

# Svojstva i primjene cinkovog oksida

---

**Pavić, Petra**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2023**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Science / Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:166:686352>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-05**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Science](#)



Sveučilište u Splitu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Odjel za kemiju

Petra Pavić  
SVOJSTVA I PRIMJENA CINKOVOG OKSIDA  
Završni rad

Split, 2023.

Sveučilište u Splitu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Odjel za kemiju

Petra Pavić  
SVOJSTVA I PRIMJENA CINKOVOG OKSIDA  
Završni rad

Split, 2023.

Ovaj rad, izrađen u Splitu, pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Ivice Ljubenkova, predan je na ocjenu Odjelu za kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Splitu radi stjecanja zvanja prvostupnica biologije i kemije.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Splitu

Završni rad

Prirodoslovno-matematički fakultet

Odjel za kemiju

Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Hrvatska

### SVOJSTVA I PRIMJENA CINKOVOG OKSIDA

Cinkov oksid, prah bijele boje, anorganski je spoj kemijske formule ZnO. U prirodi se nalazi kao mineral cinkit, ali većinom se proizvodi sintetski. Njegova posebnost je širok raspon različitih kristalnih struktura pa tako postoje oblici žice, cvijeta, štapića, pahuljice. Također ima kristalnu strukturu wurtzita koja je jako stabilna. Veliki toplinski kapacitet, toplinska vodljivost, nisko toplinsko širenje, visoka pokretljivost elektrona, antibakterijska svojstva te upijanje UV zračenja samo su neki od svojstava koja potiču veliko zanimanje za cinkov oksid. Primjenjuje se u raznim i vrlo različitim područjima kao što su farmaceutska industrija, poljoprivreda, industrija gume, terapijske metode itd.

**Ključne riječi:** cinkov oksid, nanočestice, svojstva, sinteza, primjena

Rad je pohranjen u knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Splitu

**Rad sadrži:** 20 stranica, 4 grafičkih prikaza i 54 literaturnih navoda. Izvornik je na hrvatskom jeziku.

**Mentor:** dr. sc. Ivica Ljubenković, izvanredni profesor

**Ocjenjivači:** dr. sc. Ivica Ljubenković, izvanredni profesor

dr. sc. Ivana Mitar, docent

mag. educ. biol. et chem. Martina Gudelj, asistent

Rad prihvaćen: 22.9.2023.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Split

Bachelor thesis

Faculty of Science

Department of Chemistry

Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Hrvatska

### PROPERTIES AND APPLICATION OF ZINC OXIDE

Zinc oxide, a white powder, is an inorganic compound with the chemical formula ZnO. It is found in nature as the mineral zincite, but it is mostly produced synthetically. Its specialty is a wide range of different crystal structures, so there are wire, flower, stick, and flake shapes. It also has a wurtzite crystal structure that is very stable. High heat capacity, thermal conductivity, low thermal expansion, high electron mobility, antibacterial properties and absorption of UV radiation are just some of the properties that stimulate great interest in zinc oxide. It is applied in various and very different fields such as the pharmaceutical industry, agriculture, tire industry, therapeutic methods, etc.

**Keywords:** zinc oxide, nanoparticles, properties, synthesis, application

Thesis deposited in the library of Faculty of Science, University of Split

**Thesis consists of:** 20 pages, 4 figures and 54 references, original in: Croatian

**Mentor:** dr. sc. Ivica Ljubenković, assoc. prof.

**Reviewers:** dr. sc. Ivica Ljubenković, assoc. prof.

dr. sc. Ivana Mitar, assist. prof.

mag. educ. biol. et chem. Martina Gudelj, assistant

Thesis accepted: 22.9.2023.

# Sadržaj

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | UVOD.....                                 | 1  |
| 2     | RAZRADA TEME.....                         | 2  |
| 2.1   | Povijest cinkova oksida.....              | 2  |
| 2.2   | Svojstva cinkova oksida.....              | 3  |
| 2.2.1 | Oblici čestica ZnO.....                   | 3  |
| 2.2.2 | Kristalna struktura.....                  | 4  |
| 2.2.3 | Električna svojstva.....                  | 5  |
| 2.2.4 | Magnetska svojstva.....                   | 6  |
| 2.2.5 | Kemijska svojstva.....                    | 6  |
| 2.3   | Metode sinteze.....                       | 7  |
| 2.3.1 | Kontrolirano taloženje.....               | 7  |
| 2.3.2 | Sol-gel metoda.....                       | 7  |
| 2.3.3 | Solvotermička i hidrotermička metoda..... | 8  |
| 2.3.4 | Emulzijsko/mikroemulzijska metoda.....    | 8  |
| 2.3.5 | Zelena metoda.....                        | 9  |
| 2.4   | Primjena.....                             | 9  |
| 2.4.1 | Farmaceutska i kozmetička industrija..... | 10 |
| 2.4.2 | Tekstilna industrija.....                 | 11 |
| 2.4.3 | Poljoprivreda.....                        | 12 |
| 2.4.4 | Medicina i farmacija.....                 | 13 |
| 2.5   | Sigurnost.....                            | 14 |
| 3     | Zaključak.....                            | 16 |
| 4     | Literatura.....                           | 17 |

# 1 UVOD

Cinkov oksid je anorganski spoj formule ZnO, a najčešće se javlja kao bijeli prah. U prirodi ga nalazimo u obliku minerala cinkita no ipak većinom se proizvodi sintetski. U ovom završnom radu razraditi će se tema povijesti primjene cinkova oksida od Egipćana u obliku kohla, mjedi u Kini, lijeka u Indiji, bijelog pigmenta te do početka istraživanja njegovih svojstava. Proći će se kroz njegova bitna svojstva kao što su kristalna struktura koja, zbog svoje stabilnosti, utječe na ostala svojstva cinkovog oksida, električna svojstva, koja se posebno ističu velikim energetske jazom između vodljive i valentne vrpce te magnetska i na kraju kemijska svojstva. Od mnogobrojnih metoda sinteze kratko će se opisati metalurški procesi dok će se rad više posvetiti kemijskim metodama sinteze: kontrolirano taloženje, sol-gel metoda, solvotermalna i hidrotermalna metoda, zatim metoda koja koristi emulzijsko ili mikroemulzijsko okruženje te zelena metoda, danas najkorištenija. Rad će obraditi i najznačajnije primjene, koje su moguće radi razolikih svojstava cinkovog oksida, primjerice u proizvodnji guma, keramike, pigmentata, otpornika, biosenzora i dr. Također, farmaceutska industrija koristi cinkove okside u lijekovima, kozmetička industrija u tekućim puderima te poljoprivreda u proizvodnji gnojiva i insekticida. Na samom kraju rada obrađena je sigurnost primjene cinkovog oksida.



## 2 RAZRADA TEME

### 2.1 Povijest cinkova oksida

Cink se počeo koristiti još u prvoj polovici drugog tisućljeća prije Krista u Kini, u obliku mjedi, legure bakra i cinka. [1] U postupku proizvodnje mjedi, na stijenkama peći nastajao je cinkov oksid (ZnO) koji bi se sakupljao i prilagođavao za korištenje u obliku ljekovite masti. [2] Razlog zašto su ljudi počeli koristiti čisti cink, kasnije nego bakar i željezo, je njegovo vrelište koje iznosi  $906^{\circ}\text{C}$  te bi isparavao taljenjem u otvorenoj posudi. Njegova ekstrakcija iz ruda je započela korištenjem zatvorenih ekstrakcijskih posuda koje su prvotno bile korištene za ekstrakciju likera. Ova tehnika ekstrakcije cinka u kojoj se kalamín, mineral koji sadrži cink, zagrijava u zatvorenoj glinenoj posudi te njegov plin odvodi u komoru gdje se hladi, započela je još u srednjem vijeku u Indiji i Kini. [3]

Prvo korištenje cinkova oksida spominje se u papirusu Ebers (1550. god. Pr. Kr.) iz antičkog Egipta. U papirusu je zapisano kako se kohl kod Egipćana koristio kao lijek protiv konjunktivitisa, katarakta, trahoma i trihijaze koji su bili česti problemi zbog pijeska i soli u okruženju tadašnjih ljudi. (Slika 1.) Spomenuti kohl je bio dio drevne kozmetike za oči koja se radila mljevenjem stibnita ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), a koristila se za potamljivanje kapaka ili kao maskara na očima. U sebi je sadržavao cinkov oksid čija je uloga bila jačanje imunološkog odgovora na sunce, vjetar i insekte. [4] Također, danas je dokazano da dijelom sprječava makularnu degeneraciju, očnu bolest povezanu sa starenjem. [5] Osim u Egiptu korišten je i u antičkoj Indiji kao lijek „pushpanjan“ te se spominje u djelu Charata Samhita, a služio je liječenju očiju i otvorenih rana.



Slika 1. Prikaz Egipćanke s kohlom oko očiju

[Egipatska kozmetika](#) (Pristupljeno: 22.7.2023.)

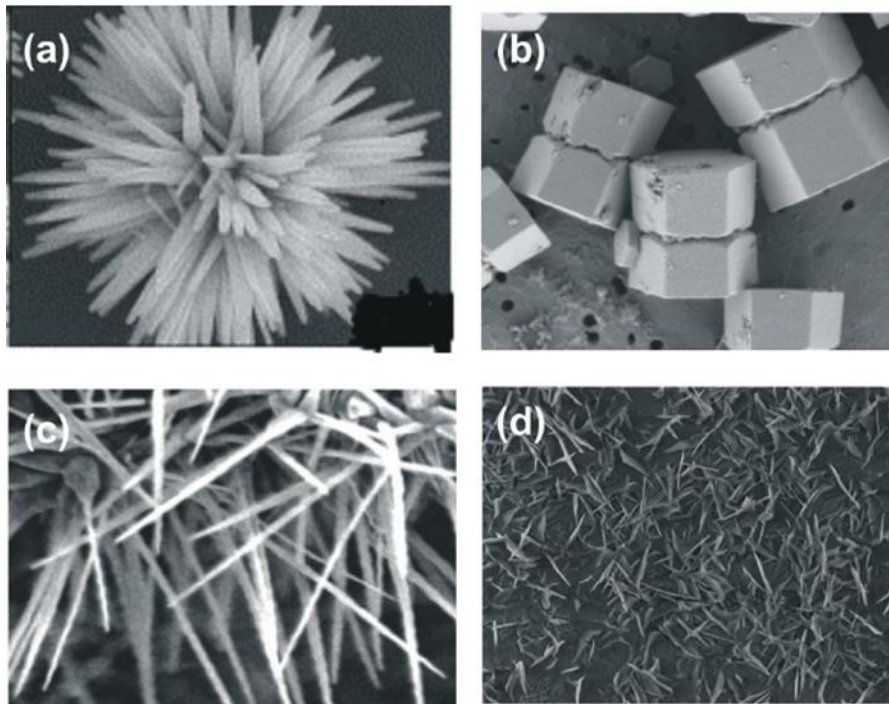
Guyton de Morveau iz L'Académie de Dijon je 1782. godine predložio cinkov oksid kao bijeli pigment odnosno kao zamjenu za olovno bijelo. Boja je ušla u primjenu zbog svojih prednosti koje su sporo sušenje i dobro miješanje s drugim bojama, ali se ubrzo uočila i negativna strana cink bijele boje, a to je pucanje slika koje su je sadržavale čistu, ne pomiješanu s nekom drugom bojom. [6] Oenslager je 1906. godine otkrio prvi organski akcelerator za vulkanizaciju gume te je cinkovo bjelilo imalo ulogu aktivatora u ovim materijalima jer je značajno skratio vrijeme procesa vulkanizacije. [7] [8] Do 1912. godine, ZnO je bio korišten za jačanje gume no zamijenjen je čađom. [9] Kako su se s vremenom ljudi upoznavali sa njegovim mnogim svojstvima počeo se koristiti u raznim područjima pa se tako danas koristi kao punilo, bijeli pigment, katalizator, sastavni dio keramike, stakla i gume, inhibitor korozije, prisutan je u gnojivima, hrani za životinje, vitaminima, kozmetičkim i medicinskim proizvodima, dječjem puderu, šamponima itd. [10]

## **2.2 Svojstva cinkova oksida**

Cinkov oksid se u prirodi nalazi kao rijedak mineral cinkit koji obično sadrži mangan i druge nečistoće koje mu daju žutu do crvenu nijansu, ali kada je čist izgleda kao bijeli prah. [11] Njegovo talište iznosi 1974 °C dok mu je vrelište 2360 °C. Gustoća cinkova oksida iznosi 5,6 g/cm<sup>3</sup> te nije topljiv u vodi, a toplinska vodljivost 0,6 W/(cmK). Na Mohsovoj ljestvici cinkov oksid ima tvrdoću od 4,5. [12] Također, ima i veliki toplinski kapacitet, toplinsku vodljivost i visoku temperaturu taljenja te nisko toplinsko širenje i upravo te karakteristike čine ZnO dobrom sirovinom za proizvodnju keramike. [13] Nadalje, uz navedena fizikalna svojstva, značajna je kristalna struktura cinkova oksida te električna, kemijska i magnetska svojstva.

### **2.2.1 Oblici čestica ZnO**

Cinkov oksid može kristalizirati u 1D, 2D i 3D strukturama. Jednodimenzionalne strukture su dominantna skupina, a uključuju vrpce, pojaseve, češljeve, igle, šipke i prstenove. [14] Nano listići i nano ploče su dvodimenzionalne (2D) strukture dok primjeri 3D struktura uključuju formacije nalik na ježince, strukture poput snježne pahulje, maslačka, cvijeta itd. Od svih poznatih materijala, ZnO nudi jedan od najširih raspona različitih konfiguracija čestica, a neke od njih su prikazane na slici 2. [15]

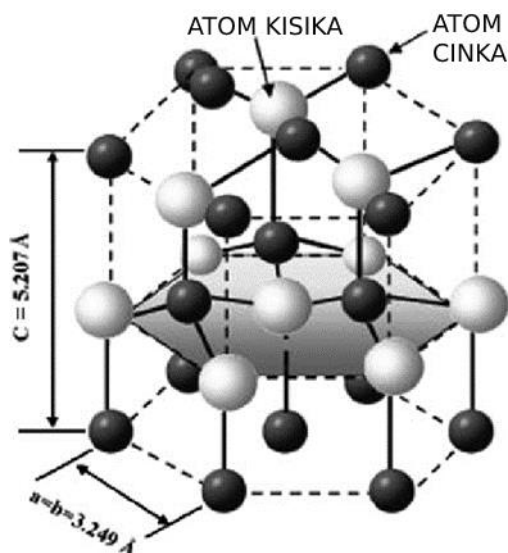


Slika 2. Primjeri strukture ZnO: a) cvijet, b) štapići c) i d) žica

[Strukture cinkovog oksida](#) (Pristupljeno: 27.7.2023.)

### 2.2.2 Kristalna struktura

Cinkov oksid zbog svog polimorfizma može kristalizirati u više kristalnih struktura, a to se događa zbog različitih uvjeta rasta i temperatura tijekom sinteze. Dva glavna kristalna oblika cinkovog oksida su heksagonalni wurtzit i kubična cinkblenda. U ambijentalnim okolnostima wurtzitna struktura je najzastupljenija i najstabilnija. ZnO pri tlaku i temperaturi okoline kristalizira u strukturi wurtzita kao što je prikazano na slici 3. Ova šesterokutna rešetka pripada prostornoj skupini  $P6_3mc$  što znači da pripada heksagonalnom kristalnom sustavu, ima 6 osi rotacije te centar inverzije što znači da se svi atomi u kristalnoj strukturi nalaze u parovima s odgovarajućim atomima koji se nalaze na istoj udaljenosti od centra inverzije, ali na suprotnoj strani centra inverzije. Kristalna rešetka ima dvije međusobno povezane podrešetke  $Zn^{2+}$  i  $O^{2-}$  tako da je svaki Zn ion okružen tetraedrima  $O^{2-}$  iona i obrnuto. Kao rezultat te tetraedarske koordinacije, heksagonalna os pokazuje osnu simetriju koja ima snažan utjecaj na svojstva cinkovog oksida. [16]



Slika 3. Kristalna struktura nanočestica ZnO

[Wurtzitna struktura](#) (Pristupljeno: 5.8.2023.)

### 2.2.3 Električna svojstva

Visoka pokretljivost elektrona, snažna luminiscencija na sobnoj temperaturi te velik energetski jaz odnosno energija potrebna za pobuđivanje elektrona do stanja u kojem može sudjelovati u vodljivosti, neke su od prednosti cinkovog oksida. Pri sobnoj temperaturi, energetski jaz koji predstavlja razliku između energetskih razina, je relativno velik i iznosi 3,3 eV. Prednosti povezane s velikim energetskim jazom su viši probojni naponi koji se odnose na veću izdržljivost materijala na velike napone, zatim zadržavanje svoje strukture i svojstava pri jakim električnim poljima te rad na visokim temperaturama i visokoj snazi odnosno pri ekstremnim uvjetima kao što je svemirska oprema. Navedena svojstva čine ZnO povoljnim za niz primjena uključujući prozirne elektrode u zaslonima s tekućim kristalima (LCD, engl. *Liquid Crystal Display*), prozore s visokom energetsom efikasnošću ili prozore koji štede energiju upijanjem sunčeve svjetlosti, elektroniku poput tankoslojnih tranzistora koji su ključni za razne elektroničke uređaje te diode koje emitiraju svjetlost (LED, engl. *Light Emitting Diode*). [17]

Optička svojstva su povezana s električnim pa tako ZnO ima dobru optičku prozirnost. Prozirni vodljivi oksidi na bazi ZnO su jedan od materijala koji najviše obećava za buduću generaciju UV optoelektroničkih uređaja kao i optičkih ili zaslonskih tehnologija, a neki od njih su UV (eng. Ultraviolet, ultraljubičasto) svjetiljke za fototerapiju, UV detektori, UV-C sterilizatori, UV filteri za optičke i zaslonske uređaje te UV printeri. [18] Kod cinkovog oksida istovremena prisutnost visoke optičke propusnosti u vidljivom području i niskog otpora struji, čini ga

važnim materijalom za izradu toplinskih zrcala koja se koriste u plinskim pećima, vodljivih premaza u staklima zrakoplova za sprječavanje površinskog zaleđivanja i tankoslojnih elektroda u solarnim ćelijama. Isto tako koristi se u sensorima, akustičnim uređajima, prozirnim elektrodama i solarnim ćelijama. [19] [20]

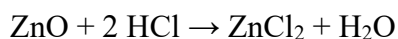
#### **2.2.4 Magnetska svojstva**

Zamjenom kationa u strukturi ZnO, odnosno dopiranjem, mogu se poboljšati njegova optička, električna pa tako i magnetska svojstva. Konkretno za bolja magnetska svojstva cinkov oksid se dopira sa: Fe, Co ili Ni te na taj način nastaje poluvodič s razrijeđenim magnetizmom. Većina ZnO je u dijamagnetskom stanju što znači da je slabo magnetiziran u prisustvu vanjskog magnetskog polja te je njegova magnetska susceptibilnost negativna. S druge strane, uočeno je da se čestice cinkovog oksida nekada ipak nalaze u feromagnetskom stanju što znači da pokazuju znatno jači odgovor na magnetsko polje u odnosu na dijamagnetski ZnO. Eksperimentima nije sa sigurnošću dokazano zašto je to tako, ali se pokazalo da su feromagnetske čestice ZnO upravo one manje, dok veće pokazuju dijamagnetsko svojstvo. [21]

Dio znanstvenika dokazao je da se feromagnetsko svojstvo cinkova oksida može potaknuti, primjerice promjenom elektronske konfiguracije. Do promjene elektronske konfiguracije može doći prekrivanjem čestica cinkova oksida sa različitim organskim molekulama, a magnetska svojstva su varirala od dijamagnetskih do feromagnetskih što je ovisilo o pojedinoj molekuli. [22]

#### **2.2.5 Kemijska svojstva**

Kada se zagrijava na zraku, kristalni cinkov oksid prolazi kroz termokromnu promjenu iz bijelog u žuto, vraćajući se u bijelo nakon hlađenja. [23] Cinkov oksid je amfoterni oksid i gotovo je netopljiv u vodi, ali većina kiselina, uključujući klorovodičnu kiselinu, će ga otopiti:



Osim toga, kada se čvrsti cinkov oksid otopi u lužinama nastaju topljivi cinkati:



Više masne kiseline i cinkov oksid polagano reagiraju stvarajući odgovarajuće karboksilate kao što su oleat i stearat. ZnO reagira s koncentriranom vodenom otopinom cinkovog klorida proizvodeći spojeve koji nalikuju cementu, a opisuju se kao cinkovi hidroksi kloridi. Kada se ZnO tretira fosfornom kiselinom, prelazi u tvar poput cementa. Slični materijali se koriste u stomatologiji. [24] Uz standardni tlak kisika ZnO će se pri temperaturi od 1975 °C raspasti na

pare cinka i kisika dok će se u reakciji u kojoj se ugljik koristi kao redukcijsko sredstvo, ZnO raspasti na pare cinka pri dosta nižoj temperaturi, oko 950 °C. [25]

## **2.3 Metode sinteze**

Cinkov oksid se može sintetizirati različitim i brojnim metodama. Kada se ZnO počeo koristiti kao pigment, proizvodio se indirektnom (francuskom) metodom te direktnom (američkom) metodom. Indirektnom metodom cinkove rude se prže u vertikalnim pećima te nastaju čestice cinkova oksida veće čistoće od cinkova oksida nastalog direktnom metodom, a također se smatra najbržom i najproduktivnijom komercijalnom tehnikom dobivanja cinkovog oksida. [26] Kada je potrebna sinteza nanočestica cinkovog oksida u velikim razmjerima, koristi se mehanokemijski proces koji je jednostavan i povoljan, a temelji se na visokoenergetskom suhom mljevenju. [15] Od kemijskih metoda sinteze najpoznatije su: kontrolirano taloženje, sol-gel metoda, solvotermalna i hidrotermalna metoda, zelena metoda te emulzijska/mikroemulzijska metoda.

### **2.3.1 Kontrolirano taloženje**

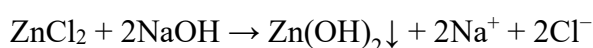
Metoda kontroliranog taloženja je najčešće korištena metoda dobivanja cinkovog oksida. Kako bi se ograničio rast čestica specifičnih dimenzija, metoda uključuje brzu i spontanu reakciju otopine cinkove soli sa redukcijskim sredstvom nakon čega slijedi taloženje prekursora, a to su različite cinkove soli, iz otopine. Sljedeći korak je toplinska obrada prekursora, a zatim mljevenje. Najveći nedostatak ove metode su stvaranje aglomerata. Temperatura, pH i vrijeme taloženja parametri su koji kontroliraju proces taloženja, odnosno o spomenutim parametrima ovisi kakva svojstva će imati krajnji produkt sinteze.

### **2.3.2 Sol-gel metoda**

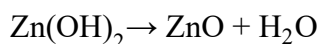
Sol-gel metoda je zbog jednostavnosti, povoljnosti, pouzdanosti, ponovljivosti i relativno blagih uvjeta sinteze, često korištena metoda. [15] Dio znanstvenika pripremio je nanočestice cinkovog oksida pomoću sol-gel tehnike i stvorili su kompozite, materijale koji se sastoje od dvije ili više različitih komponenti koje su kombinirane na način da zajedno pružaju bolja svojstva u odnosu na pojedinačne komponente. Prvo su se polietilen glikol i cinkov acetat koristili za pripremu cinkovog alkoksida, a kasnije je dodatak natrijevog hidroksida pretvorio ovu otopinu u gel. Za kraj, sušenje i kalcinacija rezultirali su nanočesticama cinkovog oksida. [26] Mnogi znanstveni radovi objavljeni su na temu dobrih optičkih svojstava nanočestica koje su dobivene upravo sol-gel metodom. [27]

### 2.3.3 Solvotermička i hidrotermička metoda

Hidrotermička metoda je jednostavna i ekološki prihvatljiva tehnika jer ne zahtjeva upotrebu organskih otapala niti dodatnu obradu proizvoda kao što su mljevenje i kalciniranje. Smjesa supstrata se u autoklavu zagrijava na temperaturu od 100-300 °C te se ostavi stajati na nekoliko dana. Stajanjem, smjesa se hladi te se stvaraju kristalne jezgre koje rastu. Pogodnosti ove metode su mogućnost nastajanja različitih oblika i dimenzija dobivenih kristala, ovisno o izboru i koncentraciji prekursora, temperaturi, tlaku te pH vrijednosti reakcijske smjese. [28] [29] Chen i suradnici [30] su hidrotermičkom metodom korištenjem prekursora  $ZnCl_2$  i  $NaOH$  u omjeru 1:2, u vodenom mediju prikazali sintezu cinkovog oksida kemijskom reakcijom:



Bijeli  $Zn(OH)_2$  talog se podvrgava procesu filtracije i ispiranja, nakon čega se pH vrijednost prilagođava na raspon od 5 do 8. Hidrotermalno grijanje se provodi u autoklavu pri programiranoj temperaturi tijekom određenog vremenskog razdoblja, nakon čega slijedi hlađenje. Konačni rezultat procesa je cinkov oksid dobiven prema sljedećoj reakciji:



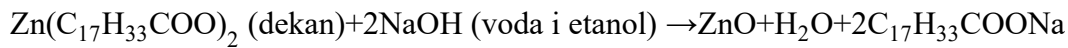
Srednje dimenzije i oblik formiranih  $ZnO$  čestica određuju se rendgenskom difrakcijom (XRD, engl. *x-ray diffraction*) i transmisivskim elektronskim mikroskopom (TEM, engl. *transmission electron microscopy*). Ispostavilo se da temperatura i trajanje reakcije značajno utječu na strukturu i dimenzije  $ZnO$  čestica. Također, otkriveno je da povećanjem pH vrijednosti otopine povećava se kristalnost i dimenzija čestica.

Hidrotermalni proces je primarni postupak za sintezu nanoštapića cinkovog oksida. Prednost procesa je visoka čistoća sintetiziranih nanoštapića, ali količina nastalog je mala. Kod nanoštapića elektroni se prevode iz valentne u vodljivu vrpcu dosta brže u odnosu na druge oblike jer je koeficijent difuzije elektrona visok. Ovako pripremljeni  $ZnO$  ima primjenu u medicini i zdravstvu. [31]

### 2.3.4 Emulzijsko/mikroemulzijska metoda

Za emulziju kažemo da je otopina u kojoj je raspršena druga, otopina te se one ne miješaju. Emulzije možemo podijeliti s obzirom na prirodu vanjske otopine. Emulzija može biti ulje raspršeno u vodi (O/W engl. *oil/water*) ili voda raspršena u ulju (W/O engl. *water/oil*). Pod izrazom "voda" podrazumijevaju se gotovo sve visoko polarne, hidrofilne tekućine dok pod "ulje" spadaju hidrofobne, nepolarne tekućine. [15] U svom istraživanju Vorobyova i

kolege iskoristili su emulzijske sisteme, kojima se u reakciji cinkovog oleata (otopljenog u dekanu) i natrijevog hidroksida (otopljenog u etanolu ili vodi) formira talog cinkovog oksida. Proces je opisan reakcijom:



Otapalo se otklanja sušenjem pri sobnoj temperaturi, a dobiveni prah ZnO analizira se pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM, engl. *Scanning Electron Microscope*, skenirajući elektronski mikroskop) i rendgenskom difrakcijom, XRD. Parametri sinteze (temperatura, supstrati i odnos komponenata dvofaznog sistema) imaju utjecaj na dimenzije i oblike čestica. Vorobyova i sur. uspjeli su dobiti cinkov oksid s različitim oblicima čestica (nepravilni skupovi čestica, oblici iglica, gotovo sferični i gotovo heksagonalni oblici, te sferični skupovi) s promjerima raspona: od 2 do 10 μm, od 100 do 230 nm, 150 nm i od 90 do 600 nm, ovisno o uvjetima.

### 2.3.5 Zelena metoda

Svrha zelene metode je sintetizirati cinkov oksid na ekološki prihvatljiv način te minimizirati štetni utjecaj na okoliš kroz izbor održivih sirovina, smanjenjem upotrebe kemikalija, recikliranjem i odlaganjem. Nanočestice sintetizirane biološkim putem su one u kojima su korišteni različiti mikroorganizmi kao što su alge i gljive te biljni materijali koji imaju veću katalitičku aktivnost i smanjuju upotrebu štetnih i skupih kemikalija. Brojne nanočestice su sintetizirane na ekološki prihvatljiv način kao što su zlato, nikal, cink i srebro. Među njima, nanočestice cinkovog oksida koje su sintetizirane biološkim putem također mogu pružiti visoku produktivnost s niskim troškovima. Dio znanstvenika koristio je ovu metodu za sintezu ZnO pomoću biljke *Alhagi*, u suhom i svježem obliku. Rezultati su pokazali da se cinkov oksid može lako sintetizirati korištenjem biljnih materijala. Zelena metoda sinteze za proizvodnju nanočestica je bitna za različite primjene u različitim područjima, posebice medicini jer se zelenom metodom čestice mogu obložiti prirodnim materijalima i kao takve ih imunološki sustav ne prepoznaje kao strano tijelo. [26]

## 2.4 Primjena

Cinkov oksid zbog svojih raznolikih svojstava ima mnogobrojnu primjenu. Ima primjenu u industriji gume jer povećava uspješnost vulkanizacije gume za 63% te skraćuje vrijeme stvrdnjavanja s 405 s na 150 s. [32] U elektroničkoj industriji služi kao senzor za plinove i primjenjuje se u proizvodnji varistora, odnosno otpornika koji služe kao gromobrani. Brojni znanstvenici su počeli koristiti cinkov oksid u izradi biosenzora, uređaja koji pretvara biološki



ili fizički događaj u detektabilni signal te ga koristiti za otkrivanje niza bolesti ili spojeva u raznim uzorcima. [33] Također, koristi se kao bijeli pigment ili tzv. cink bijela jer je korisna za izradu nijansi s drugim bojama, a isto tako ima fungicidna svojstva te upija štetno ultraljubičasto zračenje. Jedan primjer slike nacrtane cink bijelom može se vidjeti na slici 4. [6] Cinkov oksid je zbog svojih svojstava kao što su visoki toplinski kapacitet, toplinska vodljivost, otpornost na visoke temperature i niski koeficijent širenja koristan u proizvodnji keramike. On služi u proizvodnji glazure za keramiku koja sprječava njeno pucanje te na taj način keramika postaje kvalitetnija. [34] S obzirom na prevelik broj primjena cinkovog oksida u radu će se obraditi samo nekolicina njih kao što su primjena u farmaceutskoj, kozmetičkoj i tekstilnoj industriji te u poljoprivredi.



Slika 4. Slika koju je naslikao Vincent Van Gogh korištenjem cink bijele

[Slika-cink bijela](#) (Pristupljeno: 19.9.2023.)

#### 2.4.1 Farmaceutska i kozmetička industrija

Osim za proizvodnju proizvoda za medicinsku dezinfekciju, antibakterijska, dezinfekcijska i isušujuća svojstva cinkovi oksidi se koriste za proizvodnju različitih vrsta lijekova. [35] Ranije se ZnO koristio kao lijek za epilepsiju i proljev dok se sada najčešće koristi u obliku masti i krema. Ima ulogu u liječenju svrbeža i upala zbog sposobnosti da ubrzava zacjeljivanje rana, a osim u tim dermatološkim sredstvima može služiti i kao piling ako je u većoj koncentraciji. Koristi se u stomatologiji kao dio pasti za zube te privremenih zubnih ispuna. [36]

Poznato je da cinkov oksid upija štetno UV zračenje te se iz tog razloga koristi u kremama za sunčanje kao zaštita od zračenja. Ipak, postavlja se pitanje može li dugotrajna uporaba cinkovog oksida na koži štetno utjecati na zdravlje. Nakon eksperimentalnog istraživanja na svinjama utvrđeno je da cinkov oksid nije prodro kroz rožnati sloj svinjine kože što znači da se zadržava na samoj površini te ne predstavlja zdravstveni rizik. [37]

Cinkov oksid se također koristi u liječenju akni jer nanočestice cinkovog oksida pokazuju snažno antibakterijsko djelovanje. Upravo tako male čestice djeluju na mikroorganizme kao što je *Propionibacterium acnes* za razliku od većih čestica. *Propionibacterius acnes* je bakterija koja se prirodno nalazi na koži, ali isto tako izaziva stvaranje akni zatvaranjem pora. Liječnici najčešće pacijentima pripisuju antibiotike u svrhu liječenja akni no s vremenom bakterije stvaraju rezistentnost što umanjuje djelovanje antibiotika. Iz tog razloga potrebno je naći alternativno rješenje, a znanstvenici su ga našli u cinkovom oksidu. Sintetizirali su cinkov oksid korištenjem špinata, češnjaka i đumbira, zelenom metodom te testirali njegovo djelovanje na *P. acnes*. Najveću antibakterijsku aktivnost pokazao je cinkov oksid nastao korištenjem češnjaka. Ovo istraživanje je dokazalo da bi novi način liječenja akni mogla biti uporaba biološki sintetiziranih nanočestica cinkovog oksida. [38]

Kozmetika je također područje u kojem je cinkov oksid našao široku primjenu. U posljednje vrijeme daje se više na važnosti proizvodima koji su na prirodnoj bazi pa se tako počela koristiti takozvana mineralna kozmetika. To je kozmetika, kao na primjer tekući puderi, za koju se smatra da se sastoji samo od prirodnih materijala, a ključ sastava je cinkov oksid koji je dobar za sve tipove kože te posebno za osobe s određenim kožnim bolestima. Glavna zadaća mu je zaštita kože od sunca, a isto tako ima dobru prekrivenost. [39]

#### **2.4.2 Tekstilna industrija**

Industrija tekstila pruža značajne mogućnosti za komercijalizaciju proizvoda baziranih na nanotehnologiji. Na primjer, u vojne svrhe, ali i općenito u poslovnom svijetu, u situacijama kada nedostaje vremena za čišćenje odjeće mogu poslužiti vodootporni i samočisteći materijali. Isto tako tekstilna industrija može pripomoći u zaštiti tijela od štetnog ultraljubičastog zračenja (UV, engl. *ultraviolet*), dijela sunčeve svjetlosti, pa su tako znanstvenici radili na tekstilima koji bi bili UV-blokirajući, vodootporni, samočisteći, otporni na plamen te imali električnu vodljivost. [15]

Postoji nekoliko metoda za proizvodnju tekstila koje štite od UV zračenja pomoću nanostruktura ZnO, a jedna od njih je korištenje nanočestica ZnO koje su u pamučnoj tkanini

obložene sa SiO<sub>2</sub>. [40] Ipak metoda u kojoj se proizvedene nanočestice ZnO reakcijom u homogenoj fazi pri visokim temperaturama talože na vunanim i pamučnim tkaninama dovode do puno bolje apsorpcije UV zraka. [41] Ates i njegovi suradnici koristili su sintetizirane nanožice cinkovog oksida na pamučnom materijalu kako bi omogućili samočišćenje, superhidrofobnost i blokadu ultraljubičastog zračenja. Kako bi stvorili tu superhidrofobnu prirodu tkanine, uz pomoć mikrovalne peći sintetizirali su nanožice ZnO hidrotermalnom metodom te ih zatim funkcionalizirali stearinskom kiselinom i na taj način dobili kontaktni kut kapljice vode s površinom od 150°. Tako dobivena tkanina odnosno njezina hidrofobna priroda stabilna je do 4 pranja te je uočen značajno manji prolaz UV zraka te učinkovito samočišćenje. [15] Faude i njegovi suradnici biosintetizirali su i postigli optimalnu konfiguraciju nanočestica ZnO uz pomoć gljiva *Aspergillus terreus* za primjenu u medicinskim tekstilima. Ovim radom istražena je citotoksičnost nanočestica cinka te su ispitana antibakterijska svojstva kao i UV zaštita. [42] Znanstvenica Tania i njezini suradnici prikazali su efekt nanočestica cinkovog oksida uspoređujući tekstil sa cinkovim oksidom i obični tekstil. Spomenute nanočestice koje su dodane na tekstil dobivene su metodom mehaničke termofiksacije uz korištenje akrila kao veziva i bez njega. Tkanina s vezivom imala je smanjenu količinu mikroba pa tako smanjuje prisutnost *Staphylococcus aureus* za 92% te 86% za *Escherichiu coli*. Osim mikroba sprječava 90% UV zračenja te je tkanina otporna na gužvanje. [43]

### 2.4.3 Poljoprivreda

Nanočestice cinkovog oksida imaju važnu ulogu u poljoprivredi jer pomažu povećati ukupan napredak biljaka uz visoke prinose. ZnO nanočestice (NP, engl. *nanoparticles*, nanočestice) potiču razvoj stabljike i korijena usjevima, a jedan od njih je i kikiriki. [44] Ma i kolege su po prvi puta iskoristili nanočestice i ione cinka da bi dobili rižu s manje kadmija i arsena. Nanočestice i ioni Zn<sup>2+</sup> smanjili su koncentraciju arsena dok su kod kadmija nanočestice smanjile njegovu koncentraciju, a ioni Zn<sup>2+</sup> su je povećali. Khan i kolege su potvrdili efikasnost nanočestica ZnO u smanjenju apsorpcije kadmija u pšenici čime se osigurava njezina kvaliteta i sigurnost. [45] U svom istraživanju Salam i sur. Koristili su cinkov oksid kako bi utjecali na stres biljaka koji uzrokuje kobalt. Kobaltni stres djeluje na razvoj biljaka te ima druga ozbiljna djelovanja kao što su oštećenje lista i korijena te smanjenje mogućnosti obavljanja fotosinteze, a ZnO djeluje tako da umanjuje fototoksičnost koja proizlazi iz kobaltnog stresa. Nanočestice cinkovog oksida su povećale i zaštitile cjelokupni razvoj biljaka kukuruza pod utjecajem stresa uzrokovanog kobaltom te također umanjili oksidacijska oštećenja kao i povećali antioksidativni obrambeni sustav biljaka. Još neke od prednosti djelovanja nanočestica su

smanjeno nakupljanje reaktivnih kisikovih spojeva (ROS, engl. *Reactive oxygen species*, reaktivni kisikovi spojevi) i malondialdehida (MDA) u mladica kukuruza, smanjeno upijanje kobalta, omogućavanje stabilnosti unutarstaničnim strukturama te fotosintetskom aparatu biljaka. Također sadnice tretirane nanočesticama ZnO pokazale su veću akumulaciju hranjivih tvari i antioksidativnih enzima čija je uloga zaštita stanica od oksidativnog stresa. [46] U nedavnim istraživanjima znanstvenici su koristeći nanočestice cinka djelovali na stres uzrokovan sušom kod sadnica krastavaca. U ovom radu cinkov oksid je povećao nakupljanje osmolita, potaknuo antioksidativni obrambeni sustav, poboljšao apsorpciju hranjivih tvari te je smanjena peroksidacija lipida. Zaključeno je da je primjena površinski dodanih nanočestica cinkovog oksida na mladice krastavaca moguća strategija za nošenje sa stresom uzrokovanim sušom. [47]

#### **2.4.4 Medicina i farmacija**

Trenutno, nanomaterijali koji uključuju cink, posebno nanočestice ZnO, sve više dobivaju na popularnosti kao inovativni agensi u medicinske svrhe kao antibakterijska, antigljivična, antivirusna i antikancerogena sredstva. [48] ZnO posjeduje visoku sposobnost interakcije s biološkim sustavima. Dodatno, sposobnost nanočestica cinkovog oksida da se prirodno razgrađuju te imaju manju toksičnost pa se rado upotrebljavaju u dostavi antikancerogenih lijekova u usporedbi s drugim vrstama nanočestica, primjerice željezovih nanočestica. [49] Između mnogih primjena nanotehnologije, ciljane dostava lijekova se istaknula kao moćan instrument u tretiranju raznih bolesti pa tako i karcinoma. ZnO je istraživao u nekoliko istraživanja kao sredstvo za isporuku lijekova u različitim medicinskim stanjima.

U istraživanju koje potpisuju Yuan i kolege, ZnO kvantne točke (nanomaterijali koji se sastoje od malih kristalnih struktura poluvodiča) su primijenjene kao alat za isporuku lijeka doksorubicina, lijeka za karcinome, ciljano dostavljenog HeLa stanicama. U ovoj studiji, povećana stabilnost nanomaterijala postignuta je inkapsulacijom cink oksidnih nanočestica pomoću hitosana, biopolimera koji se koristi kao nosač lijekova. Ova novopredložena strategija sugerira da nanomaterijal cinkovog oksida može biti koristan kao učinkovit nosač lijekova usmjerenih na specifična područja. [50] Znanstvenik Rajesha Kumara i njegovi suradnici prvi su sintetizirali nanočestice cinka zelenom metodom uz pomoć biljke manga, *Mangifera indica* i ispitali njegovu ulogu kao antioksidansa i njegovo antikancerogeno djelovanje protiv stanica raka A549 (pluća). ZnO nanočestice su imale sferični/heksagonalni oblik i veličinu između 45 i 60 nm. DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) test slobodnih radikala korišten je za

procjenu antioksidativnog potencijala. Povećanje koncentracije cinkovih nanočestica rezultiralo je povećanom antioksidacijskom aktivnošću. Postotak živih stanica raka bio je obrnuto proporcionalan koncentraciji ZnO nanočestica pri koncentraciji od 25 µg/ml. Smanjenje broja stanica raka A549 nakon izloženosti ZnO nanočesticama bilo je slično učincima standardnog lijeka, ciklofosfamida. [51] Dio znanstvenika je čisti cinkov oksid pomiješao sa drugim nanočesticama kako bi dobili bolje rezultate pa su tako metodom laserske ablacije u deioniziranoj vodi dopirali cinkov oksid aluminijem. Otkrili su na testu antibakterijske funkcije da Al ZnO-NP ima bolji učinak od ZnO-NP jer je *Staphylococcus aureus* na kojeg je djelovao Al ZnO-NP te je imao veću zonu inhibicije u odnosu na *Escherichiu coli* na koju je djelovao sami ZnO-NP. NP su također pokazale antikancerogeno djelovanje protiv stanica MDA-MB-231 (engl. M.D. Anderson cancer center-mammary gland odnosno linija tumorskih stanica dojke), što ukazuje da ove nanočestice izazivaju apoptozu kod stanica raka. Ova saznanja sugeriraju da bi proizvedene čestice mogle biti korisne u razvoju antikancerogenih lijekova, s posebnim fokusom na liječenje raka dojke. [52] U drugom istraživanju Sadhukhan i suradnici sintetizirali su cinkove nanočestice koje su bile povezane s fenilboronskom kiselinom (engl. PBA-phenylboronic acid) i napunjene kvercetinom (Q-bioaktivna molekula s antikancerogenim svojstvima). Ovaj ZnO-PBA-Q spoj je pokazao svojstvo oslobađanja lijeka ovisno o pH vrijednosti. Prema predloženoj teoriji, otkriveno je da je PBA-ZnO-Q potaknuo apoptozu stanica MCF-7 (ljudske stanica raka dojke) povećanjem oksidativnog stresa i oštećenjem mitohondrija. Rezultati in vitro ispitivanja pokazali su da ovaj pristup uspješno suzbija tumorske učinke (u miševa). Posebno važno, ZnO-PBA-Q pokazale su sposobnost smanjenja širenja tumora u organima kao što su slezena, bubrezi i jetra. [53]

## 2.5 Sigurnost

Brojne prednosti NP ZnO mogu predstavljati rizik kako za potrošače tako i za stručnjake. Sveprisutna upotreba ovih nanomaterijala ima kratkoročne i dugoročne posljedice za ljudsko zdravlje te može štetiti okolišu. ZnO je netoksičan, međutim udisanjem svježeg zraka koji sadrži cinkov oksid kao aerosol može potencijalno izazvati iritaciju dišnih puteva. Simptomi uključuju groznicu, kašalj i drhtavicu tijekom 4 do 8 sati, međutim osobe koje su često izložene brzo razviju otpornost. Pošto se u mineralima cinka nalaze i olovo, kadmij, arsen i antimon koji su toksični, upravo oni uzrokuju kronično trovanje cinkom.

U SAD-u je Uprava za sigurnost i zdravlje na radu, utvrdila maksimalni dopušteni koncentracijski limit isparavanja ZnO u zraku u tvorničkim prostorima od 5 mg/m<sup>3</sup> zraka tijekom 8-satnog radnog dana u periodu od 40-satnog radnog tjedna. [26] Europska unija je od

lipnja 2022. godine smanjila dozvoljenu količinu ZnO u hrani za životinje na 150 ppm ukupnog cinka u hrani. ZnO je korišten u hrani za svinje kako bi održali optimalno zdravlje crijeva i smanjili pad performansi nakon odvajanja od majki. Razlog pada performansi je stres kod svinja nakon odvajanja od majki, a upravo cinkov oksid pomaže pri tom problemu smirujući njihova crijeva. Do kontrole količine upotrijebljenog cinkovog oksida je moralo doći zbog njegovog štetnog utjecaja na okoliš jer se njegova prisutnost u tlu i površinskim vodama smatra rizikom za zdravlje te utječe na upijanje drugih elemenata u tragovima. Isto tako ZnO potiče povećanje antimikrobne rezistencije pa bi tako velika količina ZnO mogla utjecati na prisutnost E. coli rezistentne na lijekove u crijevima prasadi, a cink spada u teške metale te je stoga otrovan za prasad. [54]

### **3 Zaključak**

Iako se cinkov oksid koristi još iz davnih vremena, upoznavanjem s njegovim zanimljivim fizikalnim i kemijskim svojstvima postao je dio mnogih istraživanja i raznih primjena. Višenamjenski je materijal upravo zbog svojih svojstava koja uključuju širok raspon UV apsorpcije, fotostabilnosti, biokompatibilnosti i biorazgradljivosti. Otkriveni su različiti načini njegove sinteze kao što su indirektna i direktna metoda, mehanokemijski proces, kontrolirano taloženje, sol-gel metoda, solvotermička i hidrotermička metoda, emulzijsko/mikroemulzijska metoda te zelena metoda. Tehnologija vezana uz nano dimenzije trenutno je u brzom razvoju te su tako nanočestice cinkovog oksida našle mjesto u mnogim područjima kao što su industrija gume, farmaceutska i kozmetička industrija, tekstilna industrija, poljoprivreda, elektronička industrija, pigmenti, keramika i mnoge druge. S obzirom na sve navedeno za očekivati je da će se za cinkov oksid u budućnosti naći još načina za njegovu primjenu.

## 4 Literatura

1. Wright, T., *Joseph Needham's Science and Civilisation in China, Volume 5. Chemistry and Chemical Technology Part XIII: Mining. By Peter J. Golas.* China Quarterly - CHIN QUART, 2000. **163**.
2. Wöll, C., *The chemistry and physics of zinc oxide surfaces.* Progress in Surface Science, 2007. **82**(2): p. 55-120.
3. Lynch, M., *Mining in World History.* Bibliovault OAI Repository, the University of Chicago Press, 2002.
4. *Povijest kozmetike.* 19.9.2023.]; Available from: <https://isun-skincare-fr.myshopify.com/pages/the-history-of-skincare>.
5. *Makularna degeneracija.* 19.9.2023.]; Available from: <https://www.nei.nih.gov/about/news-and-events/news/antioxidant-vitamins-and-zinc-reduce-risk-vision-loss-age-related-macular-degeneration>.
6. *Pigmenti kroz godine.* 19.9.2023.]; Available from: <https://www.webexhibits.org/pigments/indiv/history/zincwhite.html>.
7. Moballegh, A., H. Shahverdi, and A. Mirhabibi, *ZnO nanoparticles obtained by mechanochemical technique and the optical properties.* Surface Science, 2007. **601**: p. 2850–2854.
8. Stenger, F., S. Mende, J. Schwedes, and W. Peukert, *The Influence of Suspension Properties on the Grinding Behavior of Alumina Particles in the Submicron Size Range in Stirred Media Mills.* Powder Technology - POWDER TECHNOL, 2005. **156**: p. 103-110.
9. Luka, G., et al., *Transparent and conductive undoped zinc oxide thin films grown by atomic layer deposition.* physica status solidi (a), 2010. **207**: p. 1568-1571.
10. *Cinkov oksid (nano forma).* 19.9.2023.]; Available from: [https://ec.europa.eu/health/scientific\\_committees/opinions\\_layman/zinc-oxide/de/l-2/1.htm](https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/zinc-oxide/de/l-2/1.htm).
11. Klingshirn, C., *ZnO: Material, Physics and Applications.* Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry, 2007. **8**: p. 782-803.
12. Taufan Arif, A., R. Samsul, A. Nurdin, and H. Syifaul. *The Effect of Additional Zinc Oxide (ZnO) in Polymeric Foam Composites on Impact Strength.* in *Proceedings of the 2nd International Conference on Science, Technology, and Modern Society (ICSTMS 2020).* 2021. Atlantis Press.
13. Frank, P., *Zinc Handbook: Properties, Processing, and Use in Design.* 1991., CRC Press: Boca Raton, Florida.
14. Frade, T., M. Jorge, and A. Gomes, *One-dimensional ZnO nanostructured films: Effect of oxide nanoparticles.* Materials Letters, 2012. **82**.



15. Kołodziejczak-Radzimska, A. and T. Jesionowski, *Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review*. Materials (Basel), 2014. **7**(4): p. 2833-2881.
16. Sabir, S., M. Arshad, and S. Khalil, *Zinc Oxide Nanoparticles for Revolutionizing Agriculture: Synthesis and Applications*. The Scientific World Journal, 2014. **2014**: p. 1-8.
17. Özgür, Ü., et al., *A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices*. Journal of Applied Physics, 2005. **98**: p. 041301-041301.
18. Huang, H., et al., *ZnO-Based Fairly Pure Ultraviolet Light-Emitting Diodes With a Low Operation Voltage*. IEEE Electron Device Letters, 2009. **30**(10): p. 1063-1065.
19. Zheng, Z., J. Yao, B. Wang, and G. Yang, *Light-controlling, flexible and transparent ethanol gas sensor based on ZnO nanoparticles for wearable devices*. Scientific reports, 2015. **5**: p. 11070.
20. Shih, C.C., et al., *High Performance Transparent Transistor Memory Devices Using Nano-Floating Gate of Polymer/ZnO Nanocomposites*. Sci Rep, 2016. **6**: p. 20129.
21. Zargar Shoushtari, M., A. Poormoghadam, and M. Farbod, *The size dependence of the magnetic properties of ZnO and Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O nanoparticles*. Materials Research Bulletin, 2017. **88**: p. 315-319.
22. García, M.A., et al., *Magnetic Properties of ZnO Nanoparticles*. Nano letters, 2007. **7**: p. 1489-94.
23. Wiberg, E., N. Wiberg, and A.F. Holleman, *Inorganic chemistry*. 1st English ed. 2001, San Diego, Berlin: Academic Press ; De Gruyter San Diego, Berlin.
24. Ferracane, J.L., *Materials in dentistry : principles and applications*. 2001, Lippincott Williams & Wilkins Philadelphia: Philadelphia.
25. Greenwood NN, E.A., *Chemistry of the Elements*. 1997., Butterworth-Heinemann, Elsevier: Amsterdam, Nizozemska.
26. Sharma, P., et al., *92 years of zinc oxide: has been studied by the scientific community since the 1930s- An overview*. Sensors International, 2022. **3**: p. 100182.
27. Mahato, T.H., et al., *Nanocrystalline zinc oxide for the decontamination of sarin*. Journal of hazardous materials, 2008. **165**: p. 928-32.
28. Djuricic, A., X. Chen, and Y. Leung, *Recent Progress in Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials*. Recent patents on nanotechnology, 2012. **6**: p. 124-34.
29. Innes, B., et al., *Nanotechnology and the Cosmetic Chemist*. Cosmetics, Aerosols and Toiletries in Australia, 2002. **15**: p. 10-24.
30. Chen, D., X. Jiao, and G. Cheng, *Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies*. Solid State Communications, 1999. **113**: p. 363-366.
31. Ensafi, A.A., Z. Saberi, and N. Kazemifard, *13 - Functionalized nanomaterial-based medical sensors for point-of-care applications: An overview*, in *Functionalized Nanomaterial-Based*

- Electrochemical Sensors*, C.M. Hussain and J.G. Manjunatha, Editors. 2022, Woodhead Publishing. p. 277-308.
32. Cui, J., et al., *Zinc Oxide with Dominant (100) Facets Boosts Vulcanization Activity*. European Polymer Journal, 2019. **113**.
  33. Cao, L., J. Kiely, M. Piano, and R. Luxton, *A Copper Oxide/Zinc Oxide Composite Nano-Surface for Use in a Biosensor*. Materials, 2019. **12**: p. 1126.
  34. *Cinkov oksid u keramici*. 19.9.2023.]; Available from: <https://www.citracakralogam.com/zinc-oxide-in-ceramics-the-secret-of-a-fine-finished-selection/>.
  35. Liu, H., et al., *Comparative study of respiratory tract immune toxicity induced by three sterilisation nanoparticles: silver, zinc oxide and titanium dioxide*. J Hazard Mater, 2013. **248-249**: p. 478-86.
  36. Newman, M., M. Stotland, and J. Ellis, *The safety of nanosized particles in titanium dioxide- and zinc oxide-based sunscreens*. Journal of the American Academy of Dermatology, 2009. **61**: p. 685-92.
  37. Gamer, A.O., E. Leibold, and B. van Ravenzwaay, *The in vitro absorption of microfine zinc oxide and titanium dioxide through porcine skin*. Toxicology in Vitro, 2006. **20**(3): p. 301-307.
  38. Chauhan, S., S.S. , and S.S. , *Evaluation of biologically synthesized and characterized zinc oxide nanoparticles on Propionibacterium acnes*. IJCRT, 2018. **6**(2).
  39. *Mineralna kozmetika*. 19.9.2023.]; Available from: <https://www.citracakralogam.com/zinc-oxide-uses-in-cosmetics-the-rise-of-mineral-makeup/>.
  40. Mao, Z., Q. Shi, L. Zhang, and H. Cao, *The formation and UV-blocking Property of Needle-Shaped ZnO Nanorod on Cotton Fabric*. Thin Solid Films, 2009. **517**: p. 2681-2686.
  41. Becheri, A., M. Dürr, P. Lo Nostro, and P. Baglioni, *Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: Application to textiles as UV-absorbers*. Journal of Nanoparticle Research, 2008. **10**: p. 679-689.
  42. Fouda, A., S. El-Din Hassan, S.S. Salem, and T.I. Shaheen, *In-Vitro cytotoxicity, antibacterial, and UV protection properties of the biosynthesized Zinc oxide nanoparticles for medical textile applications*. Microb Pathog, 2018. **125**: p. 252-261.
  43. Tania, I. and M. Ali, *Effect of the coating of zinc oxide (ZnO) nanoparticles with binder on the functional and mechanical properties of cotton fabric*. Materials Today: Proceedings, 2020. **38**.
  44. Prasad, T.N.V.K.V., et al., *Effect of Nanoscale Zinc Oxide Particles on the Germination, Growth and Yield of Peanut*. Journal of Plant Nutrition, 2012. **35**: p. 905-927.
  45. Khan, Z., et al., *The accumulation of cadmium in wheat (Triticum aestivum) as influenced by zinc oxide nanoparticles and soil moisture conditions*. Environmental Science and Pollution Research, 2019. **26**.

46. Salam, A., et al., *Seed priming with zinc oxide nanoparticles downplayed ultrastructural damage and improved photosynthetic apparatus in maize under cobalt stress*. Journal of Hazardous Materials, 2022: p. 127021.
47. Ghani, M.I., et al., *Foliar application of zinc oxide nanoparticles: An effective strategy to mitigate drought stress in cucumber seedling by modulating antioxidant defense system and osmolytes accumulation*. Chemosphere, 2022. **289**: p. 133202.
48. Wiesmann, N., W. Tremel, and J. Brieger, *Zinc oxide nanoparticles for therapeutic purposes in cancer medicine*. Journal of Materials Chemistry B, 2020. **8**.
49. Hamrayev, H., S. Kamyar, and M. Yusefi, *Preparation of Zinc Oxide Nanoparticles and its Cancer Treatment Effects: A Review Paper*. 2020: p. 1-11.
50. Yuan, Q., S. Hein, and R.D.K. Misra, *New generation of chitosan-encapsulated ZnO quantum dots loaded with drug: Synthesis, characterization and in vitro drug delivery response*. Acta biomaterialia, 2010. **6**: p. 2732-9.
51. Rajeshkumar, S., et al., *Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using Mangifera indica leaves and evaluation of their antioxidant and cytotoxic properties in lung cancer (A549) cells*. Enzyme Microb Technol, 2018. **117**: p. 91-95.
52. Khashan, K., G. Sulaiman, and M. Jabir, *Synthesis, Characterization and Evaluation of Anti-bacterial, Anti-parasitic and Anti-cancer Activities of Aluminum-Doped Zinc Oxide Nanoparticles*. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2020.
53. Sadhukhan, P., et al., *Targeted delivery of quercetin via pH-responsive zinc oxide nanoparticles for breast cancer therapy*. Materials Science and Engineering C, 2019. **100**: p. 129-140.
54. *Uspješan uzgoj svinja bez cinkovog oksida*. 19.9.2023.]; Available from: <https://veterina.com.hr/?p=91745>.