

Artículo Original
Original Article

**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN QUÍMICA:
CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y REFINAMIENTO DE
RIETVELD**
**SYNTHESIS OF COPPER OXIDE NANOPARTICLES BY THE CHEMICAL PRECIPITATION METHOD:
CRYSTALLOGRAPHIC CHARACTERIZATION BY X-RAY DIFFRACTION AND RIETVELD
REFINEMENT**

Pablo Javier Casanova Ozuna

*Universidad Nacional de Asunción, Facultad Politécnica, Laboratorio de Bio y Materiales.
San Lorenzo, Paraguay.*

Orcid: <https://orcid.org/0000-0001-6019-0326>

Magna Monteiro

*Universidad Nacional de Asunción, Facultad Politécnica, Laboratorio de Bio y Materiales.
San Lorenzo, Paraguay.*

Orcid: <https://orcid.org/0000-0002-5078-7214>

Omayra Beatriz Ferreiro Balbuena

*Universidad Nacional de Asunción, Facultad Politécnica, Laboratorio de Bio y Materiales.
San Lorenzo, Paraguay.*

Orcid: <https://orcid.org/0000-0001-8449-1297>

María Magdalena Espínola Colman

*Universidad Nacional de Asunción, Facultad Politécnica, Laboratorio de Bio y Materiales.
San Lorenzo, Paraguay.*

Orcid: <https://orcid.org/0000-0001-7108-3470>

Andreas Ries

*Universidad Nacional de Asunción, Facultad Politécnica, Laboratorio de Bio y Materiales.
San Lorenzo, Paraguay.*

Orcid: <https://orcid.org/0000-0002-2976-7964>

Kiara Montiel-Centeno

*Universidad Nacional de San Luis, Instituto de Física Aplicada, Laboratorio de Sólidos Porosos.
San Luis, Argentina.*

Orcid: <https://orcid.org/0000-0002-0138-2667>

Karim Sapag

*Universidad Nacional de San Luis, Instituto de Física Aplicada, Laboratorio de Sólidos Porosos.
San Luis, Argentina*

Orcid: <https://orcid.org/0000-0003-2266-1363>

Octavio J. Furlong

*Universidad Nacional de San Luis, Instituto de Física Aplicada, Laboratorio de Sólidos Porosos.
San Luis, Argentina*

Orcid: <https://orcid.org/0000-0003-2167-7697>

Autor corresponsal: Magna Monteiro: mmonteiro@pol.una.py

Cómo citar este artículo:

Casanova Ozuna PJ, Monteiro M, Ferreiro Balbuena OB, Espínola Colman MM, Ries A, Montiel-Centeno K, Sapag K, Furlong OJ. Síntesis de nanopartículas de óxido de cobre por el método de precipitación química: caracterización cristalográfica mediante difracción de rayos X y refinamiento de Rietveld. Rev. Soc. cient. Parag. 2025;30(2):44-55

RESUMEN

Este estudio presenta la síntesis de nanopartículas de óxido de cobre (NPsCuO) mediante el método de precipitación química, con énfasis en su caracterización estructural por difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Las nanopartículas presentan morfología semiesférica y un promedio de tamaño de partícula de 124 nm, según lo revelado por microscopía electrónica de barrido (MEB). El análisis de DRX confirmó la formación de la fase monoclinica, con tamaños de cristalito de ~ 22 nm. Por medio del refinamiento de Rietveld ($\chi^2 = 1.2$) de los espectros de DRX se pudo confirmar que la distancia Cu-O es de 1.96 Å y los ángulos de enlace son 60.67° y 154.57° . El análisis XPS mostró picos Cu $2p_{3/2}$ (~ 942.7 eV) y Cu $2p_{1/2}$ (~ 962.7 eV), característicos del estado de oxidación del Cu^{2+} en CuO. Los resultados confirman la eficacia del método para obtener NPs de CuO de alta pureza.

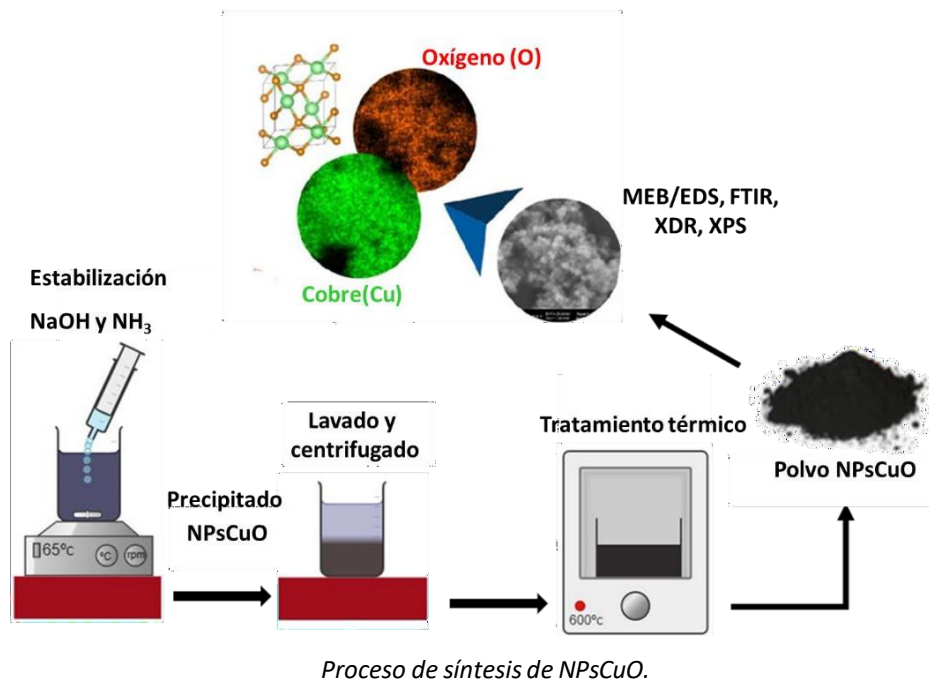
Palabras clave: nanopartículas; óxido de cobre; difracción de rayos X; espectroscopia fotoelectrónica; refinamiento Rietveld.

ABSTRACT

This study presents the synthesis of copper oxide nanoparticles (NPsCuO) employing the chemical precipitation method, with emphasis on product characterization by X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The nanoparticles exhibited a hemispherical morphology with an average diameter of 124 nm, as observed by scanning electron microscopy (SEM). XRD analysis confirmed the formation of a monoclinic phase, with a mean crystallite size of ~ 22 nm. Rietveld refinement ($\chi^2 = 1.2$) and visualization with VESTA revealed a Cu-O distance of 1.96 Å and bond angles of 60.67° and 154.57° . XPS analysis showed Cu $2p_{3/2}$ (~ 942.7 eV) and Cu $2p_{1/2}$ (~ 962.7 eV) peaks, characteristic of the Cu^{2+} state in CuO. The results confirm the effectiveness of the method to obtain NPsCuO of high purity.

Keywords: nanoparticles; copper oxide; X-ray diffraction; photoelectron spectroscopy; Rietveld refinement.

RESUMEN GRÁFICO



INTRODUCCIÓN

El cobre (Cu) es uno de los pocos metales que se encuentran de forma natural en su estado elemental, lo que le confiere una importancia histórica, como posiblemente el primer metal utilizado por los seres humanos, debido a su fácil accesibilidad⁽¹⁻³⁾. Existen registros del Antiguo Egipto que documentan el uso terapéutico de minerales de Cu,

como la malaquita ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) y el carbonato de cobre ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$), para el tratamiento de infecciones y la cicatrización de heridas^(2,4). En la actualidad diversas investigaciones han demostrado las propiedades antimicrobianas del cobre^(5,6). Además, su eficacia antimicrobiana ha sido reconocida oficialmente por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA)⁽⁷⁾, subrayando la relevancia actual de este metal en la prevención y control de infecciones.

Este amplio interés por las propiedades biológicas y químicas del Cu ha impulsado el desarrollo de formas más avanzadas de este metal, como las nanopartículas de óxido de cobre (NPsCuO), que permiten un mayor control sobre su reactividad y funcionalidad. Estas NPs se emplean en diversas aplicaciones incluyendo actividades antibacterianas y antivirales⁽⁸⁻¹²⁾, catálisis^(11, 12), procesos fotocatalíticos^(13, 14), y sensores⁽¹⁵⁾, así como en el diseño de vehículos para su administración controlada^(8,9). En este último campo, parámetros estructurales como el diámetro de partícula y el área superficial desempeñan un papel crítico en la biocompatibilidad y el nivel de toxicidad asociado⁽¹⁷⁾. Por lo tanto, resulta fundamental controlar estas variables durante la síntesis de las NPsCuO a fin de optimizar su desempeño en aplicaciones biomédicas.

En la literatura científica se han reportado diferentes métodos de síntesis de NPsCuO como la síntesis guiada por sonoquímica⁽¹⁰⁾, sol-gel⁽¹¹⁾, microemulsión⁽¹²⁾ y métodos de precipitación química⁽¹³⁾, los cuales permiten un control preciso del tamaño y la morfología de las nanopartículas⁽¹⁴⁾. Recientemente, los métodos de "síntesis verde" que emplean productos naturales han ganado terreno como enfoques ecológicos para la síntesis de NPsCuO. Estos métodos presentan la ventaja de ser sostenibles y menos contaminantes, aunque la cantidad de NPs que se puede producir suele ser limitada, lo que ha motivado la búsqueda de rutas complementarias. Prathap *et al.*⁽¹⁵⁾ y Nzilu *et al.*⁽¹⁶⁾, por ejemplo, sintetizaron NPsCuO utilizando sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) como precursor en presencia de extractos vegetales aplicando *Indigofera linnaei* Ali y *Parthenium hysterophorus* como agentes bioreductores y estabilizantes. En el estudio de Prathap *et al.*⁽¹⁵⁾ se reportó un tamaño de cristalito de 113 nm determinado mediante la ecuación de Debye-Scherrer, y las NPs se aplicaron con éxito como agentes bactericidas frente a *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* y *Enterococcus faecalis*. Por otro lado, en el estudio de Nzilu *et al.*, obtuvieron NPsCuO con un tamaño promedio de cristalito de 31.58 nm, destacando además la eficiencia de estas NPs en la degradación del antibiótico rifampicina, alcanzando una eficiencia de degradación del 98%.

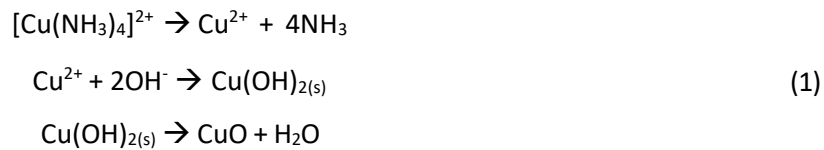
Si bien los métodos verdes ofrecen una síntesis verde de NPsCuO el uso de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como precursor constituye una alternativa atractiva para la producción a mayor escala, gracias a su simplicidad, bajo costo y capacidad de generar CuO de alta pureza con un uso mínimo de reactivos y tiempos de procesamiento reducidos^(17,18). En este contexto, el presente estudio tuvo como objetivo sintetizar NPsCuO mediante precipitación química utilizando $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como precursor, con especial énfasis en el análisis de sus propiedades cristalográficas. Las NPsCuO fueron caracterizadas mediante técnicas como microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de energía dispersiva (EDS), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía fotoelectrónica por rayos X (XPS). Los resultados confirman que este método permite obtener NPsCuO de alta pureza, lo que lo convierte en una opción viable y sencilla para diferentes aplicaciones biomédicas e industriales. Además, la caracterización cristalográfica realizada en distintos lotes demostró la reproducibilidad de las características cristalinas de este óxido, lo que añade valor a su viabilidad industrial.

METODOLOGIA

Síntesis de nanopartículas de óxido de cobre (NPsCuO)

Las NPsCuO se sintetizaron utilizando el método de precipitación química descrito por Luna *et al.*⁽¹⁷⁾, con algunas modificaciones. Se emplearon sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, pureza $\geq 99.5\%$), hidróxido de sodio (NaOH, pureza $\geq 99.0\%$) y solución de amoníaco (25%) de grado analítico (Merck-Alemania). Inicialmente, se sometieron 200 mL de una solución 0.4 M de CuSO_4 a calentamiento en baño maría a 65 °C, manteniendo agitación magnética constante. A continuación, se añadieron 20 mL de una solución acuosa de amoníaco (12.5%), lo que dio lugar a la formación de un complejo de tetraamina de cobre(II) de color azul intenso. Posteriormente, se añadieron 25 mL de una solución 2M de NaOH a la mezcla para evitar un gradiente de pH elevado y favorecer la precipitación del hidróxido de cobre(II). El precipitado se filtró y se lavó repetidamente con agua destilada para eliminar las posibles

impurezas y, a continuación, se secó en una estufa (Q317M-23, Quimis, Brasil) a 100 °C durante 3 h. Finalmente, las muestras secas se calcinaron a 600 °C en una mufla (BABERTHERM B 180, Alemania) durante 2 h, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min⁽¹⁷⁾. Las siguientes ecuaciones químicas (1) describen la secuencia de reacciones que conducen a la formación de las NPsCuO.



Caracterización de las NPsCuO

Las características morfológicas y la composición química de las NPsCuO se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) equipada con un espectrómetro de dispersión de energía (EDS) (Evo15, Zeiss, Alemania). Las muestras fueron recubiertas con una fina capa de carbono por pulverización catódica para mejorar la conductividad. El promedio de tamaño de partícula se determinó a partir de las micrografías MEB utilizando el software ZEISS SmartSEM.

Se empleó espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) (Nicolet iS5, Thermo Scientific, EE. UU.) para identificar los modos vibracionales de los enlaces Cu–O y detectar posibles impurezas. Los datos espectrales se registraron en el rango de 4000 a 400 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹ y 64 barridos por espectro, utilizando la técnica de pastilla de KBr.

Los patrones de difracción de rayos-X en polvo se registraron por medio de un difractómetro X'Pert³ Powder (Malvern Panalytical, Países Bajos) bajo las siguientes condiciones: ánodo de cobre, radiación CuK α ($\lambda = 0.15405$ nm), operando a 45 kV y 40 mA, con un rango de 2θ de 10° a 90°, un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de conteo de 2.0 s por paso. El grado de cristalinidad (X_c) se calculó mediante la relación entre el área cristalina (A_c) y el área amorfa (A_a), según la Ecuación 2:

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \cdot 100 \quad (2)$$

El refinamiento Rietveld de los espectros de XRD se realizó utilizando el software libre FullProf. Se empleó una función polinómica de quinto orden para modelar el fondo, y la forma de los picos se ajustó mediante el algoritmo pseudo-Voigt. Además, se utilizó el método de mínimos cuadrados como modelo de ponderación para el refinamiento, que se llevó a cabo hasta alcanzar el mejor ajuste entre los valores observados y calculados. La estructura cristalina de las nanopartículas de CuO se visualizó empleando el software VESTA^(19,20).

La posición de los picos en los espectros de difracción refinados se empleó para calcular el promedio del tamaño de cristalita (t_{hkl}) mediante los métodos de Scherrer y Williamson–Hall^(21,22). Además, las microdeformaciones (ϵ) se determinaron utilizando el método de Williamson–Hall. Cabe resaltar que el método de Scherrer cuantifica el tamaño de cristalita (t_{hkl}) sin considerar el efecto de las microdeformaciones inducidas en la red cristalina. Según la Ecuación 3, Scherrer estableció que el ancho total a media altura FWHM (β) varía inversamente con el tamaño de cristalito (t_{hkl}).

$$t_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (3)$$

Donde, K es un factor de forma, generalmente asumido como constante en 0.90 (29,30), λ es la longitud de onda de los rayos X, y θ es la mitad del ángulo de Bragg (2θ), β y θ expresados en radianes.

Williamson–Hall. Este método determina el tamaño promedio de cristalita y las microdeformaciones mediante un ajuste de mínimos cuadrados lineal de los datos de difracción en la Ecuación 4.

$$\beta_{hkl} \cdot \cos \theta = \frac{K \cdot \lambda}{t_{hkl}} + 4 \varepsilon \sin \theta \quad (4)$$

Donde, ε cuantifica las microdeformaciones, β , θ , K , λ y t_{hkl} corresponden a los términos definidos en la ecuación (3). La gráfica de β_{hkl} versus $\sin \theta$ puede utilizarse para determinar t_{hkl} y ε . El valor de ε se calcula a partir de la pendiente, y el valor t_{hkl} se obtiene a partir de la intersección con el eje y.

La composición química superficial (~ 5 a 10 nm de profundidad) de las muestras se estudió mediante XPS, para lo cual los espectros se recogieron utilizando un equipo SPECS ProvenX-PS con un analizador de energía de electrones hemisférico PHOIBOS 150. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente en condiciones de ultra alto vacío ($<1 \times 10^{-9}$ torr). Los espectros generales se tomaron tanto con el ánodo de Al como el de Mg, con un paso de 0.4 eV. Los espectros individuales se tomaron con el ánodo de Mg, con un paso de 0.1 eV. Esta técnica permite medir las energías de enlace de los electrones fotoemitidos, lo que facilita la identificación de los elementos presentes y la determinación de sus estados de oxidación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La microscopía electrónica de barrido (MEB) permitió examinar en detalle la morfología superficial de las NPsCuO. En la **Figura 1**, como se observa, las partículas son predominantemente semiesféricas y se encuentran altamente aglomeradas. La aglomeración observada es típica en nanopartículas debido a la mayor energía superficial, que promueve la atracción entre partículas, en concordancia con estudios previos⁽²³⁾. El histograma de la distribución de tamaño de las NPs también se muestra en la Figura 1. El tamaño medio de partícula fue 124 nm.

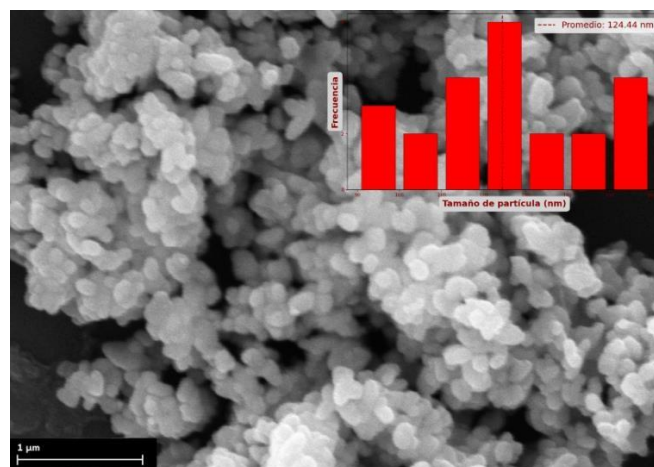


Figura 1. Micrografía MEB de las nanopartículas de CuO, acompañada del histograma de distribución de tamaños.

La **Figura 2** presenta una micrografía MEB de las NPsCuO, junto con el espectro EDS y el mapeo elemental de Cu y O. El análisis EDS (**Figuras 2b–2d**) reveló una proporción atómica Cu:O de $49.8:50.2$, cercana al valor estequiométrico esperado de $50:50$ ⁽²⁴⁾. Los porcentajes de masa atómica obtenidos fueron 79.73% para Cu y 20.27% para O, valores que concuerdan con la estequiometría teórica de CuO (Cu 79.88% y O 20.12%). Por medio de los mapas de distribución elemental (**Figuras 2c y 2d**) se observa que el oxígeno (color naranja) y el cobre (color verde) se encuentran homogéneamente distribuidos en la muestra. Estos resultados confirman la formación de óxido de cobre (CuO) de alta pureza, descartando la presencia de fases secundarias como el óxido cuproso (Cu₂O).

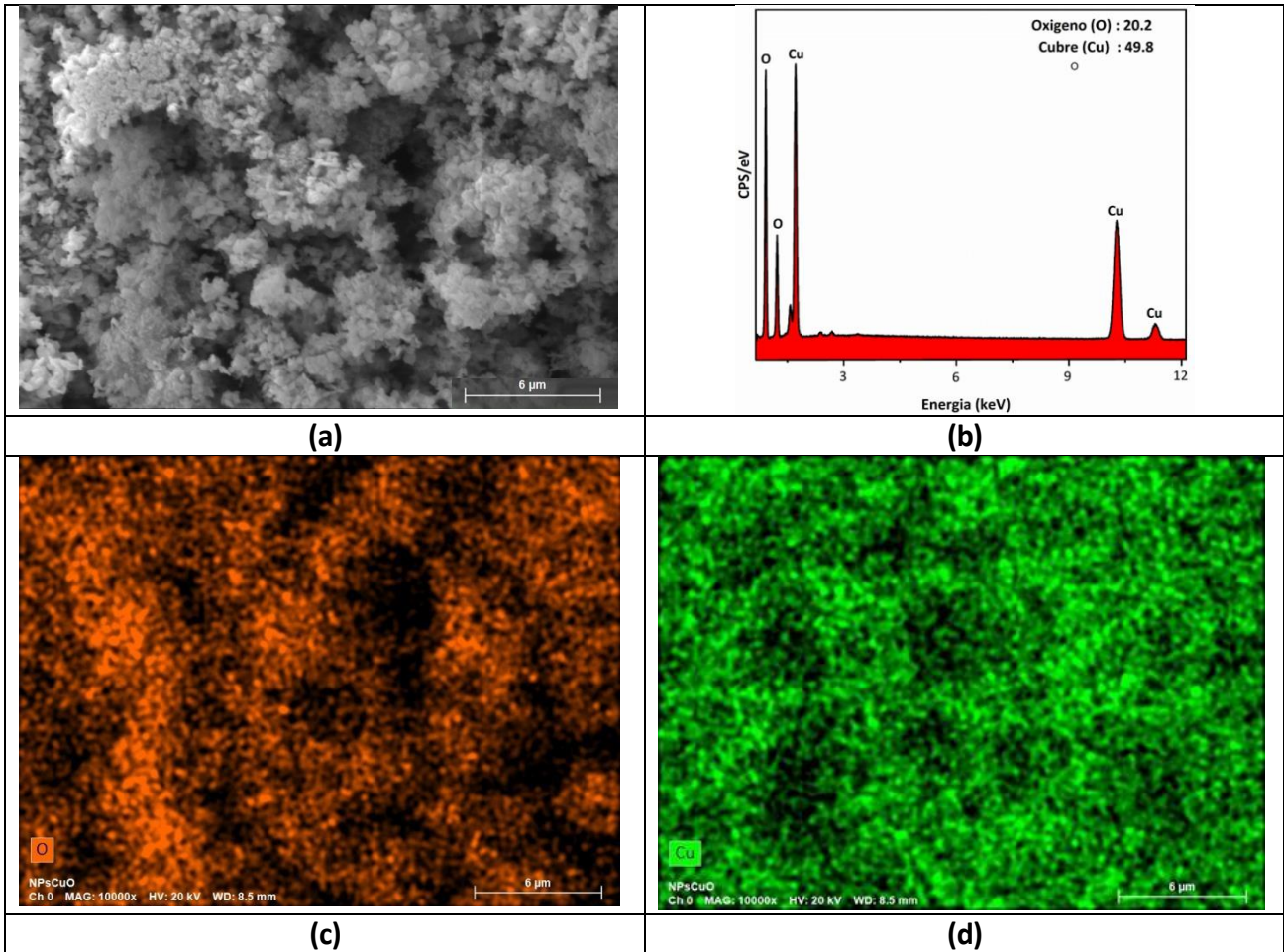


Figura 2. Imagen MEB (a); análisis elemental EDS y espectro de dispersión atómica de las NPsCuO (b, c y d).

El análisis FTIR (Figura 3) reveló enlaces característicos Cu–O. De acuerdo con la literatura, las bandas de Cu–O muestran su mayor intensidad en el rango de $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ (6,17–19). Además, se ha observado una banda de baja intensidad alrededor de 1616 cm^{-1} , correspondiente a un modo de estiramiento simétrico de Cu–O⁽¹⁷⁾. En este trabajo, se observan bandas de mayor intensidad en el rango de $505\text{ a }601\text{ cm}^{-1}$, asignadas al estiramiento asimétrico de Cu–O^(17,25–28). Las bandas FTIR identificadas en este estudio coinciden en gran medida con las reportadas en la literatura (Tabla 1).

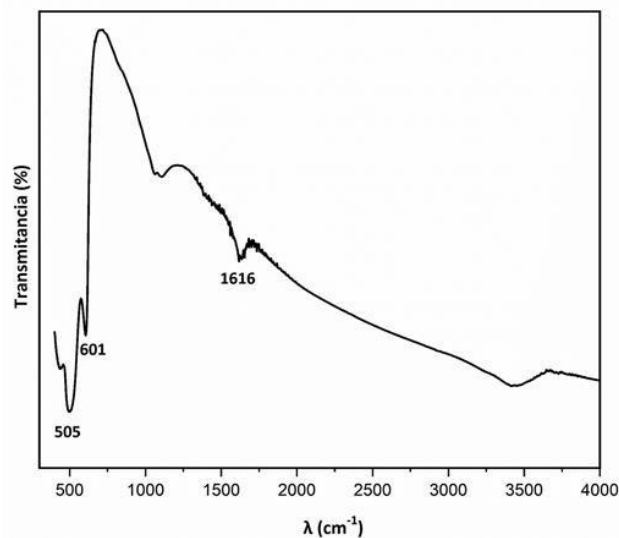


Figura 3. Espectros FTIR de la muestra NPsCuO.

Grupo	Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación	Referencias
Cu-O	431 - 597.5	Estiramiento asimétrico de Cu-O	(27)
	525 - 580		(28)
	522 - 590	Estiramiento de Cu-O	(16)
	431 - 543		(25)
	528 - 589		(15)
	660		(17)
	500 - 700		(26)
	520 - 610 - 668	(17)	
	533 - 585 ~1633	Estiramiento simétrico de Cu-O	(17)

Tabla 1. Bandas FTIR características del grupo Cu-O.

La **Figura 4** muestra el espectro de XRD de NPsCuO sintetizadas, en el rango de 20 a 90°, donde los picos observados en 32.73, 35.73, 38.95, 48.95, 53.77, 58.45, 61.75, 66.39, 68.31, 72.63, 75.47, 82.49 y 89.91° corresponden a los planos cristalinos (110), (11-1), (111), (20-2), (020), (202), (11-3), (31-1), (220), (311), (004), (31-3) y (13-1), respectivamente. Según el PDF n.º 00-048-1548, las posiciones de los picos coinciden con la fase monoclinica de CuO identificada como tenorita y grupo espacial C2/c, en concordancia con lo reportado en la literatura^(17,29). Los resultados de los patrones de difracción de CuO revelaron un alto nivel de reproducibilidad de la ruta de síntesis propuesta en este trabajo, considerando que las muestras se obtuvieron con una cristalización completa de NPsCuO. El grado de cristalinidad (Xc), calculado mediante la ecuación (2), alcanzó un valor del 99.9%.

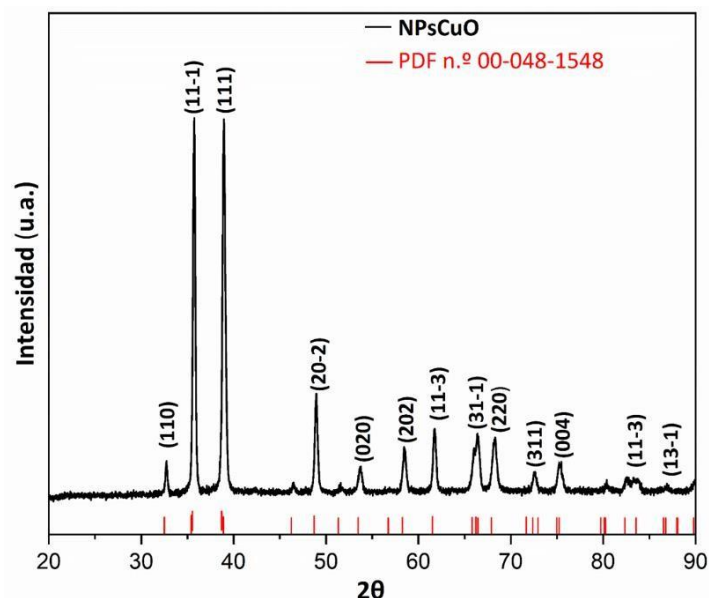


Figura 4. Patrones de DRX de muestras de NPsCuO calcinadas a 600 °C.

Los resultados de XRD se utilizaron para obtener los valores de RF, RB, RWP, REXP, y Chi² mediante refinamiento Rietveld (**Tabla 2** y **Figura 5a**). Estos valores reflejan la calidad del procedimiento de refinamiento y de las NPsCuO obtenidas. Cabe destacar que el factor R de Bragg (3.38%) está por debajo del umbral del 10% mencionado por Castro *et al.* (2019)⁽³⁰⁾ como criterio para una muestra adecuadamente refinada. El valor de Chi² (1.2) se encuentra dentro del rango de 1.0 a 1.3, por lo que se acepta como satisfactorio para un refinamiento de alta calidad⁽³⁷⁾, considerando la base de datos de la Crystallographic Open Database (COD ID 1011148). De acuerdo con los parámetros refinados, el CuO obtenido (tenorita, grupo espacial C2/c) tiene una proporción atómica de 1:1 entre O y Cu.

La **Figura 5b** muestra los valores de la distancia interatómica Cu–O (1.96 Å) y los ángulos de enlace Cu–O–Cu₁ (60.67°) y O₁–Cu₁–O₁ (154.57°), característicos del CuO⁽³²⁾. No se identificaron otras fases de óxidos de cobre ni posibles impurezas, ya sea por una reacción incompleta del procedimiento utilizado o por contaminación indeseada.

CuO	Parámetros de la celda unitaria						R _F	R _B	R _{WP}	R _{EXP}	Chi ²	Vol. de la celda unitaria (Å ³)
	α (°)	β (°)	γ (°)	a (Å)	b (Å)	c (Å)						
Referencia	90.0	99.5	90.0	4.65	3.41	5.11	-	-	-	-	-	79.9
COD ID 1011148												
En este trabajo	90.0	99.5	90.0	4.69	3.42	5.13	3.38	1.32	10.4	9.46	1.2	80.2

Tabla 2. Parámetros de red refinados comparados con la base de datos y factores de concordancia.

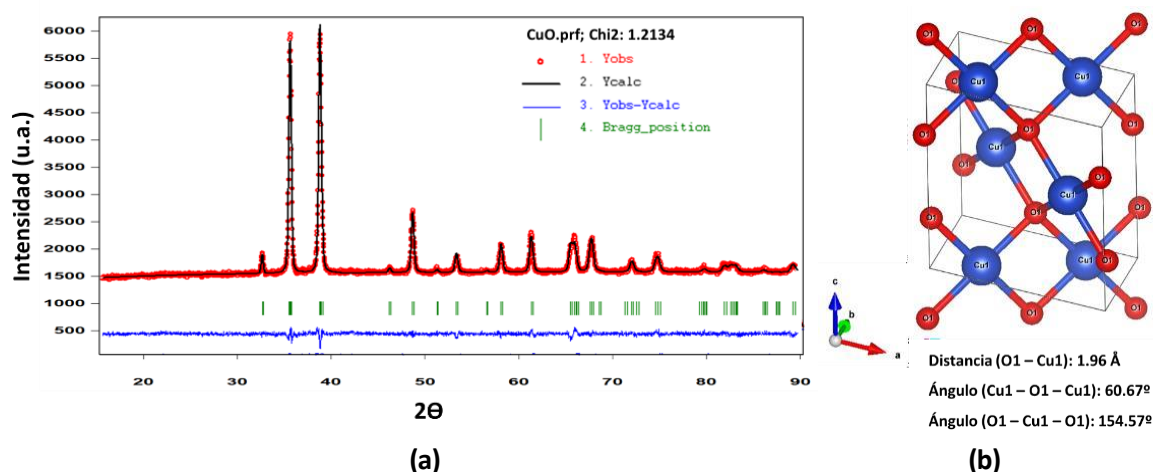


Figura 5. Refinamiento Rietveld del espectro de difracción de rayos X (a); estructura cristalina indicando la disposición atómica y distancias y ángulos interatómicos (b).

La **Tabla 3** presenta los valores promedio del tamaño de cristalita (t_{hkl}) calculados mediante los métodos de Scherrer y Williamson–Hall y el método de Rietveld. Los valores de t_{hkl} fueron muy semejantes para los tres métodos: 22 nm según Scherrer, 20 nm según Williamson–Hall y 22 nm según Rietveld. Es importante mencionar que el método de Rietveld utiliza todo el patrón de difracción, el método de Scherrer solo considera los dos picos de mayor intensidad (ubicados en 35.0° y 39.0°), mientras que el método de Williamson–Hall emplea los tres picos de difracción de mayor intensidad. El ajuste lineal para el método de Williamson–Hall se muestra en la **Figura 6**. Dado que el ancho a media altura del pico (FWHM) está influenciado tanto por efectos instrumentales como por las características de la muestra, y solo el refinamiento Rietveld corrige estos factores, este último método se considera el más adecuado para calcular con precisión el tamaño de cristalita⁽³⁸⁾.

En cuanto a los valores de microdeformación (ϵ), al comparar el método Williamson–Hall (64×10^{-4} , ϵ) con el refinamiento Rietveld (1.32×10^{-3} , ϵ), se obtuvieron valores del mismo orden de magnitud. Los bajos valores de ϵ sugieren la presencia de pocas imperfecciones cristalinas, como dislocaciones, que pueden ser atribuibles al procedimiento de síntesis o a la ausencia de contaminantes⁽³³⁾. Nikam *et al.*⁽³⁴⁾ señalan que una microdeformación positiva indica deformaciones inducidas por estrés en la red cristalina. Esta observación refuerza que el método de precipitación química empleado en este estudio produce un polvo de alta pureza con una nanoestructura uniforme, lo que probablemente contribuye al bajo valor de ϵ observado⁽³⁵⁾.

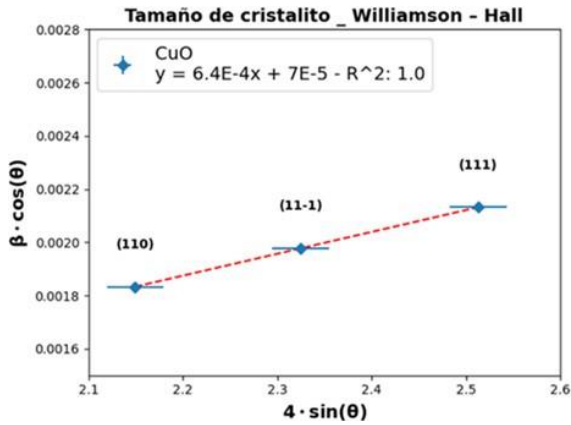


Figura 6. Ajuste lineal para el cálculo del tamaño de cristalito mediante el método Williamson-Hall considerando los 3 primeros picos de difracción.

Tabla 3. Comparación entre tamaños de cristalito y microdeformaciones obtenidos mediante los métodos de Scherrer, Williamson-Hall y Rietveld.

Método	t_{hkl} (nm)	Microdeformaciones ϵ (10^{-3})
Scherrer, dos picos de mayor intensidad	22.33	--
Williamson-Hall, 3 primeros picos	20.99	0.64
Rietveld, patrón completo	22.14	1.32

A partir del espectro XPS de barrido general (Mg K α) en el rango de 0–1100 eV, se confirma la presencia de Cu, O y C (**Figura 7a**). Del ajuste a la región Cu2p, en particular a la señal Cu2p $_{3/2}$, se obtienen dos picos ubicados alrededor de 933.85 eV y 935.75 eV, atribuidos a CuO y Cu(OH) $_2$, respectivamente. Esto, junto con las señales shake-up satellite (**Figura 7b**) observadas alrededor de 942.7 eV y 962.7 eV, con una separación de 20 eV, indica la presencia de solo Cu $^{2+}$ ⁽³⁶⁾. A su vez, el perfil de la señal Auger Cu LMM (**Figura 7c**), cuyo máximo se encuentra ubicado alrededor de 917.6 eV, confirma la presencia mayoritaria de CuO^(37–39). Del ajuste a la región O1s (**Figura 7d**) se obtienen tres picos, ubicados alrededor de 530.10 eV, 531.93 eV y 533.54 eV, respectivamente. La señal a 530.10 eV se asigna a oxígeno proveniente de la red de CuO; a 531.93 eV, a grupos OH^- ; y a 533.54 eV, a H $_2$ O adsorbida en la superficie⁽³⁶⁾. Del ajuste a la región C1s (**Figura 7e**) se obtienen dos picos: el principal a 284.8 eV (pico de referencia de carbono adventicio) y otro pequeño a unos 288.12 eV. El primero se asigna a CH^- y C–C, y el segundo podría asignarse a especies del tipo carboxílicas provenientes de contaminación superficial o ambiental^(36,37).

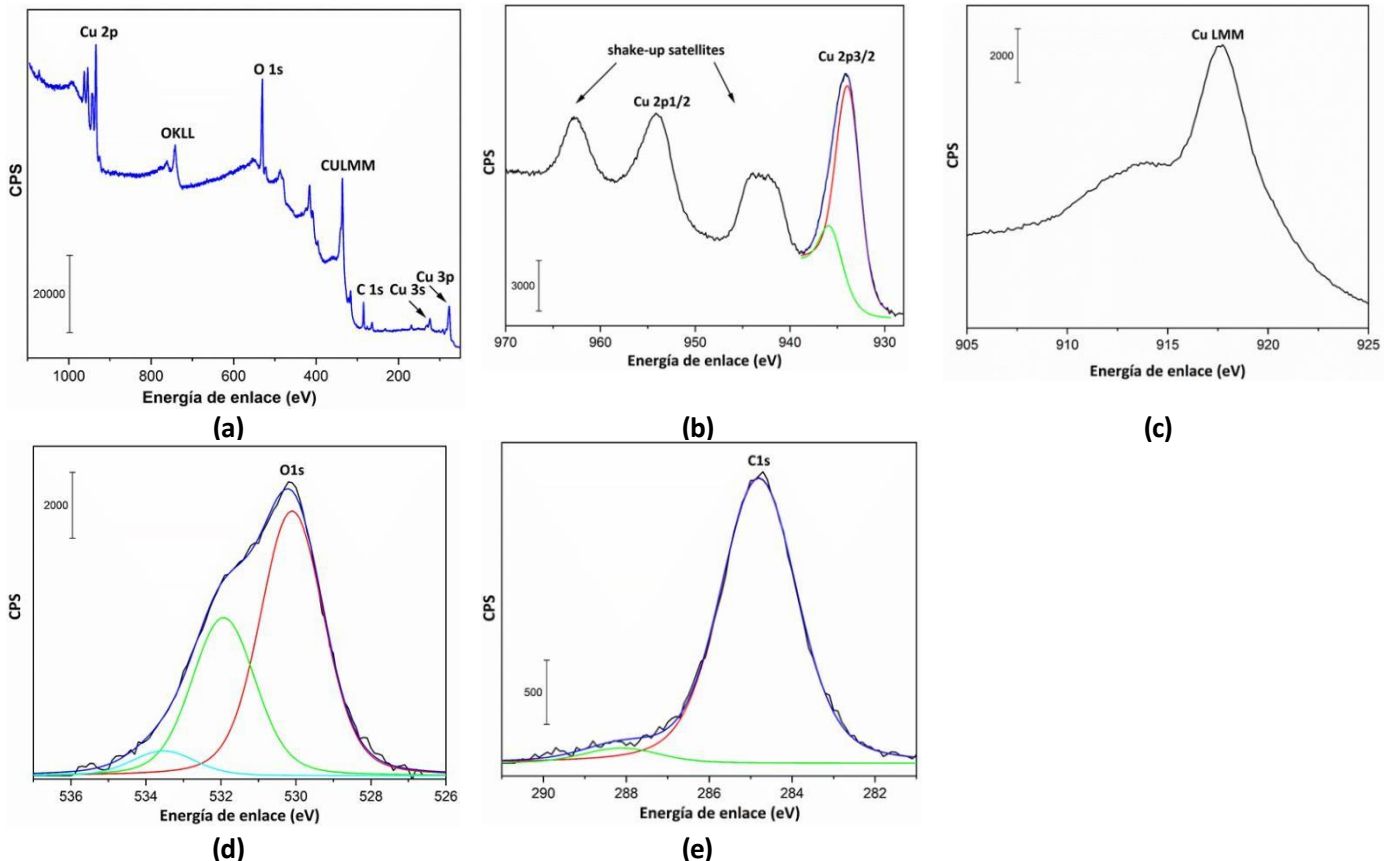


Figura 7. Espectros XPS de NPs CuO; Cu2p(a); Auger CuLMM (b) y O 1s (b).

CONCLUSIONES

La ruta de síntesis propuesta para obtener nanopartículas de óxido de cobre(II) mediante el método de precipitación química en medio acuoso ha demostrado ser eficaz para la producción de materiales de alta pureza. Las nanopartículas presentaron morfología semiesférica y un tamaño promedio de 124 nm según MEB. La cristalización fue completa a 600 °C, confirmándose mediante DRX con formación de una fase monoclinica con grupo espacial C2/c. Los resultados del análisis de Williamson-Hall revelaron bajos valores de microdeformaciones demostrando así propiedades estructurales favorables. El refinamiento de Rietveld permitió una caracterización detallada de la estructura cristalina, mientras que el análisis por XPS detectaron la presencia mayoritaria de CuO. Finalmente, estos resultados destacan la viabilidad del método de precipitación química acuosa como un enfoque rápido, sencillo y escalable para la producción de CuO monoclinico de alta pureza, adecuado para su implementación a escala industrial, así como en diversas aplicaciones biomédicas.

Declaración de financiamiento:	Los autores agradecen a CONACYT/PROCIENCIA II/FEEI Paraguay por el apoyo financiero a lo largo del proyecto INC01-373.
Declaración de conflicto de intereses:	Los autores declaran no tener conflictos de intereses.
Declaración de autores:	Los autores aprueban la versión final del artículo.
Contribución de autores:	PC: Redacción del artículo, análisis de laboratorio, interpretación de datos y diseño experimental; MM: Asesoría, análisis de datos, diseño experimental, redacción y edición del manuscrito; OF, EC: Revisión técnica y edición del documento; ME: Análisis de laboratorio, interpretación de resultados y revisión del manuscrito; KS: Revisión crítica y edición del manuscrito; JF: Análisis de laboratorio, revisión y edición del manuscrito; AR: Revisión técnica e interpretación de resultados.
Revisión por pares:	Este artículo fue evaluado mediante un proceso de revisión por pares anónimos, conforme al procedimiento de transparencia editorial de la revista. Las observaciones y sugerencias de los revisores fueron consideradas por los autores hasta alcanzar la versión final publicada, garantizando la integridad científica del trabajo y la confidencialidad de los evaluadores.
Disponibilidad de datos:	Los datos están disponibles previa solicitud al autor corresponsal.

REFERENCIAS

- Swain G, Shinjo N. Comparing Biofouling Control Treatments for Use on Aquaculture Nets. *Int J Mol Sci.* 2014;15(12):22142-54. Doi: <https://doi.org/10.3390/ijms151222142>
- Prado JV, Vidal AR, Durán TC. Application of copper bactericidal properties in medical practice. *Rev Med Chil.* 2012;140(10):1325-32. Doi: <https://doi.org/10.4067/S0034-98872012001000014>
- Grass G, Rensing C, Solioz M. Metallic Copper as an Antimicrobial Surface. *Appl Environ Microbiol.* marzo de 2011;77(5):1541-7. Doi: <https://doi.org/10.1128/AEM.02766-10>
- Cardona Arenas B. La pintura ocular en el Egipto antiguo: ¿cosmética o terapéutica?. *Eye painting in Ancient Egypt: cosmetic or therapeutic.* 2009; Disponible en: <https://riull.ull.es/xmlui/handle/915/21536>
- Ngece K, Khwaza V, Paca AM, Aderibigbe BA. The Antimicrobial Efficacy of Copper Complexes: A Review. *Antibiotics.* 2025;14(5):516. Doi: <https://doi.org/10.3390/antibiotics14050516>
- Vincent M, Hartemann P, Engels-Deutsch M. Aplicaciones antimicrobianas del cobre. *Revista Internacional de Higiene y Salud Ambiental.* 2016;219(7):585-91. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2016.06.003>
- CDA Press Releases: March 25, 2008, U.S. EPA Approves Registration of Antimicrobial Copper Alloys. Disponible en: https://www.copper.org/about/pressreleases/2008/pr2008_Mar_25.html
- Mohammadhassan Z, Mohammadkhani R, Mohammadi A, Zaboli KA, Kaboli S, Rahimi H, et al. Preparation of copper oxide nanoparticles coated with bovine serum albumin for delivery of methotrexate. *Journal of Drug Delivery Science and Technology.* 2022;67:103015. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2021.103015>
- Abdelkareem S, El-Sayed MMH, Yacoub N, Reda A, Butera V, Camellone MF, et al. Nanopartículas de óxido de cobre como vehículos de administración de diferentes fármacos de Pt (ii): evaluación experimental y teórica. *J Mater Chem B.* 2025;13(32):10027-42. Doi: <https://doi.org/10.1039/D4TB02636E>

10. Silva N, Ramírez S, Díaz I, García A, Hassan N. Síntesis sonoquímica fácil, rápida y reproducible de nanopartículas de CuO. *Materiales*. 2019;12(5):804. Doi: <https://doi.org/10.3390/ma12050804>
11. Mai XT, Duong TM, Nguyen DN, To TH, Luc HH, Tran PD, et al. Síntesis sol-gel de nanopartículas de CuO y su uso como catalizador para la reducción electroquímica de CO₂. *Tecnología energética*. 2025;13(1):2401486. Doi: <https://doi.org/10.1002/ente.202401486>
12. Dodoo-Arhin D, Leoni M, Scardi P. Microemulsion Synthesis of Copper Oxide Nanorod-Like Structures. *Mol Cryst Liq Cryst*. 2012;555(1):17-31. Doi: <https://doi.org/10.1080/15421406.2012.634357>
13. Bhosale SR, Ghatage SA, Wahane PN, Bhosale RR, Jagadhane KS, Patil DN, et al. Formation of CuO nanostructures via chemical route for biomedical applications. *Chem Phys Lett*. 2022; 808:140122. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.140122>
14. Grigore ME, Biscu ER, Holban AM, Gestal MC, Grumezescu AM. Methods of Synthesis, Properties and Biomedical Applications of CuO Nanoparticles. *Pharmaceuticals*. 2016;9(4):75. Doi: <https://doi.org/10.3390/ph9040075>
15. Prathap N, Dravid N, Kaarmukhilnilavan SR, Shivakumar MS, Venkatesan S, Shaik MR, et al. Copper Oxide Nanoparticles Synthesized from *Indigofera linnaei* Ali and This Plant's Biological Applications. *Inorganics*. 2023;11(12):462. Doi: <https://doi.org/10.3390/inorganics11120462>
16. Nzilu DM, Madivoli ES, Makhanu DS, Wanakai SI, Kiprono GK, Kareru PG. Síntesis verde de nanopartículas de óxido de cobre y su eficiencia en la degradación del antibiótico rifampicina. *Representante de ciencia*. 2023;13(1):14030. Doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-023-41119-z>
17. Luna IZ, Hilary LN, Chowdhury AMS, Gafur MA, Khan N, Khan RA. Preparation and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles Synthesized via Chemical Precipitation Method. *Open Access Libr J*. 2015;2(3):1-8. Doi: <https://doi.org/10.4236/oalib.1101409>
18. Rincón-Joya M, Raba-Páez AM, Barba-Ortega J. Obtención de partículas de óxido de cobre a bajo costo, para ser aplicadas en medio acuoso contaminado. 2016;21(1):89-96. Doi: <https://doi.org/10.22463/0122820X.674>
19. Momma K, Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J Appl Crystallogr*. 2011;44(6):1272-6. Doi: <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
20. Toby BH. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffr*. 2006;21(1):67-70. Doi: <https://doi.org/10.1154/1.2179804>
21. Nikam CU, Kadam SR, Shitole RS, Birajdar AP, Barote VK, Wadgaonkar SR, et al. Williamson-Hall and Size-strain plot based micro-structural analysis and evaluation of elastic properties of Dy³⁺ substituted Co-Zn nano-spinels. *J Phys Conf Ser*. 2023;2426(1):012029. Doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2426/1/012029>
22. Campos-Quirós A, Paniagua-Murillo K, Valladares-Castrillo G, Cubero-Sesin JM, Cordero-Arias L. Análisis cualitativo y cuantitativo de fosfatos de calcio por difracción de rayos-X mediante los métodos de Scherrer, Williamson-Hall y refinamiento de Rietveld. *Revista Tecnología en Marcha*. 2022, 2426: 104-115. Doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2426/1/012029>
23. Rakibul Islam M, Farzana N, Rajbanul Akhond M, Rahaman M, Jahidul Islam M, M. Syed I. DFT-aided experimental investigation on the electrochemical performance of hetero-interface-functionalized CuO nanoparticle-decorated MoS₂ nanoflowers for energy storage applications. *Mater Adv*. 2024;5(6):2491-509. Doi: <https://doi.org/10.1039/D3MA00858D>
24. Zheng C, Cao J, Zhang Y, Zhao H. Insight into the Oxidation Mechanism of a Cu-Based Oxygen Carrier (Cu → Cu₂O → CuO) in Chemical Looping Combustion. *Energy Fuels*. 2020;34(7):8718-25. Doi: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.0c00941>
25. Suresh S, Ilakiya R, Kalaiyan G, Thambidurai S, Kannan P, Prabu KM, et al. Green Synthesis of Copper Oxide Nanostructures using *Cynodon dactylon* and *Cyperus rotundus* Grass Extracts for Antibacterial Applications. *Ceram Int*. 2020;46(8):12525-37. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.015>
26. Ananth A, Dharaneedharan S, Heo MS, Mok YS. Copper oxide nanomaterials: Synthesis, characterization and structure-specific antibacterial performance. *Chem Eng J*. 2015;262:179-88. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.083>
27. Arunkumar B, Johnson Jeyakumar S, Jothibas M. A sol-gel approach to the synthesis of CuO nanoparticles using *Lantana camara* leaf extract and their photo catalytic activity. *Optik*. 2019;183:698-705. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.02.046>
28. Padil VVT, and Černík M. Green synthesis of copper oxide nanoparticles using gum karaya as a biotemplate and their antibacterial application. *Int J Nanomedicine*. 2013;8:889-98. Doi: <https://doi.org/10.2147/IJN.S40599>
29. Baran T, Visibile A, Busch M, He X, Wojtyła S, Rondinini S, et al. Copper Oxide-Based Photocatalysts and Photocathodes: Fundamentals and Recent Advances. *Molecules*. 2021;26(23):7271. Doi: <https://doi.org/10.3390/molecules26237271>
30. Castro LAB, Vargas R, Martínez E, Bonillo T. Análisis estructural del sistema Cu-In-Se-S usando el método de Rietveld. *Rev Colomb Mater*. 2019;(13):9-19.
31. García MR. Introducción al método Rietveld. *Cdle Energ Ed*. 2007;12:7-16.

32. Tran TH, Nguyen VT. Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review. *Int Sch Res Not*. 2014;2014(1):856592. Doi: <https://doi.org/10.1155/2014/856592>
33. Campos-Quirós A, Paniagua-Murillo K, Valladares-Castrillo G, Cubero-Sesin JM, Cordero-Arias L. Análisis cualitativo y cuantitativo de fosfatos de calcio por difracción de rayos-X mediante los métodos de Scherrer, Williamson-Hall y refinamiento de Rietveld. *Revista Tecnología en Marcha*. 2022; 35(4): 104-115. Doi: <http://dx.doi.org/10.18845/tm.v35i4.5664>
34. Nikam CU, Kadam SR, Shitole RS, Birajdar AP, Barote VK, Wadgnae SR, et al. Williamson-Hall and Size-strain plot based micro-structural analysis and evaluation of elastic properties of Dy³⁺ substituted Co-Zn nano-spinels. *J Phys Conf Ser*. 2023;2426(1):012029. Doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2426/1/012029>
35. Saleh TA, Gupta VK. *Nanomaterial and Polymer Membranes: Synthesis, Characterization, and Applications*. Elsevier; 2016. 286 p.
36. Biesinger MC. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. *Surf Interface Anal*. 2017;49(13):1325-34. Doi: <https://doi.org/10.1002/sia.6239>
37. Akhavan O, Azimirad R, Safa S, Hasani E. CuO/Cu(OH)₂ hierarchical nanostructures as bactericidal photocatalysts. *J Mater Chem*. 2011;21(26):9634-40. Doi: <https://doi.org/10.1039/C0JM04364H>
38. Moulder JF, Stickle WF, Sobol PE, Bomben KD. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, MN, 1992. There No Corresp Rec This Ref. 1992;52-3.
39. Wagner CD. *The NIST X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) database*. Gaithersburg, MD: U.S. Dept. of Commerce, National Institute of Standards and Technology; 1991.