koristi se i kao sastojak pri proizvodnji čokolade i želiranih proizvoda, a ima sposobnost prevencije kristalizacije šećera te se koristi u mliječnim proizvodima. Kao stabilizator pruža jednoličnu, glatku strukturu sladoledu, a kao dodatak se koristi i u različitim pahuljicama kao izvor vlakana (Masood i Mirafatab, 2010).

Naziv Psyllium se koristi za nekoliko vrsta roda *Plantago*. Iako rod *Plantago* ima preko 200 vrsta, vrste *Plantago ovata* i *Plantago psyllium* su najčešće korištene. Biljka raste i do 15 cm u visinu, a prekrivena je bijelim dlačicama po stabljici i lišću. Sjemenke ovih vrsta su između 1.5 i 2 cm velike, smeđe i crveno-smeđe boje. (Dhar i sur, 2005). Sjemenke sadrže veliku količinu mukoznih i albuminskih tvari. Najveći proizvođač psyllium-a je Indija koja obuhvaća 85% ukupne proizvodnje ove biljke (Masood i Mirafatab, 2010).

Brojna klinička istraživanja proučavala su učinak liječenja sa psyllium prahom kao dodatkom prehrani. U svakom od njih cilj je bio dokazati kako psyllium ima sposobnost snižavanja kolesterola. Problem tih istraživanja je što je svako od njih imalo je premali broj pacijenata da bi se rezultati smatrali uvjerljivima. Međutim, ono što je potvrđeno je kako postoji povezanost između potrošnje psylliuma i snižavanja kolesterola (Wei i sur., 2009).

### 3.4.1. Fizikalno kemijska svojstva

Psyllium je hidrofobnog karaktera te je najpoznatiji zbog svoje sposobnosti stvaranja gela s vodom te zbog količine topljivih i netopljivih vlakana. To je prirodan polisaharid visokog udjela hemiceluloze, a struktura mu je slična nekim drugim polisaharidima poput alginata, guar gume i kitozana (Slika 5). Udio topljivih polisaharida u psyllium-u je 35%, a netopljivih 65%. Metilacija i djelomična hidroliza kiselinom i lužinom pokazala je kako sadrži razgranati arabinoksilan, ksilanski kostur ima i 1-4 i 1-3 veze. Većina ostataka različito je supstituirana na O-2 i na O-3 s arabinozom, ksilozom i aldobiuronskom kiselinom. (Kennedy i sur., 1979). Kennedy je također u svom radu istraživao i fizikalna i kemijska svojstva te je ustanovljeno kako psyllium sadrži L-arabinozu, D-ksilozu, D-glukuronsku kiselinu i galakturonsku kiselinu.



Slika 5. Kemijska struktura psyllium praha (Anonymous 5)

### 3.4.2. Psyllium – funkcionalna svojstva

Psyllium prah se često koristi u medicini i općenito za poboljšanje ljudskog zdravlja. Koristi se za siguran laksativni efekt te pomaže u očuvanju probavnog sustava. Uz to, pomaže u prevenciji kardiovaskularnih bolesti i dijabetesa. Također, potvrđeno je da pomaže u održavanju optimalne razine kolesterola u krvi te samim time smanjuje rizik od koronarne

bolesti srca. FDA (the Food and Drug Administration) je još 1998. godine odobrio da proizvođači prehrambenih proizvoda s dodatkom psylliuma na pakiranju proizvoda istaknu njegovo pozitivno djelovanje na zdravlje. Dokazano je kako psyllium u kombinaciji s odgovarajućom prehranom doprinosi smanjenju ukupnog kolesterola za 4% te LDL-kolesterola i do 7%. Korištenje psylliuma je ekonomski prihvatljiva i učinkovita alternativa za liječenje kronične dijareje, a nema nikakvih negativnih nuspojava na ljudski organizam. (Anderson i sur., 2000).

Pal i suradnici (2010) je pokazalo kako konzumacija psylliuma ima pozitivan učinak na metabolički sindrom. Dodatak psylliuma poboljšava razinu glukoze u krvi i bolji odziv inzulina. Povećani unos psylliuma utječe na snižavanje krvnog tlaka, ali taj utjecaj uvelike ovisi o dozi psylliuma koja se unosi u tijelo. Jednako tako, prema istraživanju, pokazano je kako se smanjio apetit kod osoba koje su konzumirale psyllium, a uzrok tome je velika količina vlakna. Velika fleksibilnost psylliuma leži u mogućnosti geliranja, što dodatno proširuje njegovu primjenu u biologiji, medicini i prehrambenoj industriji. Vrijeme potrebno da se napravi gel struktura, jačina, čvrstoća i stabilnost gela te brzina razgradnje mogu se lako modificirati ovisno o tome što je u tom trenutku potrebno (Masood i Miraftab, 2010).

### **3.5. Funkcionalna hrana**

Funkcionalna hrana je ona hrana koja ima pozitivan utjecaj na zdravlje, fizičke performanse i stanje uma ovisno o nutritivnim vrijednostima (Goldber, 2012). Definicija funkcionalne hrane u Japanu kaže da je to hrana (a ne kapsula, tableta, prah) dobivena iz prirodnih sastojaka koje se mogu i trebaju konzumirati svakodnevno. Navodi se i kako takva hrana ima funkciju poboljšanja bioloških obrambenih mehanizama, prevencije određenih bolesti, oporavka od bolesti, kontrole fizičkog i psihičkog stanja te usporavanje procesa starenja (Billiaderis, 2008). Japan je pionir u području funkcionalne hrane. Još 1993. godine razvijena je prva riža definirana kao funkcionalna hrana jer je iz nje uklonjen protein globin. Iako je koncept funkcionalne hrane najpopularniji u Japanu, on se uvelike prihvaća i u ostatku svijeta, osobito u bogatijim nacijama (Goldberg, 2012).

Unatoč prognozama za svijetlu budućnost funkcionalne hrane, pojavljuje se sumnja hoće li ova grana prehrambene industrije prihvatiti potrošači. Iako se vjeruje kako Amerikanci prihvaćaju koncept funkcionalne hrane, istraživanja su pokazala kako se konzumiranje zdrave hrane drastično smanjuje unatoč težnjama za smanjenje tjelesne mase i za boljim zdravljem. S

druge strane, Europljani su kritičniji, bolje promišljaju te ne prihvaćaju funkcionalnu hranu onako kako se prehrambena industrija nadala. Danski potrošači su posebno sumnjičavi po pitanju funkcionalne hrane te ju opisuju kao neprirodnu (Verbeke, 2005). Tržište funkcionalne hrane je promjenjivo te kako bi se neki proizvod kupovao ključni su faktor odnos kvalitete, cijene, praktičnosti i jednostavnost pripreme te pozitivan utjecaj na zdravlje (Čalić, 2011). Potrošači nisu spremni žrtvovati dobar okus hrane samo zbog njezinog pozitivnog utjecaja na zdravlje (Čalić, 2011). Postoji neograničeni niz mogućnosti za kreiranje prihvatljive i marketinški opravdane funkcionalne hrane (Billiaderis, 2008). Međutim, funkcionalna hrana nije nužno funkcionalna cijeloj populaciji (Čalić, 2011). Genetske predispozicije, prehrana i tjelovježba utječu na zdravlje čovjeka. Na njega također utječu i današnji način života, stres, pušenje, pretilost/mršavost te nepravilna prehrana (Kralik, 2010.)

U većini zemalja zakonske definicije pojma funkcionalna hrana ne postoje. Međutim, funkcionalnu hranu se može svrstati u neke od kategorija koje jesu regulirane propisima (konvencionalna hrana, prehrambeni aditivi, dodatci prehrani, medicinska hrana ili hrana za posebne prehrambene potrebe) (Čalić, 2011). Pravilnikom o hrani obogaćenoj nutrijentima (dodavanje vitamina, minerala i drugih tvari hrani) (NN 112/2011) se regulira hrana obogaćena nutrijentima, a odnosi se na hranu za posebne prehrambene potrebe kao i na novu hranu i sastojke nove hrane. U tom pravilniku, uz reguliranje dodavanja vitamina i minerala, regulira se i dodavanje tvari koje nisu vitamini ili minerali. Članak 8. definira dodavanje drugih tvari: Hrani se može dodavati ili koristiti pri proizvodnji hrane neka druga tvar koja nije vitamin ili mineral ili sastojak koji sadrži tvar različitu od vitamina ili minerala u količini koja znatno ne premašuje uobičajeno konzumiranje te tvari u normalnim uvjetima uravnotežene i raznolike prehrane i ista nema štetni učinak na zdravlje.

### **3.5.1. Funkcionalni sastojci**

Fitosteroli i fitostanoli su spojevi slični lipidima koji se nalaze u biljnim uljima. Oni imaju sposobnost kompetitivne inhibicije apsorpcije kolesterola budući da imaju sličnu kemijsku strukturu.

Steroli i stanoli, kao i njihovi esteri masnih kiselina, imaju sličnu sposobnost sniženja ukupnog kolesterola za 7-9% kod konzumiranja 3-6 g na dan. Međutim, zbog zabrinutosti da postoji mogućnost ometanja apsorpcije hranjiva topljivih u masti, preporučena doza sterola je 1-2 g dnevno što neće dovesti do štetnog učinka, a pomoći će u snižavanju razine kolesterola.

Dijetalna vlakna su dio biljnih materijala te su to uglavnom celuloza, hemiceluloza i druge mukozne tvari, pektin i lignin. Svi oni imaju povoljan učinak na probavu. Dije se na topljiva i netopljiva dijetalna vlakna. U Japanu velik broj hrane bogate vlaknima ima status FOSHU-a (Foods for Specialized Health) koji jamči zdravstvene beneficije. Dokazano je kako konzumacija topljivih vlakana snižava LDL kolesterol, a konzumiranjem i topljivih i netopljivih vlakana se preporučuje dijabetičarima (tip I i tip II). Psyllium, guar guma te  $\beta$  – glukan se preporučuju za snižavanje postprandijalnog inzulina i poboljšanje metabolizma glukoze (Billiaderis, 2008).

### **3.5.2. Vrste funkcionalne hrane**

Vrste funkcionalne hrane su: nemodificirana i neprerađena hrana, obogaćeni proizvodi, izmijenjeni proizvodi, poboljšani proizvodi.

#### *Nemodificirana i neprerađena hrana*

Ova skupina predstavlja hranu u svom prirodnom obliku te u nju spadaju voće, povrće, začini i začinsko bilje. Tako u ovu skupinu pripadaju npr rajčica zbog likopena koji ima antioksidativna i antitumorna svojstva. Češnjak je dokazano djelotvoran za smanjenje ukupnog kolesterola, razine LDL kolesterola krvi te krvnog tlaka.

#### *Obogaćeni proizvodi*

U ovu skupinu spadaju proizvodi obogaćeni nutrijentima koji se prirodno nalaze u hranu kao što su to npr. voćni sokovi i s povećanim udjelom vitamina A, C, E ili mlijeko obogaćeno vitaminom D. Također, istoj skupini pripadaju i proizvodi obogaćeni nutrijentima koji se u hrani ne nalaze prirodno. Primjeri toga su voćni sokovi s dodatkom kalcija, ali i hrana u koju su dodani probiotici ili prebiotici.

#### *Izmijenjeni proizvodi*

Izmijenjeni proizvodi su oni kojima su se potencijalno štetne komponente zamijenile nekima koje imaju pozitivan učinak. Primjer takvog proizvoda su vlakna proizvedena od žitarica koja se koriste kao zamjena za masti.

#### *Poboljšani proizvodi*

U ovoj skupini se nalaze proizvodi koji su razvijeni kroz uzgoj biljaka ili životinja. Takav proizvod je npr. krumpir s karotenoidom (Čalić, 2011). Jaja je moguće obogatiti omega – 3

kiselinama mijenjanjem prehrane nesilica. U smjesu se dodaje laneno sjeme ili ulje te riblje ulje čime se jaja obogaćuju  $\alpha$  – linolenskom kiselinom (Kralik, 2010).

### 3.6. Fizikalna svojstva smjesa

Reologija je znanstvena disciplina koja se bavi proučavanjem deformacija i tečenjem krutih i tekućih materijala podvrgnutih djelovanju sile (Lelas, 2006). Deformacijom se smatra promjena oblika i dimenzija nekog tijela pod utjecajem sile, a tečenje podrazumijeva kontinuiranu promjenu deformacije s vremenom (Lovrić, 2003). Kako bi se definirali parametri kvalitete te kako bi se odredili i kontrolirali procesni uvjeti, potrebno je poznavati reološke parametre kao što su viskoznost, elastičnost i plastičnost. (Drmić, 2012). Reološki parametri određuju sve uvjete procesiranja namirnice, pakiranje i skladištenje, a sve to s ciljem postizanja zadovoljavajuće kvalitete gotovog proizvoda (Torić, 2007). Postoji niz područja u prehrambenoj industriji gdje su potrebni reološki podaci:

- a) Kalkulacije u procesnom inženjerstvu koje uključuju široko područje opreme kao što su cjevovodi, pumpe, ekstruderi, mješači, izmjenjivači topline, homogenizatori i procesni viskozimetri
- b) Određivanje funkcionalnosti sastojaka u razvoju proizvoda
- c) Kontrola kvalitete poluproizvoda ili gotovog proizvoda
- d) Testiranje vijeka trajanja
- e) Evaluacija teksture hrane korelaciji sa senzorskim podacima
- f) Analiza reoloških jednadžbi stanja ili konstitutivne jednadžbe (Jovičić, 2016).

Elastičnost i plastičnost su karakteristike krutina, a viskoznost tekućina. Djelovanjem sile dolazi do deformacije krutog tijela. Ako deformacija nestane prestankom djelovanja sile radi se o elastičnosti materijala, a ako nastane trajna deformacija riječ je o plastičnosti. Viskoznost tekućina posljedica je djelovanja sile na tekućinu. Viskoznost predstavlja otpor tekućine tečenju, a nastaje pod utjecajem unutarnjeg trenja. Newtonov zakon koji definira viskoznost glasi:

$$\tau = \mu \left( \frac{du}{dy} \right) = \mu \cdot \gamma \quad [2]$$

gdje je  $\tau$  smično naprezanje (Pa),  $\mu$  je koeficijent viskoznosti ili viskoznost (Pa.s), a  $\frac{du}{dy}$  tj.  $\gamma$  predstavlja gradijent brzine između dvije plohe tj. brzinu smicanja ( $s^{-1}$ ).

### 3.6.1. Utjecaj na reološke parametre

#### *Temperatura*

Temperatura je najbitniji fizikalni faktor s najvećim utjecajem na reološka svojstva proizvoda. Obavezno se navodi temperatura pri kojoj se izvodilo mjerenje viskoznosti te ju je potrebno održavati konstantnom. Povećanje temperature kod većine plinova dovodi do povećanja viskoznosti, dok kod tekućina do smanjenja (Lelas, 2006). Viskoznost se uvijek smanjuje s temperaturom, osim kada temperatura uzrokuje promjenu oblika molekule, kao kod denaturacije proteina (Klahorst, 2002). Promjenom temperature može se utjecati i na reološki karakter nekog sustava. Primjeri su koncentrirani sok od limuna, koji pri temperaturi od 7°C pokazuje plastična svojstva, u rasponu od 22°C do 50°C pseudoplastična; te 60 % otopina saharoze s dodatkom želatine, koja pri 20°C pokazuje dilatantna svojstva, pri 0°C pseudoplastična, a kod -10°C tiksotropna svojstva (Lelas, 2006).

Utjecaj temperature se izražava Arrheniusovom jednačinom :

$$\mu = A \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}} \quad [3]$$

gdje je A konstanta,  $\Delta E$  energija aktivacije za viskozno tečenje, R opća plinska konstanta, T apsolutna temperatura, a e osnovica prirodnog logaritma. (Drmić, 2012).

#### *Tehnološki proces*

Različite tehnološke operacije u procesu proizvodnje, kao što su miješanje, homogenizacija ili zagrijavanje, koncentriranje, ekstruzija, smrzavanja i fermentacija, značajno utječu na reološka svojstva proizvoda.

#### *Miješanje*

Miješanje je bitna operacija pri proizvodnji različitih proizvoda kao što su sladoled, desertne kreme, čokolada, maslac. Tijekom miješanja proizvod poprima odgovarajuća organoleptička i reološka svojstva. Mijenjanjem uvjeta miješanja (brzina, vrijeme, temperatura) može se utjecati i na viskoznost proizvod. Stoga je praćenje viskoznosti tijekom miješanja nužno zbog kontrole kvalitete proizvoda (Torić, 2007).



### *Kemijski sastav*

Reološka svojstva u velikoj mjeri ovise kako o udjelu suhe tvari tako i o njenom sastavu. Viskoznost materijala raste s povećanjem udjela suhe tvari.

## 4. MATERIJALI I METODE

### 4.1. Materijali

#### 4.1.1. Tamna čokolada

Čokolada korištena u ovom eksperimentu je tamna čokolada Ariba (slika 6). Sastav: kakao masa, šećer, kakao maslac, emulgator (E322 sojin lecitin), prirodna aroma vanilije. Može sadržavati mlijeko u tragovima. Udio kakaa minimalno 72%, 37/39% masnoće. Nutritivne vrijednosti su prikazane u tablici 1.



Slika 6. Ariba tamna čokolada (Anonymous 6)

Tablica 1. Nutritivna vrijednost Ariba tamne čokolade u 100 g

<b>Masti</b>	38 g
<b>(zasićene)</b>	24 g
<b>Ugljikohidrati</b>	34 g
<b>(od kojih šećera)</b>	28 g
<b>Vlakna</b>	13 g
<b>Sol</b>	0,07 g

Energetska vrijednost u 100 g: 2241 kJ / 540 kcal (Anonymous 7).

#### 4.1.2. Namjenske kapljice za glazuru

Proizvođač glazure korištene u ovom istraživanju je Birkmann (slika 7), a koristila se žuta glazura s okusom vanilije. Nutritivne vrijednosti su prikazane u tablici 2. Sastojci su šećer, ulje palminih koštica (očvrsnuto), obrano mlijeko u prahu, sirutka, emulgator (suncokretov lecitin), sorbitan tristearat, bojilo (E160), aroma.



**Slika 7.** Birkmann namjenske kapljice za glazuru (Anonymous 4)

**Tablica 2.** Nutritivna vrijednost namjenskih kapljica za glazuru u 100 g

<b>Masti</b>	35 g
<b>(zasićene)</b>	34 g
<b>Ugljikohidrati</b>	57 g
<b>(od kojih šećera)</b>	57 g
<b>Proteini</b>	5,5 g
<b>Sol</b>	0,5 g

Energetska vrijednost u 100 g: 2350 kJ / 560 kcal (Anonymus 4).

#### 4.1.3. Psyllium prah

U istraživanju je korišten psyllium prah proizvođača Nutrigold. Sastav mu je 100% psyllium prah, a nutritivna vrijednost mu je prikazana u tablici 3.

**Tablica 3.** Nutritivna vrijednost psyllium praha u 100 g

<b>Masti</b>	0,2 g
<b>Ugljikohidrati</b>	4 g
<b>Proteini</b>	1 g
<b>Vlakna</b>	92 g

Energetska vrijednost u 100 g: 117,2 kJ / 28 kcal (Anonymus 8).

## **4.2. Pribor i aparatura**

### *Aparatura:*

Mikrovalna Vivax, MWO, Hrvatska

Analitička vaga Sartorius A 120S, Njemačka

Beskontaktni infracrveni termometar PCE Instruments, PCE-777, SAD

3D printer Createbot 3D food printer, Kina

Rotacijski reometar Rheometric Scientific RM – 180, Kadnada

Mikrometar s digitalnim zaslonom Digimet, Helios Preisser, Njemačka

Spektrofotometar Konica Minolta CM-700d, Japan

Fotoaparatom Nikon D5200, Japan

### *Pribor:*

Staklene čaše (100 mL)

Šprica (20 mL)

Plastične žlice

Metalne špatule

## **4.3. Metode rada**

### **4.3.1. Priprema smjese od tamne čokolade**

#### *Smjesa bez praha*

Čokolada je prije korištenja za printanje pripravljena dodavanjem čokoladnih diskova u špricu volumena 20 mL (23 g) te se potom zagrijava na 750 W 1,5 minutu u mikrovalnoj pećnici. Nakon toga je u špricu nadodano još ( $7 \pm 1$  g) čokolade kako bi se temperatura spustila na željenih 30°C. Tako pripravljena šprica s čokoladnom smjesom, umetnuta je u temperirani cilindar 3D printera spreman za početak printanja.

### *Smjesa s prahom*

Na pripremljenu smjesu tamne čokolade dodana su 2 g psyllium praha te su intenzivnim miješanjem uklonjene potencijalne grudice. Na taj se način i temperatura snizila nakon topljenja u mikrovalnoj na željenih 30°C nakon čega je šprica s pripremljenom smjesom umetnuta u temperirani cilindar 3D printera.

#### **4.3.2. Priprema smjese od namjenskih kapljica za izradu glazure**

### *Smjesa bez praha*

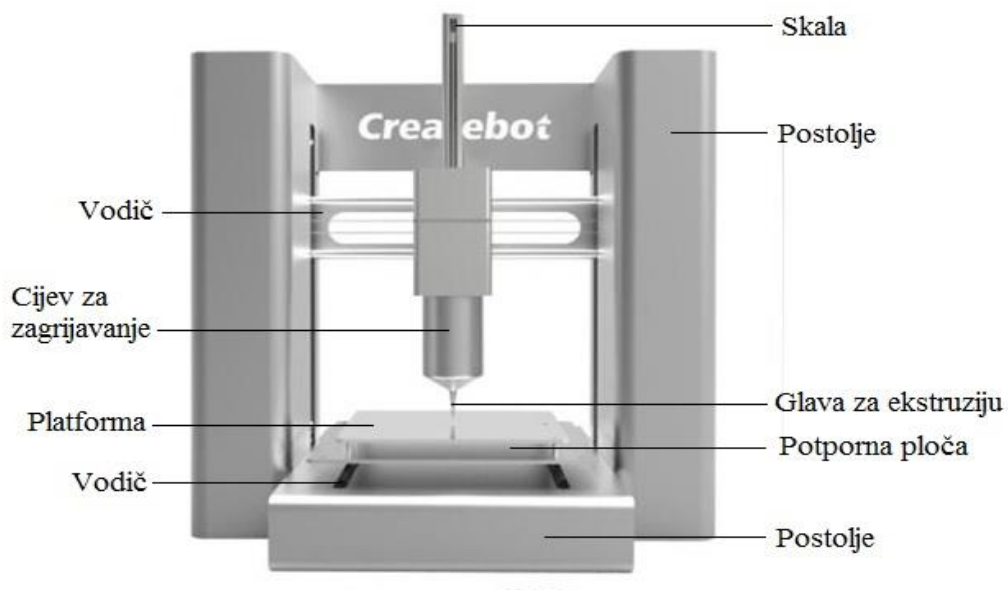
Namjenske kapljice je prije korištenja neophodno otopiti, te je smjesa pripremljena u šprici dodavanjem (24 g) cca 40 kapljica, a zatim se u mikrovalnoj pećnici jačine 750 W zagrijavalo 1,5 minutu te je potom dodano još (5±1 g) kapljica. Nakon postizanja temperature od 30°C, smjesa je bila spremna za postavljanje u 3D printer.

### *Smjesa s prahom*

U pripremljenu smjesu namjenskih kapljica (30±1 g), nakon otapanja u mikrovalnoj dodana su 2 g psyllium praha te je smjesa homogenizirana intenzivnim miješanjem kako ne bi zaostale grudice. Temperirana smjesa je potom umetnuta u temperirani cilindar 3D printera.

#### **4.4. Izvedba printanja**

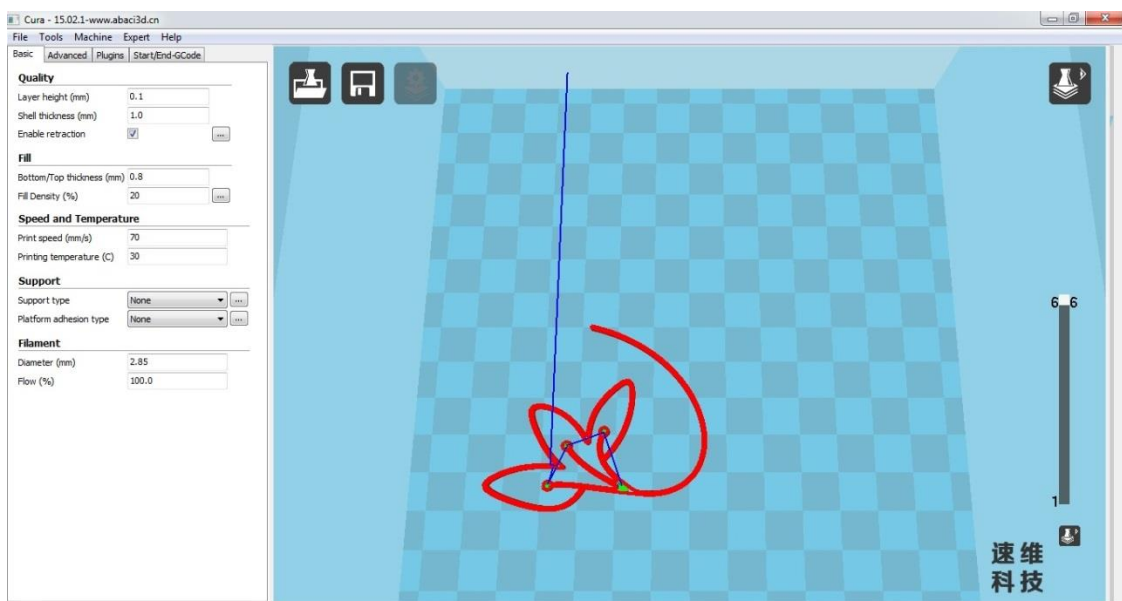
Za printanje hrane korišten je 3D printer Createbot 3D food printer - multi-ingredient support koji je prikazan na slici 8. Ovaj model printera može printati različite prehrambene smjese. Maksimalna veličina ispisa je 150 \* 150 \* 70 mm. Promjeri priloženih mlaznica su od 0,4 do 1,55 mm, a brzina ispisa od 15 do 70 mm/s. Formati datoteka koje podržava su STL i G-kod. Također, moguće je namjestiti željenu temperaturu na koju se smjesa zagrijava.



**Slika 8.** 3D printer hrane Createbot (Anonymous 9)

### *Dizajn oblika*

Prije početka printanja, u priloženom programu odabran je oblik idealan za potrebe ovog rada. Od ponuđenih oblika odabran je oblik sa šest slojeva, a trajanje jednog printanja je 4,41 min. Izgled sučelja programa Cura 15.02.1 te željeni izgled oblika (Flower tj. cvijet visibaba) vidljivi su na slici 9.



**Slika 9.** Izgled sučelja korištenog programa

### *Postavke printanja*

Kako bi se započeo proces printanja, potrebno je prvo namjestiti printer na početnu točku gdje se namješta udaljenost mlaznice od podloge te se testira ekstrudiranje pripremljene mase. Pri tome se određena količina smjese propušta kroz mlaznicu kako bi se potvrdila njena prohodnost. Nakon toga odabirom željenog oblika na ekranu printera pokreće se printanje.

Odabrana je mlaznica promjera 1,20 mm.

Postavke printanja:

-udaljenost mlaznice od podloška: 1,0 mm

-brzina printanja: 100%

-temperatura: 30°C

-trajanje printanja: 4,41 min

-broj slojeva odabranog oblika: 6

Nakon pripremanja smjesa (tamna čokolada s i bez dodatka psyllium praha te kapljice za glazuru s i bez dodatka psyllium praha), postavljanjem šprice u printer te namještanjem postavki započeo je postupak kontinuiranog printanja. Printanje se provodilo kontinuiranim procesom s jednom pripremljenom masom do maksimalnog broj oblika.

## **4.5. Određivanje fizikalnih karakteristika pripremljenih masa**

### **4.5.1. Reologija – viskoznost masa**

Sva mjerenja reoloških svojstava obavljena su na rotacionom reometru Rheometric Scientific RM–180 (slika 10) pri temperaturi 30°C. To je digitalni instrument koji se odlikuje znanstveno utemeljenim principom mjerenja i širokim mjernim područjem napona smicanja, brzine smicanja i viskoznosti. Ovaj reometar sastoji se od dvije funkcionalne jedinice: mjernog sistema i mikrokontrolne jedinice.

#### *Princip rada instrumenta*

Instrument radi na principu mjerenja obrtnog momenta koji se javlja na rotirajućem vretenu pomoću relativnog obrtanja mjerne osovine u odnosu na pogonsku. Na dinamometar je povezan potencijometar koji prima podatke o relativnom obrtaju. Pri tome se obrtni moment

pretvara u električni signal koji se zatim prevodi u digitalnu vrijednost i prikazuje na ekranu instrumenta.

### *Postupak mjerenja*

Cilindrično vreteno (br. 3; 14 mm) se pričvršćuje za tijelo uređaja s vanjskim plaštom (br. 3; 15,18 mm) u kojem se nalazi uzorak (17 mL) čime se omogućava da je vreteno tijekom rotiranja uronjeno u uzorak. Vodeni plašt se spoji s protočnom termostatskom kupelji kako bi se temperatura od 30°C održala konstantnom. Početna brzina smicanja je za sve uzorke bila 10 s<sup>-1</sup>, dok je maksimalna brzina za 3 uzorka (kapljice za glazuru sa i bez psyllium praha te tamna čokolada) bila 100 s<sup>-1</sup>, a za uzorak tamne čokolade sa psyllium prahom je bila 50 s<sup>-1</sup>.

### *Obrada rezultata*

Na osnovu dobivenih podataka o brzini i naponu smicanja, izračunati su reološki parametri (koeficijent konzistencije i indeks tečenja) primjenom metoda linearne regresije. Koeficijent konzistencije  $k$  (Pas<sup>n</sup>) jednak je antilogaritamskoj vrijednosti konstante linearne regresije vrijednosti smičnog napreznja i brzine smicanja, a indeks tečenja odgovara koeficijentu linearne regresije. Za izračunavanje reoloških parametara upotrijebljen je Ostwald de Waele-ov zakon:

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

gdje je:  $\tau$  - napon smicanja (Pa),  $k$  – koeficijent konzistencije (Pas<sup>n</sup>),  $D$  – brzina smicanja (s<sup>-1</sup>),  $n$  – indeks tečenja.

Za primjenu linearne regresije jednadžbu je potrebno linearizirati:

$$\log \tau = \log k + n \cdot \log D \quad [4]$$

Prividni viskozitet izračunat je primjenom Newtonovog zakona:

$$\tau = \mu \cdot D \quad [5]$$

gdje je:  $\tau$  - napon smicanja (Pa),  $\mu$  – viskozitet (Pas),  $D$  – brzina smicanja (s<sup>-1</sup>).

(Režek Jambrak i Vukušić, 2017.)





**Slika 10.** Rotacijski reometar „Rheometric Scientific RM – 180“ (Anonymous 10)

#### **4.5.2. Masa printanih oblika**

Masa isprintanih 3D uzoraka određivala se pomoću analitičke vage Sartorius A 120S, očitavanje 0,001 g. Mjerenje se provodilo 0., 1. i 3. dan kako bi se dokazala konstantnost u masi isprintanih uzoraka.

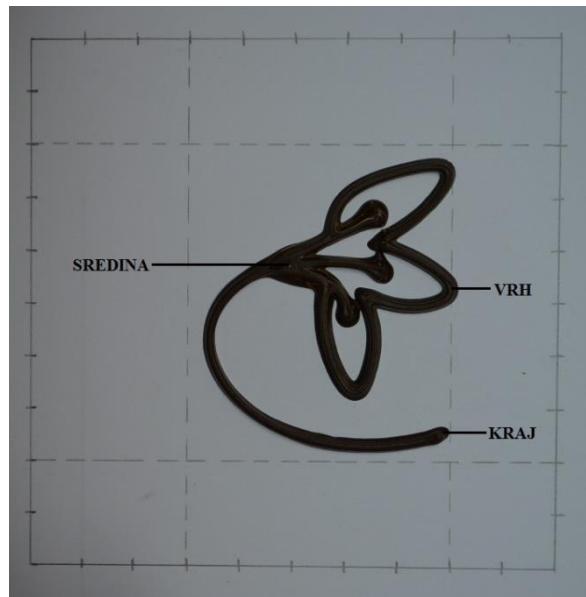
#### **4.5.3. Debljina printanih oblika**

Debljina uzoraka određivala se pomoću digitalnog mikrometra Digimet, Helios Preisser, mikrometar s digitalnim zaslonom, očitavanje: 0,001 mm prikazanim na slici 11..



**Slika 11.** Helios Preisser, mikrometar s digitalnim zaslonom (Anonymous 11)

Kako bi se utvrdila točnost nanošenja slojeva, debljina je određivana na 3 mjesta (sredini, vrhu i kraju uzorka), kao što je to prikazano na slici 12.



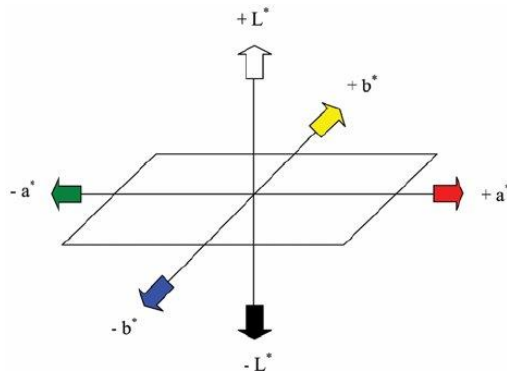
**Slika 12.** Određivanje debljine gotovih oblika

#### 4.5.4. Parametri boje

Boja predstavlja psihofizički doživljaj, a direktno ovisi o izvoru svjetla, psihološkim i fiziološkim uvjetima promatrača i karakteristikama objekta koji se promatra. Najčešće je upravo boja svojstvo prehrambenih proizvoda i na temelju nje stvaramo pozitivan ili negativan doživljaj o kvaliteti proizvoda. Doživljaj boje ovisan je o tri faktora:

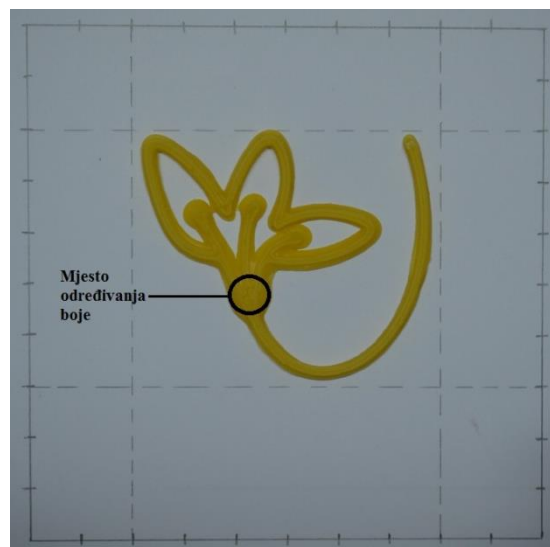
- a) spektralnom sastavu svjetla koje pada na promatrani predmet,
- b) molekularnoj strukturi materijala s kojeg se svjetlo reflektira ili koje ga propušta,
- c) čovjekovim osjetom boje, kroz oči i mozak (Mihoci, 2015).

Nelinearnost odnosa za  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  imitira logaritamski odgovor ljudskog oka. Ono ima receptore za kratke (S), srednje (M) i duge (L) valne duljine, a poznati su kao plavi, zeleni i crveni receptori (Gökmen i Sügüt, 2007). Parametar  $a^*$  definira odnos između crvene i zelene boje (negativne vrijednosti označavaju zelenu boju, a pozitivne crvenu). Parametar  $b^*$  iskazuje odnose žute (negativne vrijednosti) i plave boje (pozitivne vrijednosti).  $L^*$  komponenta određuje svjetlinu te se mjeri od 0 do 100, gdje je 0 vrijednost za crnu, a 100 za bijelu (Hsien-Che, 2005). Parametri  $a^*$  i  $b^*$  su kromatske vrijednosti u rasponu od -120 do 120 (Gökmen i Sügüt, 2007).



**Slika 13.** Prikaz CIEL\*a\*b\* prostora boja (Anonymous 12)

Određivanje boje provodilo se na površini uzorka, sa stražnje strane gdje je površina bila najveća kako bi se metoda mogla provesti ispravno. Mjesto određivanja boje na svim isprintanim uzorcima prikazano je na slici 14. Korištena metoda mjerenja boje je ona koja koristi  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  spektar boja. Za određivanje boje isprintanih 3D oblika korišten je spektrofotometar Konica Minolta CM-700d (slika 15). Vrijednosti za  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  određivane su na svim uzorcima i to u intervalima: 0. dan, 1. dan, 3. dan, 7. dan, 15. dan s ciljem određivanja stabilnosti uzoraka.



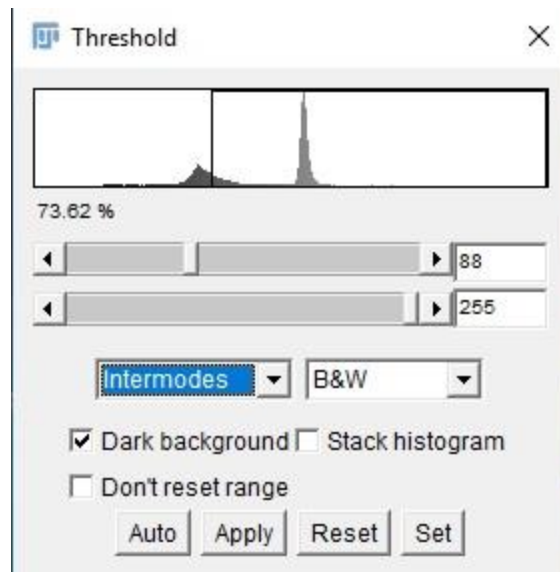
**Slika 14.** Prikaz područja za određivanje boje



**Slika 15.** Konica Minolta CM-700d (Anonymous 13)

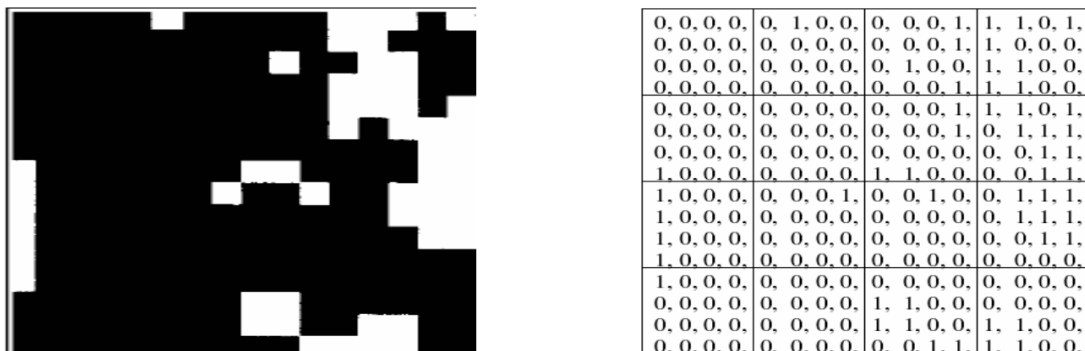
#### **4.5.5. Analiza isprintanih 3D oblika**

Dobiveni isprintani oblici razlikovali su se u boji i konačnom obliku. Zato je bilo potrebno kvantificirati odstupanje pojedinog isprintanog oblika od željenog oblika, što je moguće pomoću analiza i usporedba binarnih fotografija gotovih oblika. Isprintani oblici cvijeta (visibaba) fotografirani su fotoaparatom Nikon D5200, (55 mm objektiv, ISO 450-500, 1/60; f/5,6) s iste fiksne udaljenosti (pomoću stativa), u okviru poznatih dimenzija kako bi slike mogle biti obrađivane u stvarnom mjerilu odnosno kako bi se definiralo koliko piksela predstavlja 1 cm. Obrada fotografija zahtjevan je postupak pripreme fotografija za analizu isprintanih 3D oblika funkcionalnih konditorskih proizvoda. Obuhvaća sve radnje pomoću kojih se fotografija priprema za pretvorbu u binarni oblik: automatsko i ručno uklanjanje smetnji, podešavanje dimenzija i rezolucije fotografija te određivanje granične (engl. “threshold”) vrijednosti za pretvaranje fotografije u boji u fotografiju u sivim nijansama (engl. „Grayscale“) pa u binarnu fotografiju. Da bi se „grayscale“ fotografija pretvorila u binarnu fotografiju potrebno je odrediti graničnu vrijednost (engl. „threshold“) koji će pikseli biti označeni kao pozadina (1 ili 0 odnosno crno ili bijelo) a koji objekt (0 ili 1, odnosno bijelo ili crno) (Broeke et al., 2015). Binarne fotografije sastoje se samo od crne i bijele boje odnosno od 1 (crna/bijela) i 0 (bijela/crna) (slika 16).



**Slika 16.** Podešavanje granične vrijednosti pri pretvaranju „grayscale“ fotografije u binarnu.

Vrijednosti ispod granične svrstane su u jednu grupu (bijela boja) a iznad granične vrijednosti u drugu grupu (crna boja) (Broeke et al., 2015). Ovisno o potrebama jedna od tih grupa predstavlja objekt a druga pozadinu (engl. „background“).



**Slika 17.** Binarna fotografija i matrica slike: 0-crna boja; 1-bijela boja (Jie et al., 2007).

Obrada fotografija relativno je jednostavna kada na fotografijama nema puno smetnji te kada je isprintani objekt u velikom kontrastu u odnosu na podlogu, primjer čokoladnih visibaba na bijeloj podlozi. U slučaju žutih visibaba obrada je bila nešto kompleksnija te je bilo potrebno podesiti odnose boja na fotografijama prije pretvorbe u „grayscale“ fotografiju, kako bi se povećao kontrast između objekta i podloge. Nakon toga, pomoću ručnog određivanja granične vrijednosti „grayscale“ fotografije pretvorene su u binarne fotografije (slike 17 i 18). Odstupanja oblika pojedinih isprintanih objekata u odnosu na željeni objekt kvantificirana su pomoću odnosa broja crnih piksela i ukupnog broja piksela fotografije.

Odnos broja crnih piksela i ukupnog broja piksela definira koliko objekt ispunjava zadani 2D prostor (fotografija je 2D objekt) odnosno, kada se dobivena vrijednost odnosa broja crnih i svih piksela uspoređi s istom vrijednosti željenog oblika, dobije se odstupanje analiziranog od željenog oblika. Fotografiranje isprintanih uzoraka se provodilo tako da su se odabrali uzorci broj 1, 3, 7 i 10 od kojih se 10. uzorak koristio kao idealni oblik te su se ostali uzorci uspoređivali s njime.



**Slika 18.** Primjer fotografije prije i poslije obrade u programu (uzorak br. 7 – kapljice za glazuru)

#### **4.6. Statistička analiza**

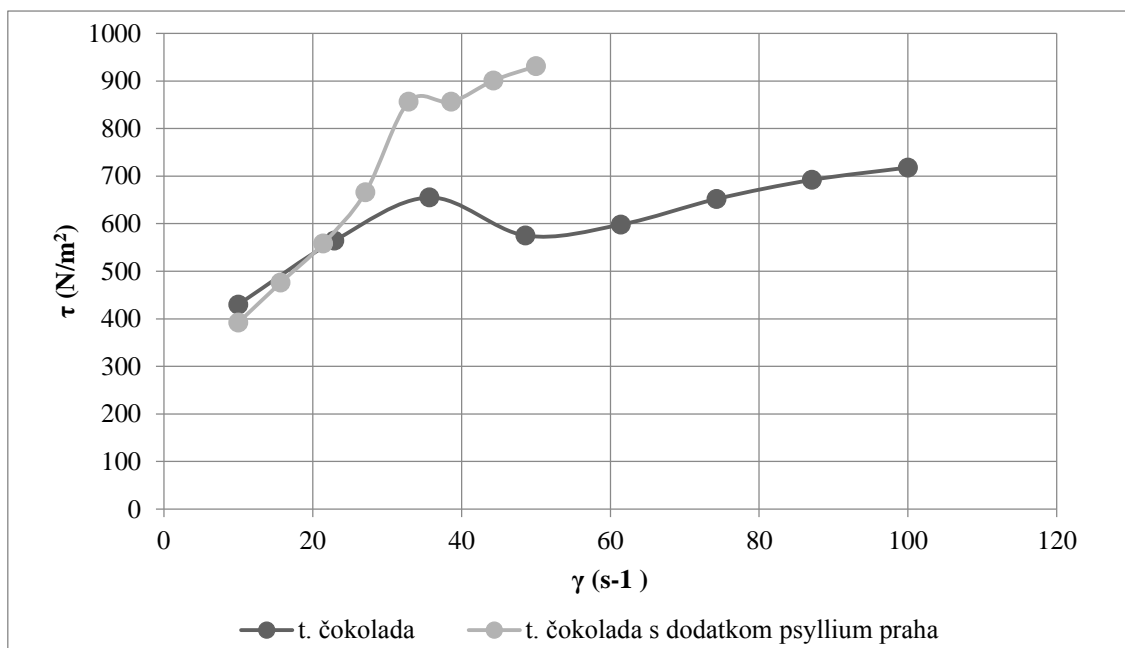
Statistička analiza provedena je za obje smjese i sve dobivene oblike (u triplikatima) pripremljene od tamne čokolade i mase od namjenskih kapljica za glazuru. Statistički izračun postignutih podataka određen je jednosmjernom analizom varijance uz razinu značajnosti 5 % ( $p < 0,05$ ). Obrada svih brojčanih rezultata napravljena je pomoću programa Microsoft Office Excel.

## 5. REZULTATI

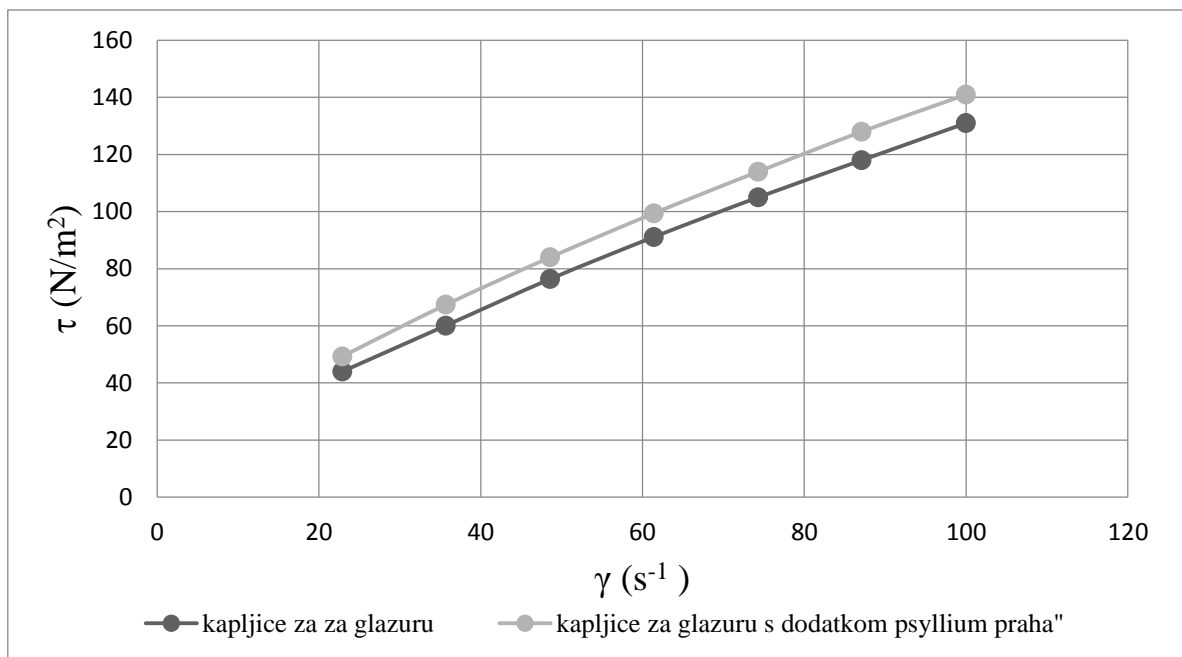
### 5.1. Određivanje fizikalnih karakteristika pripremljenih masa

#### 5.1.1. Određivanje viskoznosti smjesa

Pomoću izmjerenih podataka brzine i napona smicanja, izračunati su reološki parametri koeficijent konzistencije i indeks tečenja primjenom metode linearne regresije. Koeficijent konzistencije  $K$  ( $\text{Pa s}^n$ ) jednak je antilogaritamskoj vrijednosti konstante linearne regresije vrijednosti smičnog naprezanja i brzine smicanja, a indeks tečenja  $n$  odgovara koeficijentu linearne regresije.



**Slika 19.** Ovisnost napona smicanja o brzini smicanja uzorka tamne čokolade i tamne čokolade s dodatkom psyllium praha



**Slika 20.** Ovisnost napona smicanja o brzini smicanja uzorka kapljica za glazuru i kapljica za glazuru s dodatkom psyllium praha

U tablici 4 prikazane su eksperimentalno izmjerene vrijednosti prividne viskoznosti te izračunate vrijednosti koeficijenta konzistencije i indeksa tečenja. Prividna viskoznost je za uzorak čokolade s dodatkom psyllium praha izračunata pri brzini smicanja od  $50 \text{ s}^{-1}$ , a kod ostala 3 uzorka pri  $100 \text{ s}^{-1}$ .

**Tablica 4.** Reološki parametri ispitivanih uzoraka

	Temperatura (°C)	Prividna viskoznost (Pa s)	Koeficijent konzistencije (Pa s <sup>n</sup> )	Indeks tečenja
Tamna čokolada	30	718	31,678	0,665
Tamna čokolada s dodatkom psyllium praha	30	930	93,902	0,586
Kapljice za glazuru	30	131	4,259	0,744
Kapljice za glazuru s dodatkom psyllium praha	30	141	5,253	0,714



### 5.1.2. Određivanje mase printanih oblika

Mase svih dobivenih isprintanih oblika izmjerene su nulti, prvi i treći dan, te su njihove mase prikazane u tablicama 5 i 6. Na temelju zbroja izmjerenih masa dobivenih uzoraka određen je postotak iskorištenja pripremljene smjese. Rezultati su prikazani u tablici 7. Pri analizi podataka svakako treba uzeti u obzir pripremne radnje za printanje. Prije printanja svakog novog uzorka provedeno je testno ekstrudiranje što je i glavni razlog gubitka pripremljenih smjesa tijekom printanja oblika.

**Tablica 5.** Masa uzoraka tamne čokolade i tamne čokolade s dodatkom psyllium praha

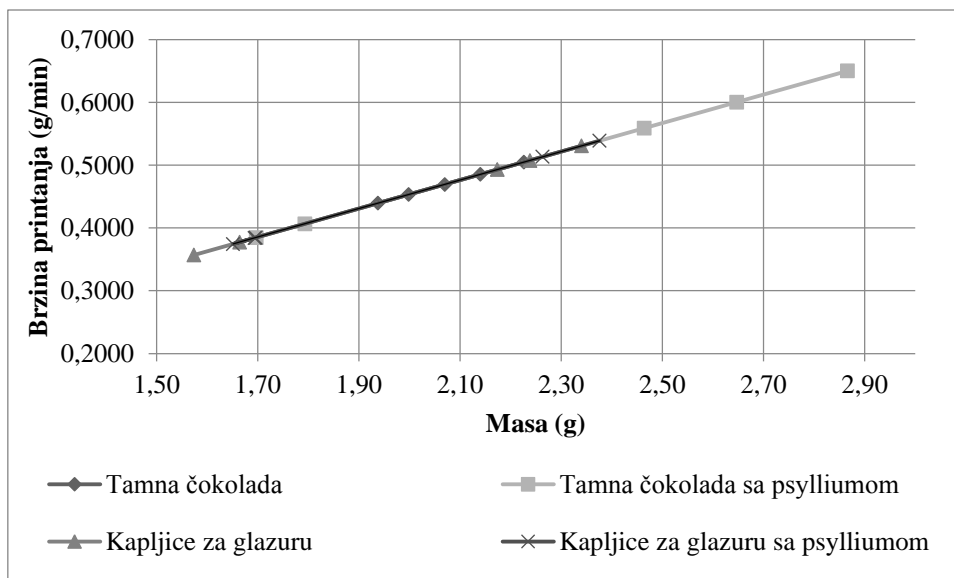
Tamna čokolada				Tamna čokolada s dodatkom psyllium praha			
uzorak	0. dan	1. dan	3. dan	uzorak	0. dan	1. dan	3. dan
1	2,23	2,23	2,23	1	2,87	2,87	2,87
2	1,79	1,79	1,79	2	2,75	2,75	2,75
3	2,14	2,14	2,14	3	2,65	2,65	2,65
4	2,09	2,09	2,09	4	2,52	2,52	2,52
5	2,07	2,07	2,07	5	2,46	2,46	2,46
6	2,04	2,04	2,04	6	2,36	2,36	2,36
7	2,00	2,00	2,00	7	1,79	1,79	1,79
8	1,90	1,90	1,90	8	1,76	1,76	1,75
9	1,89	1,89	1,89	9	1,70	1,70	1,70
10	1,94	1,94	1,94	10	1,70	1,70	1,70
11	1,74	1,74	1,74				
12	1,65	1,65	1,65				

**Tablica 6.** Masa uzoraka kapljica za glazuru i kapljica za glazuru s dodatkom psyllium praha

Kapljice za glazuru				Kapljice za glazuru s dodatkom psyllium praha			
uzorak	0. dan	1. dan	3. dan	uzorak	0. dan	1. dan	3. dan
1	2,34	2,34	2,34	1	2,38	2,38	2,37
2	2,27	2,27	2,27	2	1,55	1,55	1,55
3	2,24	2,24	2,24	3	2,27	2,27	2,26
4	2,23	2,23	2,23	4	2,22	2,22	2,22
5	2,17	2,17	2,17	5	1,65	1,65	1,65
6	1,83	1,83	1,83	6	1,92	1,92	1,92
7	1,66	1,66	1,66	7	1,70	1,70	1,69
8	1,59	1,59	1,59	8	1,85	1,85	1,85
9	1,62	1,62	1,62	9	1,64	1,64	1,64
10	1,57	1,57	1,57	10	1,69	1,69	1,69
11	1,59	1,59	1,59	11	1,58	1,58	1,57
12	1,59	1,59	1,59				

**Tablica 7.** Postotak iskorištenja smjese

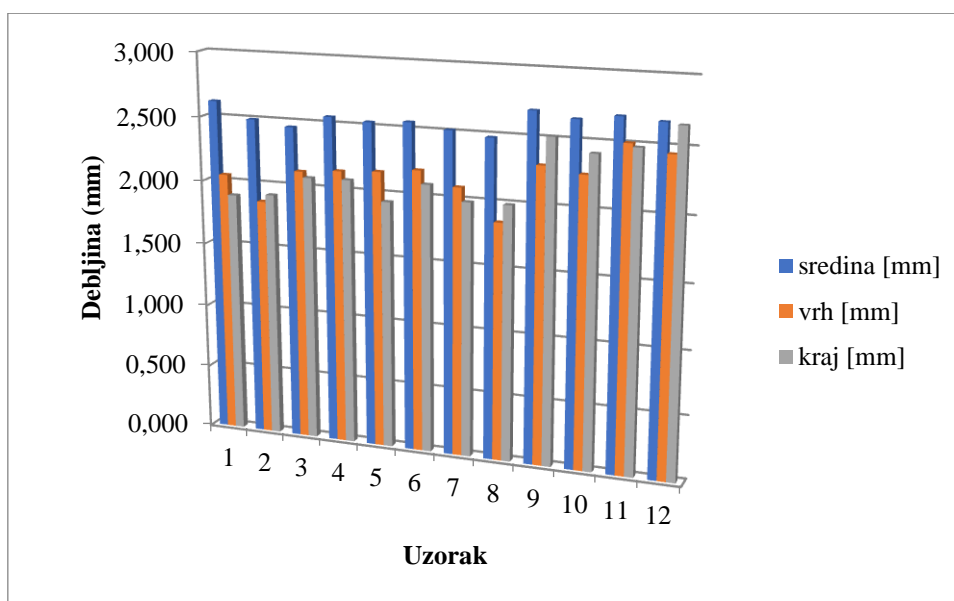
	Masa smjese prije printanja (g)	Zbroj masa svih isprintanih uzoraka (g)	Iskorištenost (%)
<b>Tamna čokolada</b>	31,20	23,46	75,19
<b>Tamna čokolada sa psylliumom</b>	31,22	22,56	72,26
<b>Kapljice za glazuru</b>	29,40	22,72	77,27
<b>Kapljice za glazuru sa psylliumom</b>	29,20	20,45	70,02



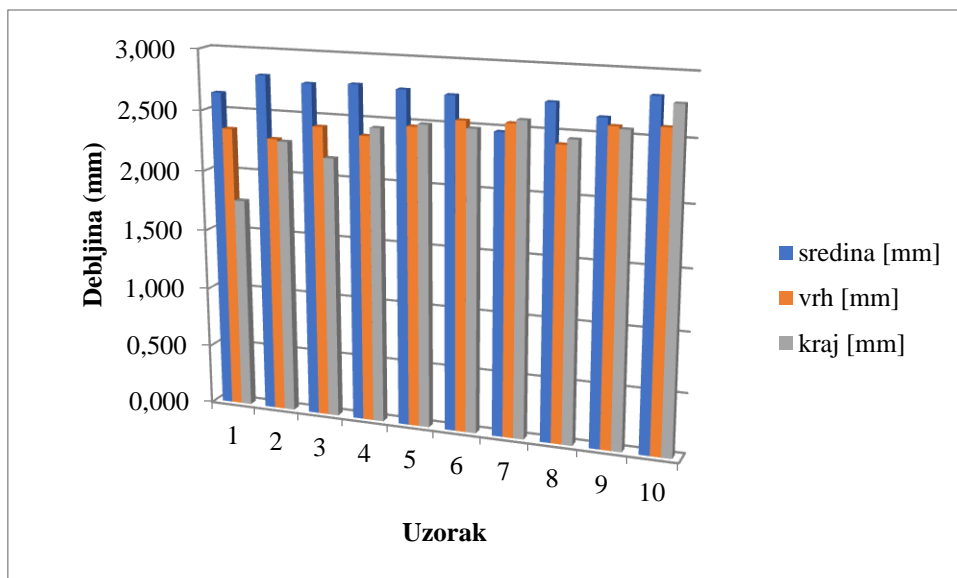
**Slika 21.** Prikaz odnosa brzine printanja i dobivenih masa gotovih oblika

### 5.1.3. Određivanje debljine odnosno visine isprintanih oblika

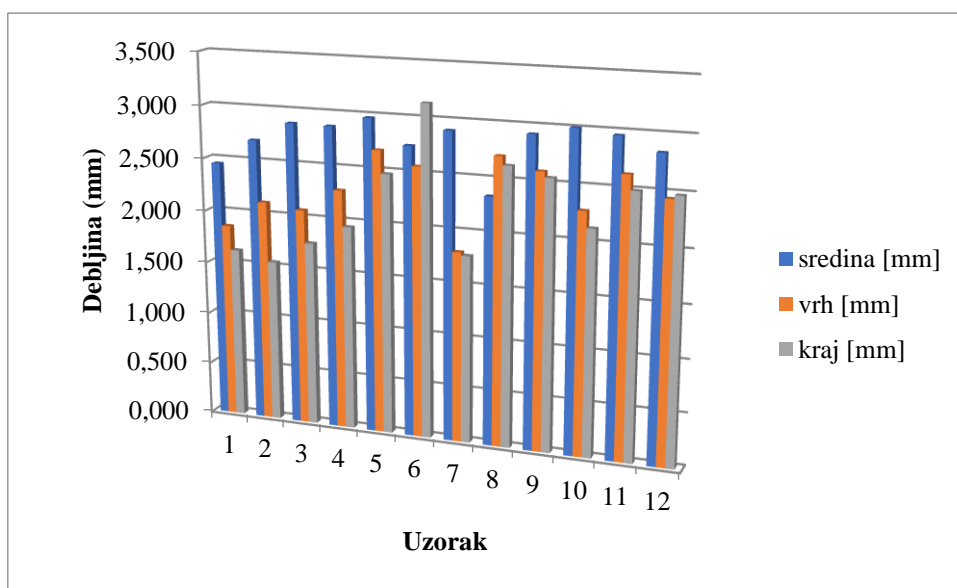
Debljina odnosno visina isprintanih uzoraka mjerena je nulti dan, odmah nakon završetka printanja na 3 mjesta na uzorcima (opisano u poglavlju 4.5.3.) Rezultati izmjerenih vrijednosti prikazani su na slikama 22, 23, 24 i 25.



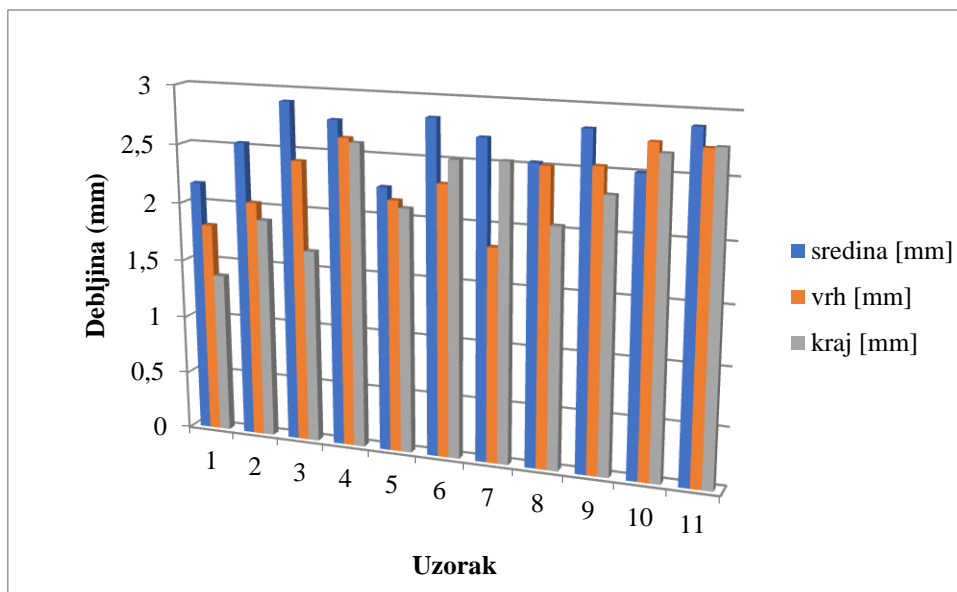
**Slika 22.** Debljina uzoraka tamne čokolade



**Slika 23.** Debljina uzoraka tamne čokolade s dodatkom psyllium praha



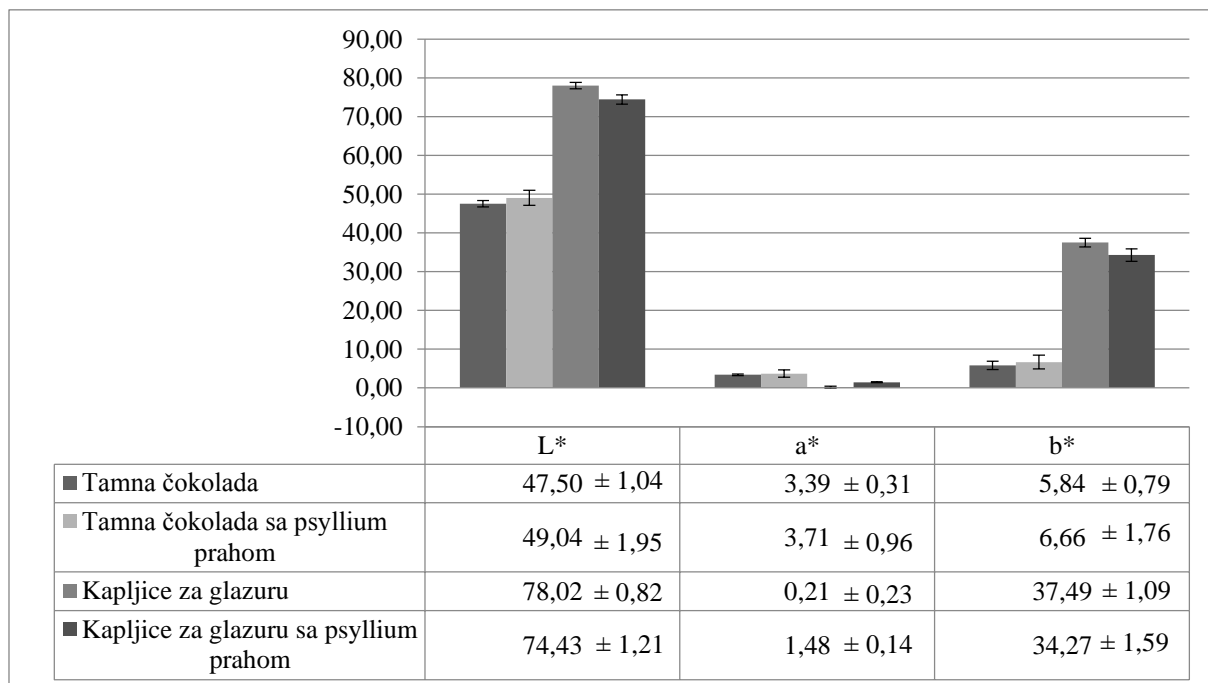
**Slika 24.** Debljina uzoraka kapljica za glazuru



Slika 25. Debljina uzoraka kapljica za glazuru s dodatkom psyllium praha

#### 5.1.4. Određivanje parametara boje






L\*, a\* i b\* parametri su određivani na svim uzorcima 0. dan, 1., 3., 5. i 7. dan te je iz dobivenih vrijednosti izračunata srednja vrijednost prikazana na slici 26.



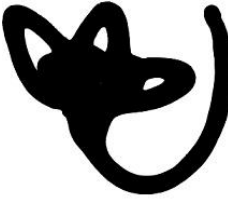
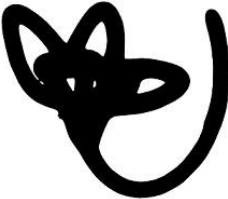
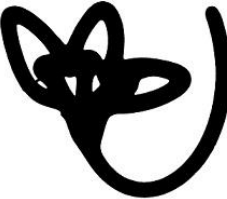


Slika 26. Usporedni prikaz L\*, a\* i b\* vrijednosti

### 5.1.5. Mjerenje odstupanja oblika



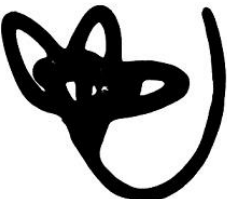


Uspoređivanjem 1., 3., 5., 7. oblika s 10. (željeni oblik) dobiveni su rezultati prikazani na slikama 27 – 30.

1. uzorak	3. uzorak	5. uzorak	7. uzorak	10. uzorak
				
10,04 %	6,85 %	9,92 %	7,02 %	Željeni oblik

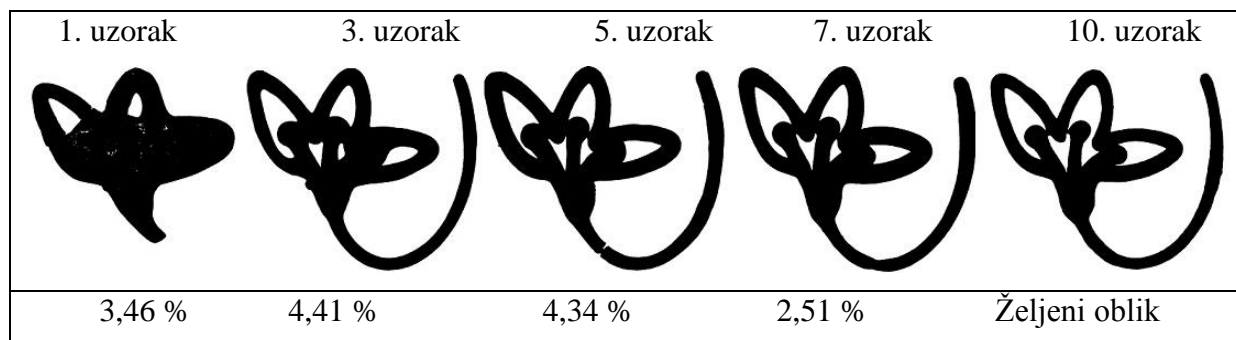
**Slika 27.** Obradene fotografije isprintanih uzoraka tamne čokolade s prikazanim postotkom odstupanja od 10. uzorka

1. uzorak	3. uzorak	5. uzorak	7. uzorak	10. uzorak
				
14,06 %	11,18 %	9,34 %	2,29 %	Željeni oblik

**Slika 28.** Obradene fotografije isprintanih uzoraka tamne čokolade sa psyllium prahom s prikazanim postotkom odstupanja od 10. uzorka

1. uzorak	3. uzorak	5. uzorak	7. uzorak	10. uzorak
				
14,32 %	8,77 %	8,99 %	3,20 %	Željeni oblik

**Slika 29.** Obradene fotografije isprintanih uzoraka kapljica za glazuru s prikazanim postotkom odstupanja od 10. uzorka



**Slika 30.** Obradene fotografije isprintanih uzoraka kapljica za glazuru sa psyllium prahom s prikazanim postotkom odstupanja od 10. uzorka

### 5.1.6. Brzina printanja

Brzinu ispisa određujemo kako bi se utvrdilo koliko se čokolade/kapljica za glazuru isprintalo u jedinici vremena. Računa se prema formuli 6.

$$\text{Brzina printanja (g/min)} = \frac{\text{masa uzorka (g)}}{\text{vrijeme (min)}} \quad [6]$$

(Mantihal i sur., 2017).

Za sve uzorke je vrijeme printanja jednako: 4,41 min.

Kako bismo provjerili postoji li statistički značajna razlika u brzini printanja između uzoraka sa i bez psyllium-a, u odnos su se uzimali 1., 3., 5., 7. i 10. uzorak. Vrijednosti brzine printanja su prikazane u tablici 8.

**Tablica 8.** Brzina printanja za sve 4 smjese

Uzorak	Tamna čokolada (g/min)	Tamna čokolada sa psyllium-om (g/min)	Kapljice za glazuru (g/min)	Kapljice za glazuru sa psyllium-om (g/min)
1	0,50	0,65	0,53	0,54
3	0,49	0,60	0,51	0,51
5	0,47	0,56	0,49	0,37
7	0,45	0,41	0,38	0,38
10	0,44	0,38	0,36	0,38

## 6. RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je utvrditi fizikalna svojstva pripremljenih smjesa s i bez dodataka vlakana, za proizvodni proces 3D printanja željenih funkcionalnih oblika. U istraživanju su se koristile četiri pripremljene smjese: tamna čokolada, tamna čokolada s dodatkom vlakana psyllium praha, namjenske kapljice za glazuru te namjenske kapljice za glazuru s dodanim vlaknima psyllium praha. Fizikalna svojstva smjesa poput (topljivosti i svojstva tečenja) će uvelike utjecati na sam postupak printanja kao i na dobivene gotove oblike. Zbog ispitivanja reoloških svojstava smjesa provedeno je mjerenje ovisnosti smične brzine o smičnom naprezanju te su izračunati reološki parametri. Nakon printanja odabranih oblika, analizirani su svi gotovi proizvodi mjerenjem masa, debljina, boje, ponovljivosti oblika, te broja ponavljanja. Mjerenjem masa, te debljine/visine uzoraka na tri pozicije željelo se utvrditi postoji li značajna razlika između uzoraka isprintanih iz jednog punjenja. Određivanjem parametara boje ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) praćene su promjene boje u kontrolnim smjesama, te onim s dodatkom psyllium praha tijekom nekoliko dana skladištenja. Ponovljivost printanja analizirana je obradom fotografija dobivenih oblika prema % ispunjenosti prostora definiranog idealnim zadanim oblikom.

### 6.1. Reološka svojstva

Rezultati ispitivanja viskoznosti pri 30°C prikazani su u tablici 4 te na slikama 19 i 20. Temperatura printanja odgovara temperaturi pri kojoj su određivana reološka svojstva. U eksperimentu je odabrana manja brzina smicanja ( $50 \text{ s}^{-1}$  i  $100 \text{ s}^{-1}$ ) zbog svojstava smjese (ne-Newtonovska tekućina). Reološka svojstva ispitivanih masa izražena su koeficijentom konzistencije ( $k$ ) i indeksom tečenja ( $n$ ). Indeks tečenja je kod svih uzoraka niži od jedan, dakle radi se o pseudoplastičnim tekućinama. Prividnu je viskoznost moguće približno odrediti grafičkom aproksimacijom Newtonovog zakona na ne-Newtonske sustave. Na taj se način utvrđuje da se povećanjem brzine smicanja prividna viskoznost pseudoplastičnih tekućina smanjuje (Lovrić, 2003). Uočljivo je da smjese tamne čokolade imaju veću vrijednost prividne viskoznosti od uzoraka namjenskih kapljica za glazuru. Isto vrijedi i za koeficijent konzistencije. Također, vidljivo je kako pripravci s dodatkom psyllium praha imaju veću vrijednost prividne viskoznosti od uzoraka bez dodatnog psyllium-a. Iz toga se da



zaključiti kako uzorci koji imaju dodana vlakna imaju veću viskoznost odnosno pružaju veći otpor prema tečenju.

Primjena čokoladnih masa u aditivnim tehnologijama je posebno privlačna jer se radi o namirnicama koje se lako otapaju, ali se i vrlo brzo kristaliziraju pri sobnoj temperaturi. Jedan od nedostataka printanja na principu ekstruzije je što manje viskozni materijali izlaze iz šprice, odnosno kroz mlaznicu, i bez pritiska. Međutim, viskoznost čokoladnih masa može se poboljšati dodatkom praškastih materijala (Mantihal i sur., 2019). U istraživanju Mantihala i sur., 2019 pokazano je kako je dodatak aditiva u čokoladu također utjecao na reološka svojstva. Također se dokazalo kako dodavanje praškastog materijala pomaže u procesu ekstruzije jer se smanjilo proklizavanje materijala kroz mlaznicu. Naše istraživanje također potvrđuje taj podatak budući da je mjerenje visine na 3 pozicije i usporedba tih podataka pokazala kako kod uzoraka s dodanim vlaknima ne postoji statistički značajna razlika u visini, dok su uzorci bez vlakana razliveniji.

## **6.2.Masa**

Masa isprintanih uzoraka određivala se:

- kako bi dokazali stabilnost isprintanih oblika u određenom periodu,
- kako bi ispitali postoji li razlika u masi prvog isprintanog uzorka i željenog oblika

Kod svih pripremljenih masa odnosno kod svih isprintanih oblika se pokazala konstantnost u masi kroz period od 3 dana. Ne postoji statistički značajna razlika niti u jednom od uzoraka. Nadalje, uspoređivanjem mase prvog uzorka te idealnog oblika (10. uzorak kod svih pripremljenih masa), uočene su razlike tijekom printanja oblika. Za svaku masu posebno, uspoređivane su izmjerene mase prvog isprintanog uzorka i idealnog te je uočena statistički značajna razlika između kod sve četiri pripremljene mase ( $p > 0,05$ ). Iz grafičkog prikaza na slici vidljiv je linearan odnos mase i brzine printanja. Pri početnim većim brzinama printanja dobiveni su oblici većih masa, međutim i s većim odstupanjima od zadanog oblika.

### 6.3. Debljina / visina

Debljina uzoraka odnosno visina nanesenih slojeva mjerena je odmah nakon printanja na tri odabrane točke u svim uzorcima. Zbog lakše usporedbe podataka, i kod ove analize se uzima isti redni broj uzoraka za sve mase. To su 1., 3., 5., 7. i 10. isprintani uzorak. Usporedba podataka je provedena s ciljem utvrđivanja statistički značajne razlike između 5 odabranih uzoraka svake smjese, te statistički značajne razlike između 3 odabrane točke na kojima je mjerena debljina. Za uzorke dobivene od čokoladnih smjesa s i bez dodatka vlakana, kao i za uzorke od namjenskih kapljica za glazuru s i bez dodatka vlakana je utvrđeno da ne postoji statistički značajna razlika između pet odabranih uzoraka ( $p > 0,05$ ). Ujednačenost debljine odnosno visine isprintanih oblika uvelike doprinosi ponovljivosti nanošenja slojeva kod primjene aditivne tehnike te ukazuje na preciznost metode proizvodnje. Kod ručne proizvodnje čokoladnih oblika postoji mogućnost stvaranja mjehurića zraka, što nije slučaj kod proizvodnje pomoću 3D printera gdje se smjese printaju sloj po sloj (Satsinagi i sur., 2018).

Uspoređujući tri točke na kojima je mjerena debljina (sredina, vrh i kraj) ustanovljeno je da postoji statistički značajna razlika za uzorke od tamne čokolade te kod uzoraka od kapljica za glazuru ( $p < 0,05$ ) što je i vidljivo na slikama 22 i 24. S druge strane, ne postoji statistički značajna razlika za uzorke od obje smjese s dodatkom vlakana ( $p > 0,05$ ) što ukazuje na povećanje stabilnosti smjesa dodatkom vlakana (slike 23 i 25). Vidljivo je i kako postoji statistički značajna razlika u debljini uzoraka od tamne čokolade i od kapljica za glazuru što je direktno povezano s reološkim svojstvima smjesa. Uzrocima od tamne čokolade su zbog veće viskoznosti smjese nanošeni slojevi stabilniji, te je olakšan proces podizanja slojeva prilikom ispisa, dok je kod manje viskoznih smjesa od namjenskih kapljica uočljivije razlivanje svakog idućeg sloja preko onog prethodnog. Promatranjem grafičkog prikaza na slikama 22-25 možemo uočiti manja odstupanja nakon dužeg printanja u krajnjim uzorcima kod smjesa u kojima se nalazi psyllium nego kod smjesa bez njega.

## 6.4. Boja

Određivanje boje provedeno je mjerenjem vrijednosti koordinata svjetlina ( $L^*$ ), spektra od zelene do crvene boje ( $a^*$ ) te spektra od plave do žute boje ( $b^*$ ). Usporedba  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  vrijednosti uzoraka od tamne čokolade i uzoraka od tamne čokolade s dodatkom psyllium-a pokazuje da ne postoji statistički značajna razlika između ta dva uzorka odnosno nema značajne razlike u njihovoj boji ( $p > 0,05$ ). Za razliku od čokoladne, kod uzoraka dobivenih od kapljica za glazuru s i bez dodatka psyllium praha usporedba  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  parametara je pokazala kako postoji statistički značajna razlika za sva 3 navedena parametra ( $p < 0,05$ ). S obzirom na to da su odabrane namjenske kapljice bile žute boje, a prah blijedo-žute došlo je do vidljivih promjena na površini gotovih oblika koje su i statistički potvrđene. Do promjena je moglo doći zbog sastava smjese, s obzirom na to da se pojavljuju u oba slučaja s i bez dodatka praha. Također se utvrđivalo postoji li statistički značajna razlika za svaki parametar zasebno kroz određeni period (vrijednosti su se mjerile nulti, 1., 3., 5., 7. i 15. dan). Za uzorke od tamne čokolade s i bez dodatka praha, unutar 15. dana, parametar  $L^*$  ne pokazuje statistički značajnu razliku. Jednako tako, ni vrijednosti  $a^*$  i  $b^*$  ne pokazuju statistički značajnu razliku unutar 5 mjerenja ( $p > 0,05$ ). Briones i Aguilera (2005) su u svom istraživanju također uspoređivali parametre boje čokolade te su također potvrdili ne dolazi do promjena na čokoladi tijekom 33. dana skladištenja. Kod uzoraka namjenskih kapljica za glazuru s i bez dodatka praha, vrijednosti parametra  $L^*$  pokazuju statistički značajnu razliku u 5 mjerenja (u razmaku od 15 dana). Statistički značajnu razliku u obje smjese pokazuje i vrijednost  $a^*$  ( $p < 0,05$ ), dok kod vrijednosti  $b^*$  ne postoji statistički značajna razlika ( $p > 0,05$ ).

Iz svega navedenog zaključujemo kako su uzorci od tamne čokolade i od tamne čokolade s dodatkom psyllium praha stabilniji jer usporedbom svakog parametra zasebno u periodu od 15 dana nema statistički značajne razlike. Također, usporedbom  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  vrijednosti između te dvije vrste uzoraka ustanovilo se kako dodatak psylliuma ne mijenja boju što uvelike olakšava prihvatljivost proizvoda od strane potrošača.

## 6.5. Ponovljivost printa

Jedan od najvećih izazova pri proizvodnji 3D hrane je postići ujednačenje i stabilne oblike (Lille i sur., 2017). Za kvalitetno isprintane oblike bitna je kompatibilnost podloge i korištene mase, viskoznost mase, temperatura, ali i vrijednost brzine printanja (Liu i sur., 2017). Brzina

printanja daje podatak koliko smjese je potrebno za konstruiranje jednog oblika te koja je preciznost printanja (Mantihal i sur., 2019). Dizajniranjem oblika pomoću G-koda postiže se kontrolirano kretanje ekstrudera te veći stupanj točnosti i ponovljivosti u odnosu na ručne postupke proizvodnje (Satsangi i sur., 2018). U ovom istraživanju vrijednosti odstupanja od idealnog dobivamo usporedbom idealnog oblika (uzorak broj 10 za sve 4 mase) s preostala 4 oblika. Na temelju dobivenih vrijednosti možemo odrediti ponovljivost printanja.

Promatranjem rezultata mjerenja za uzorke od tamne čokolade uočavamo kako je na početku printanja razlivenost isprintane mase najveća, zatim slijedi pad vrijednosti odstupanja koji stagnira te na samom kraju printanja dobivamo oblik koji ima najmanju razlivenost. Za uzorke tamne čokolade s dodanim psyllium-om postoji značajnija razlivenost na početku, čak 14,05% više crnih piksela u odnosu na 10. uzorak. Kako raste broj uzoraka tako se i razlivenost smanjuje. Slična situacija je i za uzorke isprintane od namjenskih kapljica za glazuru. Prvi isprintani uzorak ima 14,32% više crnih piksela od posljednjeg. Kod svakog idućeg uzorka razlika u broju piksela opada. Za uzorke od namjenskih kapljica za glazuru vrijednosti su nešto niže. 1. uzorak odstupa tek 3,46%. Nadalje, kod početnih, razlivenijih, uzoraka izračunata je veća brzina printanja od krajnjih uzoraka. Na temelju toga donosi se zaključak kako se smanjenjem brzine printanja utječe na preciznost printanja.

## 7. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenog istraživanja, čiji je cilj bio odrediti utvrditi fizikalna svojstva pripremljenih smjesa sa i bez dodavanja vlakana, za proces trodimenzionalnog printanja, i dobivenih rezultata, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- dodavanje vlakana psyllium-a utječe se na reološka svojstva korištenih smjesa
- porastom broja replikata tijekom kontinuiranog printanja iz jednog punjenja smjese smanjivala se masa proizvedenih oblika
- uspoređivanjem debljine/visine uzoraka ustanovljeno je kako ne postoji statistički značajna razlika između odabranih uzoraka. Uzorci u koje je dodan psyllium prah pokazuju veću ujednačenost visine, dok kod uzoraka bez psylliuma postoji statistički značajna razlika između tri pozicije mjerenja visine.
- usporedbom promjene parametara boje, najmanje promjene ustanovljene su kod uzoraka od tamne čokolade, dok dodatak psylliuma nije statistički utjecao na promjenu  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  vrijednosti. Kod smjese od namjenskih kapljica za glazuru sa psylliumom postoji statistički značajna razlika u odnosu na smjesu bez psylliuma.
- proces skladištenja nije utjecao na promjenu masa i parametara boje  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  isprintanih oblika
- analizom obrađenih fotografija utvrđeno je kako između obje smjese (od tamne čokolade te od namjenskih kapljica za glazuru) s dodatkom psylliuma i smjesa bez dodanih vlakana ne postoji statistički značajna razlika gotovih oblika
- analizom fotografija uzoraka od namjenskih kapljica sa i bez psyllium-a utvrđeno je kako postoji statistički značajna razlika između te dvije vrste uzoraka.
- ustanovljeno je kako se porastom broja isprintanih uzoraka iz jedne pripremljene mase dobiva savršeniji oblik s manjim odstupanjima i s manjom razlivenosti.

## **8. ZAHVALE**

Prvenstveno se zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Tomislavi Vukušić sa Zavoda za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta koja mi je pomogla svojim savjetima, iskustvom i znanjem te me stručno i strpljivo vodila kroz sve faze izrade ovog rada.

Također se zahvaljujem asistentici dr.sc. Višnji Stulić, na pomoći i savjetima kod izvođenja eksperimentalnog dijela rada.

## 9. LITERATURA

- Afoakwa, E. O. (2011), *Chocolate science and technology*, 2. izd., A John Wiley & Sons, Ltd., Publication, New York.
- Anderson, J. W., Allgood, L. D., Lawrence, A., Altringer, L. A., Jerdack, G. R., Hengehold, D. A., Morel, J. G. (2000), Cholesterol-lowering effects of psyllium intake adjunctive to diet therapy in men and women with hypercholesterolemia:meta-analysis of controlled trials, *American Journal of Clinical Nutrition*, **71(2)**, 472-479.
- Anonymous 1 (godina) <<https://all3dp.com/1/types-of-3d-printers-3d-printing-technology/>>\_Pristupljeno 20 travnja 2019.
- Anonymous 2, Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske, Rezultati ankete o potrošnji kućanstva, >[https://www.dzs.hr/Hrv\\_Eng/publication/2011/SI-1456.pdf](https://www.dzs.hr/Hrv_Eng/publication/2011/SI-1456.pdf)> Pristupljeno 20 travnja 2019.
- Anonymous 3, Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske, Statističke informacije 2016, <[https://www.dzs.hr/Hrv\\_Eng/StatInfo/pdf/StatInfo2016.pdf](https://www.dzs.hr/Hrv_Eng/StatInfo/pdf/StatInfo2016.pdf)> Pristupljeno 20 travnja 2019.
- Anonymous 4 (2019), Bakeria, Cake Melts Yellow, <<https://bakera.ch/cake-melts-yellow-250g-p-1545.html>>. Pristupljeno 11 travnja 2019.
- Anonymous 5, Kemijska struktura psyllium praha <[https://www.researchgate.net/publication/322740386\\_Psyllium\\_Mucilage\\_and\\_Its\\_Use\\_in\\_Pharmaceutical\\_Field\\_An\\_Overview/figures?lo=1&utm\\_source=google&utm\\_medium=organic](https://www.researchgate.net/publication/322740386_Psyllium_Mucilage_and_Its_Use_in_Pharmaceutical_Field_An_Overview/figures?lo=1&utm_source=google&utm_medium=organic)> Pristupljeno 11 travnja 2019.
- Anonymous 6, Ariba tamna čokolada <<http://www.eurofoodtradata.com/ciocolato-dischi/>> Pristupljeno 24 travnja 2019.
- Anonymous 7, Nutritivna vrijednost Ariba tamne čokolade, <<https://topingrediente.com/en/product/1398/ariba-dark-chocolate-discs-72-cocoa-butter.html>> Pristupljeno 24 travnja 2019.
- Anonymous 8, Nutritivna vrijednost psyllium praha <<https://bioterra.hr/shop/cijena/psyllium-prah-250g-nutrigold>> Pristupljeno 22 travnja 2019.
- Anonymous 9, 3D printer hrane Createbot <<https://www.3dprintersonlinestore.com/createbot-3d-food-printer>> Pristupljeno 11 travnja 2019>.

- Anonymous 10, Rotacijski reometar „Reometric Scientific RM – 180“ <<https://anacapaequipment.com/products/mettler-toledo-rheometric-scientific-rm180-rheometer-rheomat-maple-3242>> Pristupljeno 11 travnja 2019.
- Anonymous 11, Helios Preisser, mikrometar s digitalnim zaslonom <<https://www.amazon.co.uk/Outside-Digital-Micrometer-Preisser-1865513/dp/B00EWMPE3U>> Pristupljeno 11 travnja 2019.
- Anonymous 12, Prikaz CIEL\*a\*b\* prostora boja <[https://www.researchgate.net/publication/282640448\\_Characterizing\\_films\\_of\\_polyethylene\\_blends\\_An\\_application\\_of\\_colorimetric\\_parameters\\_measurements/figures](https://www.researchgate.net/publication/282640448_Characterizing_films_of_polyethylene_blends_An_application_of_colorimetric_parameters_measurements/figures)> Pristupljeno 11 travnja 2019.
- Anonymous 13, Konica Minolta CM-700d <<https://sensing.konicaminolta.us/products/cm-700d-spectrophotometer/>> Pristupljeno 11 travnja 2019.
- Banjeglav, B. (2012), *Reološka i antioksidacijska svojstva čokoladnih likera nakon jednomjesečnog odležavanja*, Diplomski rad, Zagreb, Sveučilište u Zagrebu.
- Beckett, S. T. (2008), *Science of chocolate*, 2. izd., The Royal Society of Chemistry, London.
- Belščak-Cvitanović, A., Komes, D., Božanić, R. (2009), Mlijeko u prahu kao sirovina za proizvodnju mliječne čokolade, *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam*, **4 (3-4)**, 109-115.
- Billiaderis, C. G. (2008), Funkcionalna hrana: trendovi, izgledi i izazovi za industriju hrane, *Časopis za procesnu tehniku i energetiku u poljoprivredi*, **12 (3)**, 97-100.
- Bricknell J., Hartel R.W. (1998): Relation of fat bloom in chocolate to polymorphic transition of cocoa butter, *Journal of American Oil and Chemists Society*, **75**, 1609–1616.
- Briones, V., Aguilera, J. M. (2005), Image analysis of changes in surface color of chocolate, *Food Research International*, **38**, 87–94.
- Broeke, J., Pérez, J. M. M., Pascau, J. (2015), *Image processing with ImageJ*, Packt Publishing Ltd.
- Cohen, D. L., Lipton, J. I., Cutler, M., Coulter, D., Vesco, A., & Lipson, H. (2009), Hydrocolloid printing: a novel platform for customized food production, the Proceedings of solid freeform fabrication symposium, *Solid freeform fabrication proceedings*, 807-818.



- Čalić, S., Friganocić, E., Maleš, V., Mustapić, A. (2011), Funkcionalna hrana i potrošači, *Praktični menadžment : stručni časopis za teoriju i praksu menadžmenta*, **2 (1)**, 51-57.
- Ding, E.L., Hutfless, S.M., Ding, X., Girotra, S. (2006) Chocolate and prevention of cardiovascular disease: a systematic review, *Nutrition & Metabolism*, **3**, 2.
- Donadini, G., Fumi, M. D. (2014), An investigation on the appropriateness of chocolate to match tea and coffee, *Food Research International*, **63 (C)**, 464-476.
- Drmić, H. (2012), Utjecaj tromjesečnog odležavanja na polifenolni sastav i reološka svojstva čokoladnih likera, Diplomski rad, Zagreb, Sveučilište u Zagrebu.
- Godec, D., Šercer, M. (2015), Aditivna proizvodnja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb.
- Godoi, F. C., Prakash, S., Bhandari, B. R. (2016), 3d printing technologies applied for food design: Status and prospects. *Journal of Food Engineering*, **179**, 44-54.
- Gökmen V., Sügüt I. (2007) Computer-vision Based Analysis of Colour as a Tool for Food Process Control, *Focus on food engineering research and development*, Nova Publishers, New York, 17-27.
- Goldberg, I. (2012), Functional foods: designer foods, pharmafoods, nutraceuticals, Springer Science & Business Media, Berlin.
- Goldoni, L., (2004.) Tehnologija konditorskih proizvoda, 1.dio-Kakao proizvodi i proizvodi slični čokoladi, Kugler, Zagreb.
- Gu, D. D., Meiners, W., Wissenbach, K., Poprawe, R. (2012), Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms, *International Materials Reviews*, **57**, 133-164.
- 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 Physical Prototyping*, **5(2)**, 57-64.
- Hartel R.W. (1996): Application of milk fat fractions in confectionery, *Journal of American Oil and Chemists Society*, **73**, 945–953.
- Hsien-Che, L. (2005), *Introduction to Color Imaging Science*, Cambridge University Press, New York.
- Huang, C. Y. (2018), Extrusion-based 3D Printing and Characterization of Edible Materials, University of Waterloo, Waterloo.
- Jalil, M. M. A., Ismail, A., (2008) Polyphenols in cocoa and cocoa products: Is there a link between antioxidant properties and health, *Molecules*, **13**, 2190-2219.

- Jie, Z., Ruirui, Z., Buyuan, H., Sufang, B. (2007), Fractal Image Processing and Analysis by Programming in MATLAB, Proceedings of the 8th WSEAS Int. Conference on Mathematics and Computers in Biology and Chemistry, Vancouver, Canada, 61–65.
- Jovičić, D. (2016), Utjecaj procesnih parametara i sastojaka na reološka svojstva emulzije ulja i vode, Specijalistički rad, Osijek, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera.
- Kennedy, J. F., Sandhu, J. S., Southgate, D. A. T. (1979), Structural data for the carbohydrate of ispaghula husk ex *Plantago ovata* Forsk, *Carbohydrate Research*, **75**, 265-274.
- Klahorst, S.J. (2002) *Beverage Viscosity*, Weeks Publishing Co., Northbrook, 27-41.
- Kralik, G., Grčević, M., Gajčević-Kralik, Z. (2010), Animalni proizvodi kao funkcionalna hrana, *Krmiva : Časopis o hranidbi životinja, proizvodnji i tehnologiji krme*, **52 (1)**, 3-13.
- Lanaro, M., Forrestal, D. P., Scheurer, S., Slinger, D. J., Liao, S., Powell, S. K., & Woodruff, M. A. (2017), 3D printing complex chocolate objects: Platform design, optimization and evaluation, *Journal of Food Engineering*, **215**, 13-22.
- Lelas, V. (2006), Prehrambeno-tehnološko inženjerstvo, Golden marketing - Tehnička knjiga, Zagreb.
- Liang, B., Hartel, R.W. (2004) Effects of Milk Powders in Milk Chocolate. *J. Dairy Sci.* 87, 20–31.
- Lille, M., Nurmela, A., Nordlund, E., Metsä-Korelainen, Sozer, N. (2018), Applicability of protein and fiber-rich food materials in extrusion-based 3D printing, *Journal of Food Engineering*, **220**, 20-27.
- Lipton, J., Arnold, D., Nigl, F., Lopez, N., Cohen, D., Norén, N., Lipson, H. (2010), Multi-material food printing with complex internal structure suitable for conventional post-processing, *Solid freeform fabrication symposium*, 809-815.
- Liu, Z., Zhang, M., Bhandari, B., Yang, C. (2018), Impact of rheological properties of mashed potatoes on 3D printing, *Journal of Food Engineering*, **220**, 76-82.
- Liu, Z., Zhang, M., Bhandari, B., Wang, Y. (2017), 3D printing: Printing precision and application in food sector, *Trends in Food Science & Technology*, **69 (A)**, 83-94.
- Lovrić, T. (2003) Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva, Hinus, Zagreb.

- Lupton, D., Turner, B. (2016), 'Both Fascinating and Disturbing': Consumer Responses to 3D Food Printing and Implications for Food Activism, Faculty of Arts & Design, University of Canberra.
- M. K. Dhar, M. K., Kaul, Sareen, S. S., Koul, A. K. (2005), Plantago ovata: genetic diversity, cultivation, utilization and chemistry, *Plant Genetic Resources*, **3(02)**, 252 – 263.
- Mantihal, S., Prakash, S., Godoi, F. C., Bhandari, B. (2017), Optimization of chocolate 3D printing by correlating thermal and flow properties with 3D structure modeling, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, **44 (C)**, 21-29.
- Mantihal, S., Prakash, S., Godoi, F. G., Bhandari, B., (2019), Effect of additives on thermal, rheological and tribological properties of 3D printed dark chocolate, *Food Research International*, **119**, 161-169.
- Masood, R., Miraftab, M. (2010), Psyllium: Current and Future Applications, *Medical and Healthcare Textiles*, 244-253.
- Mihoci, M. (2015), Spektrofotometrijsko određivanje boje, *Kemija u industriji*, **11-12**, 681–694.
- Niki, E. (2010), Assessment of Antioxidant Capacity in vitro and in vivo, *Free Radical Biology & Medicine*, **49**, 503-515.
- Noort, M. W. J., Diaz, J. V., Van, B. K. J. C., Renzetti, S., Henket, J., Hoppenbrouwers, M. B. (2016), Method for the production of edible objects using sls and food products, Google Patents.
- Othman, A., Jalil, M. M. A., Weng, K. K., Ismail, A., Ghani, A. N., Adenan, I. (2010), Epicatechin content and antioxidant capacity of cocoa beans from four different countries, *African Journal of Biotechnology*, **9**, 1051-1059.
- Pal, S., Radavelli-Bagatini, S., Ho, S., McKay, J.-L., Jane, M. (2014), Using Psyllium to Prevent and Treat Obesity Comorbidities, *Nutrition in the Prevention and Treatment of Abdominal Obesity*, 505-513.
- Pallottino, F., Hakola, L., Costa, C., Antonucci, F., Figorilli, S., Seisto, A., Menesatti, P. (2016), Printing on Food or Food Printing: a Review, *Food and Bioprocess Technology*, **9**, 725-733.
- Pokorny, J., Yanishlieva, N., Gordon, M. (2001) Antioxidants in food, 1. izd., Woodhead Publishing, New York.

- Pravilnik o hrani obogaćenoj nutrijentima (dodavanje vitamina, minerala i drugih tvari hrani) (2011) *Narodne novine* 112, Zagreb.
- Pravilnik o kakau i čokoladnim proizvodima (2005) *Narodne novine* 73, Zagreb.
- Rao, M. A. (2014), *Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods: Principles and Applications*, 3. izdanje, New York: Springer US.
- Režek Jambrak, A., Vukušić, T. (2017), *Fizikalna svojstva složenih sustava – priručnik za studente*, Sveučilišta u Zagrebu.
- Sachs, E.M., Haggerty, J.S., Cima, M.J., Williams, P.A. (1994), Three-dimensional printing techniques, Google patents.
- Satsangi, R., Singh, H., Satsangee, G. R., Agrawal, S., Sharma, S., Gautam, G. (2018), The concept of Viscous Material (Chocolate) 3D Printer/ Food 3D Printer, **5**, 2144-2148.
- Scalbert, A., Williamson, G. (2000), Dietary intake and bioavailability of polyphenols, *The Journal of Nutrition*, **130**, 2073S-2085S.
- Scheid, L., Reusch, A., Stehle, P., Ellinger, S. (2010), Antioxidant effects of cocoa and cocoa products *ex vivo* and *in vivo*: is there evidence from controlled intervention studies?, *Current Opinion in Clinical Nutrition & Metabolic Care*, **13**, 737-742.
- Schroeter, H., Heiss, C., Balzer, J., Kleinbongard, P., Keen, C.L., Hollenberg, N.K., Sies, H., Kwik-Urbe, K., Schmitz, H.H., Kelm, M. (2006) Epicatechin mediates beneficial effects of flavonol- rich cocoa on vascular function in humans, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **103**, 1024-1029.
- Shirazi, S. F. S., Gharekhani, S., Mehrali, M., Yarmand, H., Metselaar, H. S. C., Adib Kadri, N., Osman, N. A. A. (2015), A review on powder-based additive manufacturing for tissue engineering: selective laser sintering and inkjet 3D printing, *Science and Technology of Advanced Materials*, **16**, 033502.
- Sun, J., Peng, Z., Zhou, W., Fuh, J. Y. H., Soon Hong, G., Chiu, A. (2015), A Review on 3D Printing for Customized Food Fabrication, *Procedia Manufacturing*, **1**, 308–319.
- Sun, K., Wei, T.S., Ahn, B. Y., Seo, J. Y., Dillon, S. J., Lewis, J. A. (2013), 3D printing of interdigitated Li-ion microbattery architectures, *Advanced Materials*, **25**, 4539-43.
- Torić, M. (2007), *Reološka svojstva suspenzija tribomehanički tretiranih i netretiranih proteina sirutke sa dodatkom škroba pri pH= 5*, Diplomski rad, Zagreb, Sveučilište u Zagrebu.

- Tran, J. L. (2019), Safety and Labelling of 3D Printed Food, *Fundamentals of 3D Food Printing and Applications*, 355-371.
- United States Department of Agriculture – USDA, Nutrient data for 19120, Candies, milk chocolate. <<https://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/show/19120?format=Full>>.
- United States Department of Agriculture – USDA, Nutrient data for 19904, Chocolate, dark, 70-85% cacao solids. <<https://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/show/19904?n1=%7BQv%3D1%7D&fgcd=&max=&facet=&count=&max=&sort=&qlookup=&offset=&format=Full&new=&measureby=&Qv=1&ds=&qt=&qp=&qa=&qn=&q=&ing=>>>.
- Verbeke, W. (2005), Consumer acceptance of functional foods: socio-demographic, cognitive and attitudinal determinants, *Food Quality and Preference*, **16**, 45–57.
- Von Hasseln, K. W., Von Hasseln, E. M., Williams, D. X. (2014), Apparatus And Method For Producing A Three-Dimensional Food Product, *Google Patents*.
- Wei, Z., Wang, H., Chen, X., Wang, B., Rong, Z., Wang, B., Chen, H. (2009), Time- and dose-dependent effect of psyllium on serum lipids in mild-to-moderate hypercholesterolemia: a meta-analysis of controlled clinical trials, *European Journal of Clinical Nutrition*, **63**, 821–827.
- Willcocks, N. A., Shastri, A., Collins, T. M., Camporini, A. V., Suttle, J. M. (2011), High resolution ink-jet printing on edibles and products made, *Google Patents*.
- Wohlers, T., Gornet, T. (2014), History of additive manufacturing, *Wohlers Report*.
- Yang, F., Zhang, M., Bhandari, B. (2015), Recent Development in 3D Food Printing, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **57**, 3145-3153.
- Yu, L., DeVay, G. E., Creek, B., Lai, G. H., Simmons, C. T., Neisen, S. R. (2001), Enzymatic modification of psyllium, US Patent, 6,248,373.

# Primjena aditivne tehnologije u pripremi funkcionalnih konditorskih proizvoda

Ana Pavičić

## SAŽETAK

Konditorski proizvodi s dodatkom funkcionalnih sastojaka sve se češće pojavljuju na tržištu kako bi se potaknulo potrošače na konzumaciju funkcionalnih proizvoda. Primjenom aditivne tehnologije proizvodi se hrana po željama i potrebama pojedinca. Stoga je cilj ovog rada bio pripremiti i karakterizirati funkcionalne konditorske smjese za proces proizvodnje primjenom aditivne tehnologije odnosno 3D printanja gotovih željenih oblika. Dodavanjem psyllium praha u smjesu od tamne čokolade te u smjesu od namjenskih kapljica za glazuru dobivene su smjese obogaćene vlaknima koji pozitivno utječu na probavni sustav. Ovo istraživanje je pokazalo kako dodatak vlakana utječe na povećanje viskoznosti, te to također pomaže u procesu ekstruzije jer je smanjeno klizanje materijala kroz mlaznicu. Određivanjem parametara kao što su masa, debljina i boja željelo se ustanoviti postoji li razlika između uzoraka s i bez dodanog psyllium praha. Istraživanje je pokazalo kako uzorci sa psylliumom imaju ujednačeniju visinu isprintanih uzoraka. Usporedbom smjesa od tamne čokolade i smjesa od namjenskih kapljica za glazuru utvrđeno je kako čokoladne smjese pokazuju veću stabilnost te nema statistički značajnih razlika u masi i boji uzoraka sa i bez psyllium-a. Promatranjem parametara boje ( $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$ ) ustanovljeno je kako psyllium ne mijenja boju smjesi od tamne čokolade, ali statistički značajno utječe na boju smjesa od kapljica za glazuru. Ponovljivost printanja analizirana je obradom fotografija te je ustanovljeno kako je razlivenost početnih uzoraka puno veća od uzoraka na kraju. Analiza određivanja mase uzoraka također je pokazala kako postoji statistički značajna razlika početnih i završnih uzoraka. Za početne uzorke je određena veća brzina printanja od zadnjih što znači da se smanjenjem brzine printanja dobivaju precizniji oblici s manjom razlivenošću. Pripremljene funkcionalne smjese pokazale su se primjenjivima za odabrani aditivni postupak ekstruzije u proizvodnji željenih 3D oblika.

Ključne riječi: aditivne tehnologije, 3D printanje, funkcionalna hrana, psyllium, konditorski proizvodi

# **Application of additive technology in preparation of functional confectionery products**

**Ana Pavičić**

## **SUMMARY**

Confectionery products with added functional ingredients are becoming increasingly popular on the market reinforcing consumers to consume functional products. By using additive technology, food is produced according to the wishes and needs of the individual. Therefore, the aim of this study was to prepare and characterize functional confectionery mixtures for the production of the desired shapes by using additive technology. By adding psyllium powder to a dark chocolate mixture and in the mixture of cake melts, the mixtures are enriched with fibers that have a beneficial effect on the digestive system. This research has shown that fiber addition led to an increase of mixtures viscosity. Fiber addition had also improved process of extrusion because it reduced mixture dripping through the nozzle. Determination of parameters such as weight, height and color helped in underlining of differences between samples with and without added psyllium powder. Research has shown that printed samples produced of mixtures with psyllium had equal height. Comparison of dark chocolate mixtures and mixtures of cake melts showed that chocolate compositions has greater stability and that there was no significant difference in the weight and color of samples with and without psyllium. Mixtures of cake melts had lower viscosity, which resulted in noticeable differences between the printed samples. Observing of color parameters ( $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$ ), has shown that psyllium does not change the color of the mixture of dark chocolate, but significantly affects the color of the mixture of cake melts. The repeatability of defined printing shape was analyzed by image processing of printed samples. It was found how shape of initially printed samples deviates from the samples at the end of printing fills. The weight analysis has confirmed that there was a significant difference between initial and final samples. Initial samples have higher printing rate than the final, meaning lowering printing rate lead to more precise shape of printed samples. Functional confectionery mixtures proved applicability for selected additive extrusion process in the production of desired 3D forms.

Key words: additive manufacturing, 3D printing, functional food, psyllium, confectionery products