

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République algérienne démocratique et populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب

Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib

Faculté des Sciences et de Technologie

Département de Science de la Matière

de Science de la Matière

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Synthesis and Characteristics of Metal Organic Frameworks (MOFs) with Applications

Présenté par : Bentrari Faiza

Soutenue le 17/06/2026 Devant le jury composé de :

BELARBI lahcen	Pr	U.AinTémouchent	Président
Sediri Khaldia	MCA	U.AinTémouchent	Examinatrice
Argoub Asmaa	MCB	U.AinTémouchent	Encadrante

Année Universitaire 2025/2026

Remercîments

Avant tout, je remercie Allah le Tout-Puissant de m'avoir accordé la santé, la patience et la volonté nécessaires pour mener ce travail à son terme.

J'adresse mes sincères remerciements à mon encadrant **Dr. Argoub Asmaa** pour avoir accepté de diriger ce mémoire, pour sa disponibilité, ses précieux conseils, son accompagnement et son soutien tout au long de cette étude.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à **Mr .BELARBI lahcen** pour avoir accepté de présider le jury de soutenance, ainsi qu'à **Mme . Sediri Khaldia** pour l'honneur qu'elle m'a fait en participant à l'évaluation de ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi aux ingénieurs et au personnel des laboratoires sollicités pour leur aide, leur disponibilité et leur précieuse collaboration.

Enfin, je remercie chaleureusement toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation et à l'aboutissement de ce mémoire.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail aux êtres les plus précieux de ma vie.

*À mon très cher père **BENTRARI MUSTAPHA**,
pour tous les sacrifices, le soutien et la confiance que tu m'as toujours accordés. Ta fierté est ma
plus grande motivation.*

*À ma très chère mère **HASSAINE RABEAA**,
source de tendresse, d'amour et de courage. Merci pour tes prières, ta patience et ta présence à
chaque étape de ma vie. Je t'aime infiniment maman.*

*À ma chère sœur **HANNANE**,
et à mes chers frères **ABDELHAK, BRAHIM, SIDI MOHAMMED et WAHBI**,
merci pour votre amour, vos encouragements et votre soutien indéfectible. Vous êtes ma force au
quotidien.*

*À mes adorables nièces et neveux,
qui illuminent ma vie par leur innocence et leur affection.*

*À mes belles-sœurs **SIHEM et SALIHA**, ainsi qu'à mon beau-frère **ABDELKADER**,
pour leur soutien et leurs encouragements.*

*À mes très chers amis **CHAIMAA, KAMILIA et HICHEM**,
merci pour votre amitié sincère, votre présence et tous les beaux souvenirs partagés, ainsi qu'à
SAFA KAWTAR qui m'a aidée à réaliser ce travail.*

*Sans oublier **mon gérant** ainsi que **mes collègues de travail**,
qui m'ont soutenue et encouragée tout au long de ce Master.*

*Et une pensée pleine d'émotion pour mon frère **BENTRARI ABDERRAHIM**,
parti trop tôt.*

*Que Dieu t'accorde Sa miséricorde et t'accorde le repos éternel. Tu resteras à jamais dans nos
cœurs.*

Faiza BENTRARI

Sommaire

Remerciements

Dédicace

Listes des figures

Listes des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique.....	4
I. matériaux hybrides organique inorganique :	5
I.1 Définition sur les MOFs :	5
I.2 Historique et évolution des MOFs :	5
I.3 Cristallinité et porosité de MOFs :	7
I.4 élément constitution du MOF	9
I.4.1 Ligands organiques :	9
I.4.2 Nœuds inorganiques (SBUs) :	10
II. propriétés fondamentales des MOFs :	11
III. les applications des MOFs :	13
III.1 Stockages et séparation des gaz :	13
III.2 Adsorption et dépollution :	15
III.3 Catalyse hétérogène :	15
III.4 Capteurs chimiques :	16
III.5 Supports biomédicaux :	17
IV. Définition sur l'Urée et leur application :	19
IV.1 Définition :	19
IV.2 Propriétés physico-chimiques de l'Urée :	20
IV.3 Domaines d'application d'urée :	20

IV.3.1 Utilisation agricole	21
IV.3.2 Utilisations industrielles.....	21
IV.3.3 Utilisations médicales.....	22
V. Caractérisation analytique et structurale :.....	22
V.1 La diffraction des rayons X (DRX) :	22
V.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :	23
VI. Synthèse des MOFs assistée par ultrasons : approche sonochimique :	24
Chapitre II : Etude expérimentale	26
Introduction :	27
I .Matériels et produits utilisés :	27
I.1 Matériels et équipements :	27
Les expériences de synthèse du MOF-5 ont été réalisées en utilisant les équipements suivants :.....	27
I.2 Produits utilisés :	28
II Modes opératoires :	28
II.1 Protocole de synthèse du ZnO :	28
II.2 Protocole de synthèse sonochimique des MOF-5 et composite MOF-5@CO(NH ₂) ₂ :	29
II.3 Fabrication d'un pansement antibactérien hydratant à base composite MOF-5@CO(NH ₂) ₂ :.....	30
II.3.1 Optimisation de la masse :	30
II.3.2 Réalisation des échantillons destiné au test d'humidité :.....	31
II.3.3 Protocole de libération de ZnO sous Humidité Contrôlée (HR 75%, 37°C).....	32
II.3.4 Mesures analytiques	33
II.3.5 Modélisation cinétique	33
II.3.6 Cinétique de dégradation.....	33
II.4 Protocole expérimental d'évaluation de l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion en puits (AWDT) :	34

Chapitre III : Résultats et Discussions.....	35
I. Caractériser les différents matériaux synthétisés.....	36
I.1 Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X (DRX) :.....	36
I.2 Caractérisation par spectroscopie FTIR :	37
II. Évaluation de l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion en puits (AWDT) :.....	39
III. libération de ZnO sous Humidité Contrôlée.....	43
III.1 Mesures analytiques :	43
II.2 Modélisation cinétique- modèle de Korsmeyer-Peppas :	45
II.3 Cinétique de dégradation- modèle d'ordre 1 :.....	46
II.4 Corrélation pH-Absorption :	47
Conclusion générale :.....	50
Références Bibliographique	52
Résumé.....	59
Abstract.....	60
الملخص.....	61

Listes des figures

Figure 1 : structure du MOF-5.....	6
Figure 2: Structures du cluster.....	7
Figure 3: Exemples d'unités de construction secondaires d'après H. Li et al.....	8
Figure 4: MOF présentant des fonctionnalités et des tailles de pores variables.....	9
Figure 5: exemple de quelques ligands utilisés dans la construction des MOF.	10
Figure 6: Clusters métalliques (les polyèdres montrent la coordination métallique).....	11
Figure 7: « M » représente, selon le cas, Al, Fe, Cr ou V, et « R » un groupement organique... 13	
Figure 8: Système de séparation par adsorption modulée en pression (PSA).....	14
Figure 9: Illustration de l'élimination par adsorption d'antibiotiques à l'aide de Fe-MOF.....	15
Figure 10: Vue schématique de l'activité catalytique sélective du MnFe-MOF-74][42].	16
Figure 11: Courbes représentant les capacités d'absorption du CO ₂ de différents MOFs.....	17
Figure 12: Illustration des applications des MOFs comme vecteur thérapeutique.....	18
Figure 13: Molécule d'Urée	19
Figure 14: Urée granulé	20
Figure 15: Diagramme d'énergie d'une molécule dans le domaine de l'infrarouge.....	23
Figure 16: Synthèse d'un MOF et composite MOF-5@CO(NH ₂) ₂	29
Figure 17: représente la préparation et l'homogénéisation de la solution d'alginate de sodium	30
Figure 18: les échantillons préparés en différentes quantités 1% - 15% de composite MOF-5@CO(NH ₂) ₂	31
Figure 19: tranches de masse ≈ 0.5g destinées au test d'humidité via le dessiccateur.....	31
Figure 20: appareil Dessiccateur	32
Figure 21: diffractogramme de MOF-5 , Zn-O et MOF-5@CO(NH ₂) ₂ , ...	36
Figure 22: Spectre IR-ATR de H ₂ BDC, MOF-5 , Zn-O, MOF-5@CO(NH ₂) ₂ , CO(NH ₂) ₂	38
Figure 23: Activité antibactérienne du MOF-5@CO(NH ₂) ₂ contre S. aureus et P. aeruginosa .40	
Figure 24: Évolution temporelle de l'absorption (% Absorption) et de la masse résiduelle (mt/m ₀).....	45
Figure 25 : cinétique % Absorption en fonction du temps selon modèle de Korsmeyer-Peppas.	45
Figure 26 : cinétique de dégradation en fonction du temps.....	46
Figure 27 : Variation de ΔpH en fonction d'absorption.....	47
Figure 28 : variation de mt/m ₀ en fonction d'absorption	48

Listes des tableaux

Tableau 1 : représente les produits utilisés.....	28
Tableau 2: représente les résultats des diamètres de zone d'inhibition en millimètre.....	41
Tableau 3: Comparaison de l'activité antibactérienne avec celle rapportée dans la littérature.	41
Tableau 4: Évolution du pH et du potentiel électrochimique au cours du temps.....	43
Tableau 5: Évolution de l'absorption d'humidité et de la masse résiduelle	44

Liste des abréviations

MOF : Metal Organic Framework

MOF-5 : Metal Organic Framework-5

AC : Activated Carbon / Charbon actif

CN : Coordination Number / Nombre de coordination

CO : Monoxyde de carbone

CO₂ : Dioxyde de carbone

DRX : Diffraction des Rayons X

EtOH : Éthanol

FT-IR / FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

H₂BDC : Acide téréphtalique

MIL : Materials of Institut Lavoisier

OH : Groupe Hydroxyle

SBU : Secondary Building Unit / Unité de Construction Secondaire

TEA : Triéthylamine

ZnO : l'oxyde de zinc

ZA :Acetate de Zinc

U :Urée

BU :BDC+Urée

TA :Température Ambiante

SC :Sonochimique

L'IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

CAU : Université Christian Albrecht)

NU : Northwestern Université

MIP : Matériaux de l'Institut de Paris

fcu : cubique à faces centrées)

PCN : Porous Coordination Network

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale :

Les réseaux métallo-organiques (Metal-Organic Frameworks, MOFs) constituent une classe émergente de matériaux hybrides poreux, résultant de l'auto-assemblage coordonné de nœuds métalliques (ions ou clusters) et de ligands organiques multidentates. Cette architecture modulaire confère aux MOFs des propriétés exceptionnelles, notamment une surface spécifique élevée, une porosité ajustable et une grande diversité structurale. Contrairement aux matériaux poreux traditionnels tels que les zéolithes, dont la rigidité tétraédrique limite la gamme des tailles de pores, les MOFs offrent une flexibilité conceptionnelle permettant d'adapter finement leurs caractéristiques physico-chimiques à des applications ciblées[1, 2]. Nés de la convergence entre la chimie de coordination et l'ingénierie cristalline au début des années 1990, ces matériaux ont rapidement dépassé le cadre du stockage de gaz et de la catalyse hétérogène pour s'imposer dans des domaines innovants tels que la délivrance contrôlée de principes actifs, la dépollution et la biomédecine[3, 4]. Grâce à leur porosité élevée, leur grande surface spécifique et leur composition modulable, les MOFs offrent un fort potentiel dans les domaines biologique et médical. Leur structure peut être adaptée par le choix du métal ou du ligand organique, permettant ainsi d'ajuster leurs propriétés physicochimiques et biologiques. Parmi les métaux les plus appropriés pour les applications biomédicales figurent le calcium, le magnésium, le zinc, le fer, le titane et le zirconium en raison de leur faible toxicité. De plus, la fonctionnalisation des ligands organiques permet d'améliorer les interactions avec les systèmes biologiques. Ces caractéristiques rendent les MOFs particulièrement prometteurs pour le transport contrôlé de médicaments, l'imagerie médicale, les applications antimicrobiennes et d'autres usages thérapeutiques. Les BioMOFs, spécialement conçus pour les applications biologiques, combinent biocompatibilité, fonctionnalité et capacité de chargement élevée, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives en nanomédecine et en délivrance ciblée des agents thérapeutiques[5, 6]. Parmi les MOFs les plus documentés, le MOF-5, élaboré à partir de clusters de zinc(II) et de ligands téréphtalates, se distingue par sa structure cubique tridimensionnelle et sa porosité intrinsèque élevée. Toutefois, sa sensibilité relative à l'hydrolyse et l'absence d'activités biologiques intrinsèques limitent son utilisation directe dans le domaine médical. La fonctionnalisation ou l'encapsulation de ces architectures avec des molécules bioactives, telles que l'urée [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$], ouvre des perspectives prometteuses pour le développement de matériaux multifonctionnels. L'urée, reconnue pour ses propriétés hydratantes, kératolytiques et son rôle dans la modulation de la barrière cutanée, peut ainsi

Introduction générale

conférer au composite une action cicatrisante et antibactérienne, répondant aux exigences croissantes des pansements de nouvelle génération [7-10]. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est la synthèse sonochimique du composite MOF-5@CO(NH₂)₂ et son évaluation comme matériau actif pour la conception de pansements à action hydratante et antibactérienne. L'approche sonochimique, privilégiée pour sa capacité à induire une nucléation homogène et une cristallisation rapide à température ambiante, permet d'obtenir des matériaux nanostructurés aux propriétés optimisées sans recourir à des traitements thermiques sévères. Cette méthodologie favorise également une incorporation maîtrisée de l'urée au sein de la matrice poreuse, préservant l'intégrité structurale du MOF-5 tout en garantissant une libération progressive du principe actif [11, 12].

Cette mémoire s'articule autour de trois chapitres principaux :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique approfondie sur les MOFs, abordant leurs principes structuraux, leur cristallinité, leur porosité, ainsi que leurs propriétés et applications.

Le deuxième chapitre détaille la méthodologie expérimentale, incluant la synthèse du MOF-5, la préparation du nanocomposite ZnO–urée et du composite MOF-5@CO(NH₂)₂, ainsi que la fabrication du pansement fonctionnel.

Le troisième chapitre expose les résultats de caractérisation structurale, morphologique et fonctionnelle des matériaux synthétisés, suivis d'une discussion portant sur leurs performances en termes de cinétique de libération, d'activité antibactérienne.

Une conclusion générale synthétisera les apports de cette étude, en soulignant les performances du composite développé, et proposera des perspectives d'optimisation.

Chapitre I : Etude bibliographique

I. matériaux hybrides organique inorganique :

I.1 Définition sur les MOFs :

Selon la nomenclature officielle de l'IUPAC (2013), un réseau métallo-organique (Metal-Organic Framework, MOF) est défini comme « un réseau de coordination construit à partir de ligands organiques et présentant une porosité potentielle ». Popularisé dès 1995 par les travaux pionniers de Yaghi et al., le terme MOF s'est progressivement imposé dans la littérature, bien que sa délimitation conceptuelle ait fait l'objet de débats au sein de la communauté scientifique. Ces échanges ont conduit à l'intégration explicite de la notion de « réseau de coordination », soulignant ainsi le caractère hybride et structuré de ces matériaux [13]. D'un point de vue structural, les MOFs résultent de l'auto-assemblage coordonné de nœuds métalliques (ions isolés ou clusters, tels que les oxo-clusters) et de ligands organiques multidentates. Ces ligands, généralement porteurs d'atomes donneurs d'oxygène ou d'azote, sont majoritairement de nature carboxylate, bien que leur grande diversité chimique permette une modularité architecturale quasi infinie. Une caractéristique intrinsèque et largement documentée des MOFs réside dans leur porosité contrôlée [14]. ils forment des charpentes cristallines tridimensionnelles dont les cavités internes deviennent accessibles après activation thermique, sous vide ou par échange de solvant. Cette porosité ajustable, combinée à la possibilité de fonctionnaliser sélectivement les nœuds métalliques et les ligands, confère aux MOFs une polyvalence exceptionnelle, justifiant leur exploitation dans des domaines allant du stockage de gaz à la biomédecine.

I.2 Historique et évolution des MOFs :

Ces dernières années, des progrès considérables ont été réalisés dans le domaine des composés hybrides organiques-inorganiques. La synthèse et la caractérisation de solides infinis, rigides, poreux et bien définis, liés de manière covalente en une, deux ou trois dimensions (1D, 2D et 3D), constituent un domaine en pleine expansion. en particulier dans la conception de réseaux poreux cristallins à architecture contrôlée. les matériaux construits à partir d'auto-assemblage d'unités inorganiques (centres métalliques ou clusters) reliées à des composés organiques par des liaisons de coordination [15]. Cette famille de matériaux, appelés polymères de coordination, est également connue sous le nom de réseaux métallo-organiques (MOF). Leur modularité structurale et leur porosité ajustable en font des candidats de choix pour de nombreuses applications technologiques. par exemple les composés à base d'assemblages

Chapitre I : Etude bibliographique

pontés par des cyanures $\text{Zn}(\text{CN})_2$, et $\text{Cd}(\text{CN})_2$ les analyses cristallographiques révèlent qu'ils cristallisent selon une topologie de type diamant étendue. Hoskins et al. ont remplacé avec succès le cyanure par du 4,4',4'',4'''-tétracyanotétraméthane et les centres métalliques tétraédriques par du cuivre[16]. En 1994, Ohba et al. ont rapporté la caractérisation complète d'une chaîne polymérique unidimensionnelle à ponts cyano bimétalliques, $[\text{Ni}(\text{en})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, illustrant la diversité structurale accessible par ingénierie cristalline. Bien que le concept ait été clairement présenté dans les années 1990, la quantité de travaux sur ce sujet est restée modeste jusqu'à la réalisation de MOF poreux par Yaghi et al[17, 18]. Le MOF-5, également connu sous le nom d'IRMOF-1, a été produit par l'équipe du professeur Yaghi à l'Université du Michigan [19]. Ce matériau cristallin de formule $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$, les dimensions du MOF-5 sont illustrées à la figure 1. Il est observable que les cations de zinc (en bleu) sont disposés en tétraèdre autour d'un atome d'oxygène (en rouge), créant ainsi le centre des sommets du réseau. Les clusters de zinc ainsi créés sont connectés les uns aux autres par des ligands de téréphtalate. La présence d'un invité à l'intérieur du nanoréseau peut entraîner une légère modification de sa structure cubique.

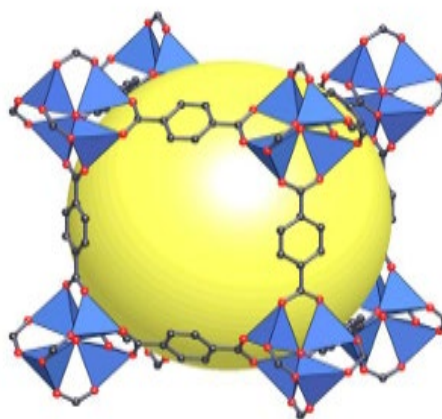


Figure 1 : structure du MOF-5.

Dans la foulée de ces découvertes, la famille des MOFs s'est considérablement enrichie avec le développement de matériaux à haute stabilité hydrothermale et à porosité hiérarchique. Le MIL-101 est constitué de composants organiques et inorganiques qui sont unis par des liaisons

Chapitre I : Etude bibliographique

robustes. Il s'agit donc d'un MOF mésoporeux à base de chrome téréphtalate, caractérisé par des pores de grande taille et une surface spécifique hors du commun [21] qui peut atteindre 4230 m². Son architecture repose sur l'assemblage de supers tétraèdres $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CO}_2)_6]$ reliés par des ligands organiques, générant deux types de cages polyédriques (figure.4). Le super tétraèdre lui-même possède une caractéristique microporeuse, car il contient des pores de 8.7 Å de diamètre, construit à partir de trois trimères de chrome liés par l'intermédiaire des atomes d'oxygène qui font le lien entre les ligands téréphtalates. L'assemblage de fenêtres pentagonales de 12 x 12 Å a permis la construction de la première cage d'un diamètre de 29 Å. La seconde cage, plus grande de 34 Å de diamètre, est constituée par l'arrangement alternatif de ces mêmes fenêtres pentagonales (12 x 12 Å) et d'autres hexagonales (14,7 x 16 Å) [3].

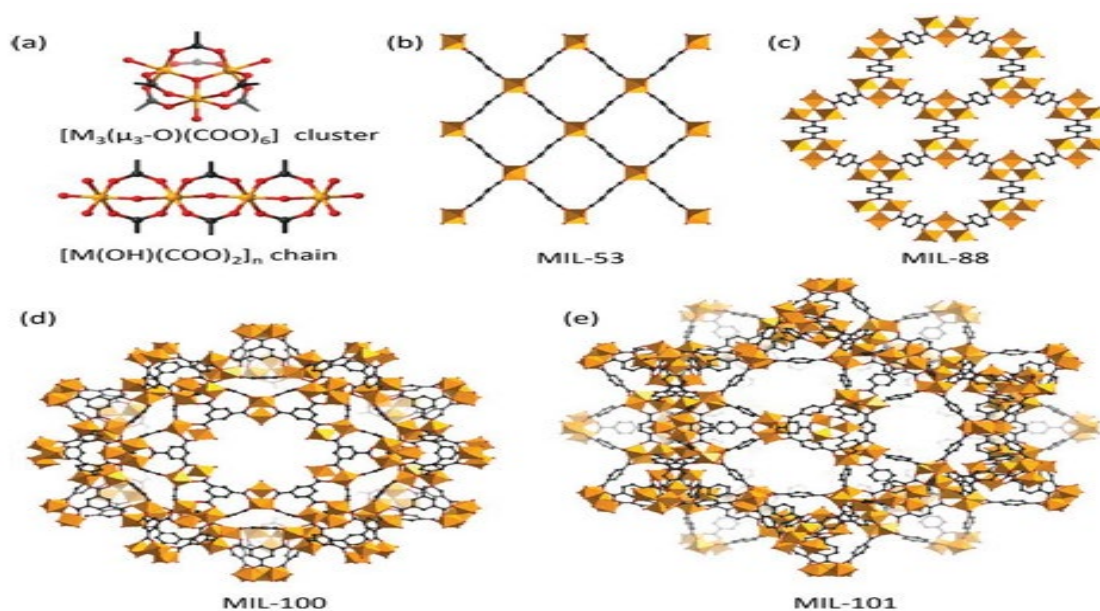


Figure 2: Structures du cluster.

I.3 Cristallinité et porosité de MOFs :

Ces caractéristiques sont basées sur la porosité à l'échelle moléculaire. Par exemple, les zéolites, qui sont des aluminosilicates inorganiques, possèdent ces caractéristiques et sont employées à l'échelle industrielle depuis plusieurs décennies en tant que catalyseurs, échangeurs d'ions et agents d'absorption sélective de molécules [22, 23]. Les possibles

Chapitre I : Etude bibliographique

utilisations sont directement liées aux propriétés structurales de l'ossature, comme la dimension des ouvertures des cavités, ce qui limite l'emploi des zéolites et autres solides poreux inorganiques aux molécules de petite taille. Les MOFs ouvrant la voie à la conception de MOFs fonctionnalisés, stables et adaptés à des applications ciblées sont des matériaux multifonctionnels qui, outre leur porosité, intègrent des propriétés spécifiques aux unités métalliques (telles que les caractéristiques électriques, magnétiques, de luminescence...) ainsi qu'aux ligands organiques (comme la chiralité et la luminescence). Par exemple, en modifiant les charges des ligands, la structure peut être stabilisée et chargée par le biais d'ions échangeables. Il est donc probable qu'elle affichera des caractéristiques acido-basiques, oxydo-réductrices et de conduction ionique. On observe également une souplesse de la structure dans certains MOFs, soit en raison de la nature flexible du ligand[24], soit grâce à certaines interactions au sein de la structure qui autorisent sa déformation en réponse à des stimuli [25]. Comme le phénomène de respiration sous l'effet d'un stimulus, sans interruption visible de la liaison ou disparition du caractère cristallin [26]. Le MIL-53 et le MIL-88 sont les exemples les plus notables qui possèdent cette caractéristique, Ce processus autorise une « ouverture » et une « fermeture » réversibles des pores, ce qui est attrayant pour des usages liés au stockage de gaz [27].

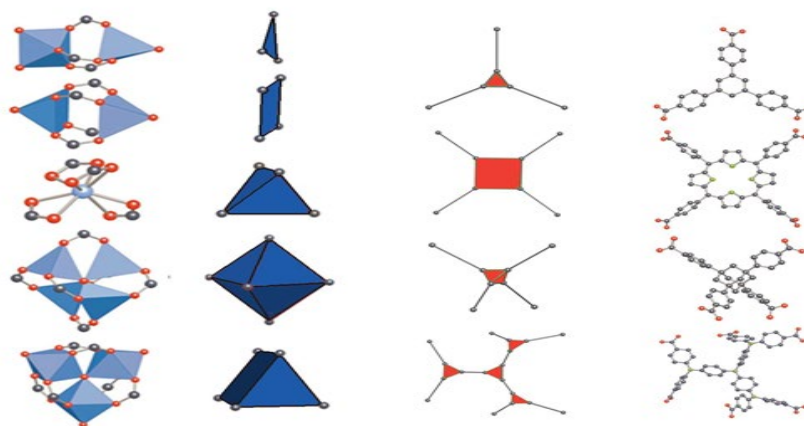


Figure 3: Exemples d'unités de construction secondaires d'après H. Li et al

Chapitre I : Etude bibliographique

Sur le plan structural, la construction de nouveaux MOF dépend de la nouveauté des unités de construction secondaires (SBU), qui sont dans la plupart des cas des clusters métalliques ou inorganiques [29]. Le ligand utilisé agit comme un pont entre les SBU (Figure 3). Le ligand peut également apporter des propriétés importantes telles que la rigidité et des caractéristiques structurales. Les ligands donneurs d'azote et d'oxygène sont fréquemment utilisés dans la formation des MOF. En faisant varier le type de dicarboxylate, il a été démontré que d'autres structures pouvaient être obtenues avec une topologie similaire mais des tailles de pores et des fonctionnalités différentes [20].

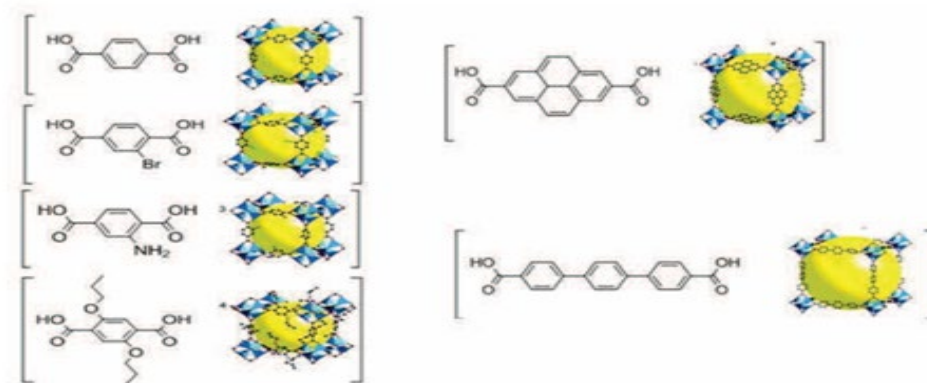


Figure 4: MOF présentant des fonctionnalités et des tailles de pores variables.

I.4 élément constitution du MOF

I.4.1 Ligands organiques :

Les ligands, qui varient en taille, forme, composition ou comportent diverses fonctions chimiques, sont sélectionnés de manière spécifique afin d'atteindre une structure précise et des propriétés spécifiques[30]. La figure 5 illustre les ligands fréquemment employés dans la fabrication des MOFs. Habituellement, les cations métalliques sont stabilisés par des ligands chargés qui possèdent à leur extrémité des atomes fournissant des doublets d'électrons, tels que l'azote ou l'oxygène. Ainsi, les ligands qui favorisent la stabilisation des cations métalliques seront ceux de type carboxylate ou azolate. On utilise fréquemment des ligands comportant plusieurs fonctions carboxyles pour la fabrication des MOFs.

Chapitre I : Etude bibliographique

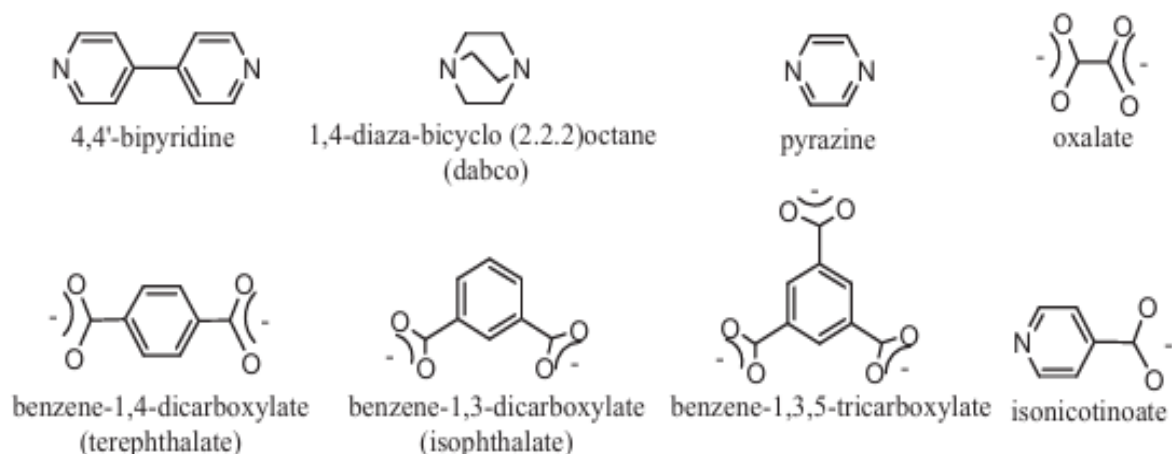


Figure 5: exemple de quelques ligands utilisés dans la construction des MOF.

Les ligands peuvent être flexibles, rigides et contenir des cycles aromatiques. Par exemple, les ligands rigides sont employés dans le but d'améliorer la solidité et donc la stabilité thermique du MOF. Les ligands dotés de cycles aromatiques peuvent aussi affecter la structure et les caractéristiques physiques des MOFs grâce à des superpositions π - π [31].

I.4.2 Nœuds inorganiques (SBUs) :

La topologie du réseau et la dimensionnalité des MOFs sont directement liées aux diverses géométries de coordination choisies par les nœuds métalliques, lesquelles sont influencées par la structure électronique des ions métalliques [2]. Nano-clusters sont constitués de divers ions métalliques connectés par des groupes fonctionnels à plusieurs sites de liaison. On désigne souvent ces grappes par l'acronyme SBU [32]. Par exemple, le nombre de coordination varie selon l'ion métallique considéré et son environnement de coordination, chaque ion ayant ses propres spécificités. Les ions métalliques de transition, notamment ceux de la première série, ainsi que les lanthanides et les métaux alcalino-terreux, sont fréquemment employés en raison de leur vaste éventail de nombres de coordination. Et le même ion métallique peut présenter des nombres de coordination changeants selon l'environnement de coordination[33]. géométries et états d'oxydation. Cette variété offre une souplesse tant synthétique que structurale[28]. Les métaux trivalents tels que Cr^{3+} , Fe^{3+} , et d'autres, ont des rayons ioniques réduits, une charge importante, une grande capacité de polarisation, et les liaisons de coordination qu'ils forment avec des ligands riches en oxygène ont tendance à présenter un aspect plus covalent. Ainsi, les

Chapitre I : Etude bibliographique

MOFs formés avec ces métaux présentent une stabilité chimique et thermique élevée. En revanche, les métaux divalents (comme Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , etc.) coordonnent avec les ligands d'acide carboxylique pour former des liaisons de coordination métallique faibles, conduisant à une faible stabilité à l'eau dans le MOF résultant[28] .

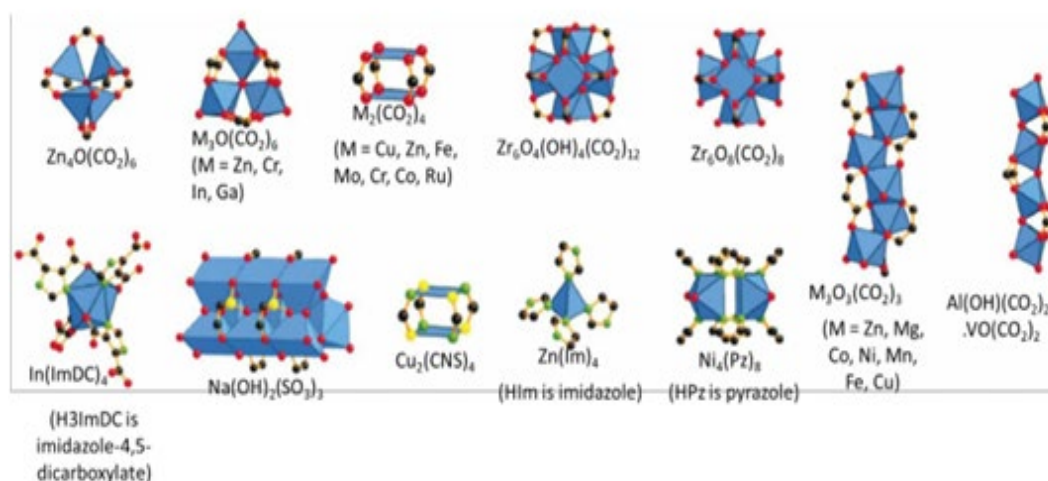


Figure 6: Clusters métalliques (les polyèdres montrent la coordination métallique).

II. propriétés fondamentales des MOFs :

La stabilité et les propriétés du MOF sont généralement déterminées par sa composition chimique, qui influe sur la force de l'interaction entre l'ion métallique et la fonction complexante. C'est le critère principal qui oriente le choix lors de l'élaboration d'un MOF pour les applications industrielles comme capture de CO_2 , catalyse, stockage d'hydrogène,

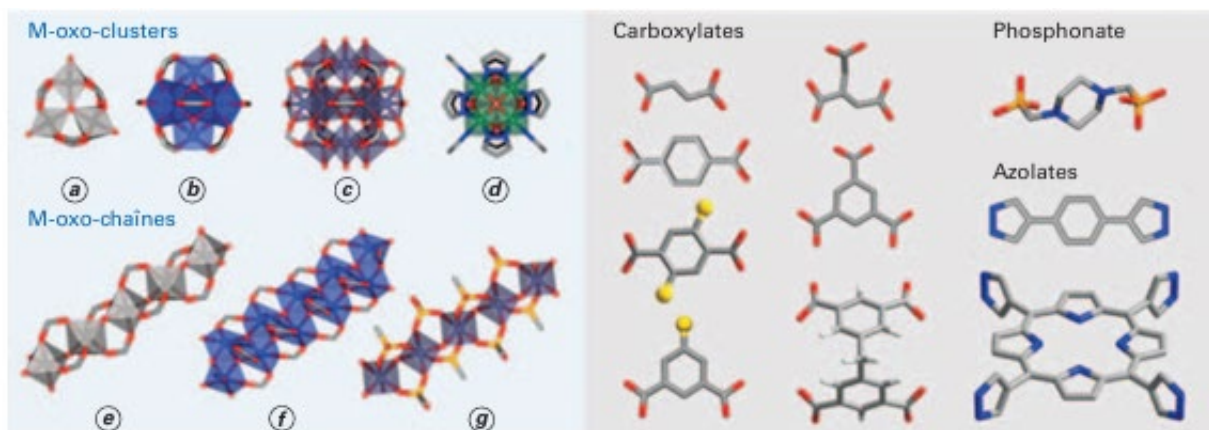
environnements aqueux, Étant donné que les MOFs sont des solides hybrides, on peut identifier différentes familles en fonction de l'ion métallique ou du ligand organique qui les complexent. La composante inorganique du MOF est liée à la nature de l'ion métallique (métaux de transition, terres rares, etc...) et à sa charge ($2+$, $3+$, $4+$, etc.). Elle est aussi fonction de sa nucléarité et de sa dimensionnalité le cation. Peut être trouvé isolément ou sous forme de regroupement, impliquant parfois des liaisons oxo- et/ou hydroxo- (oxo-cluster), ou bien une suite infinie de polyèdres M-oxo/hydroxo (, parfois des formations bidimensionnelles, voire exceptionnellement une structure tridimensionnelle [34].

En ce qui concerne les agents complexants, on peut identifier plusieurs catégories majeures : parmi les plus fréquentes figurent les carboxylates, les azolates (comme l'imidazolate, le

Chapitre I : Etude bibliographique

pyrazolate, le triazolate ou encore le tétrazolate) et les phosphonates . On a déjà rapporté des MOFs basés sur des fonctions sulfonates, phénolates ou hydroxamates, cependant leur quantité demeure encore assez restreinte. Il est à noter qu'on peut fusionner plusieurs fonctions complexantes sur un même agent organique[34].

Parmi les familles de MOFs bien établies, citons : – les polycarboxylates de cations trivalents (Fe^{3+} , Cr^{3+} et Al^{3+}) : ils se présentent souvent sous forme d'unités inorganiques en tant qu'oxo-trimères d'octaèdres (MIL-88, MIL-100, MIL-101, MIL-127) ou comme des chaînes d'octaèdres MO6 (MIL-53, MIL-160, NOTT-300 (NOTT : Université de Nottingham), CAU-23 (CAU : Université Christian Albrecht)) [35, 36]. Les structures basées sur Cr^{3+} sont parmi les plus chimiques stables en raison de leur résistance à l'échange cation-ligand ; quant aux carboxylates des cations tétra-valents (Zr^{4+} et Ti^{4+}), les MOFs basés sur le Zr ont connu une expansion significative depuis la découverte du MOF UiO-66. On les construit généralement à partir de clusters oxo-zirconium de type Zr_6 . (NU-1000 (NU : Northwestern Université), MIP-200 (MIP : Matériaux de l'Institut de Paris)), mais aussi de Zr_{12} (hc, MIP-206) et parfois de chaînes de polyèdres ZrO_8 (MIL-140's). Les MOFs à base de Ti sont moins courants, de par leur chimie/cristallisation moins facile à contrôler, par contre très convoités grâce à leurs propriétés photoactives intrinsèques avec des exemples proéminents reportés à ce jour (MIL-91, MIL-125, MIP-177). Notons que, contrairement aux MOFs Zr, les unités inorganiques des MOFs Ti diffèrent considérablement d'une structure à l'autre (oxo-clusters Ti_3 , Ti_8 , Ti_{12} , chaînes TiO_6) [35, 36]; – les azolates de cations divalents : les plus connus sont les ZIF à base d'imidazoles dont les structures s'apparentent géométriquement à celles des zéolites, mais ceux à base de ligands pyrazolés et d'oxo-clusters de Ni_{12} sont les plus robustes de cette famille tels que le fcu-Ni(DP) (fcu : cubique à faces centrées) et le PCN-601 (PCN : Porous Coordination Network ou réseau de coordination poreux) [34].



- A : $\text{M}^{\text{III}}(\text{O})(\text{R}-\text{CO}_2)_6$
- B : $\text{Zr}^{\text{IV}}_6(\text{O})_4(\text{OH})_4(\text{R}-\text{CO}_2)_{12}$
- C : $\text{Ti}^{\text{IV}}_{12}(\text{O})_{15}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{R}-\text{CO}_2)_{15}$
- D : $\text{Ni}^{\text{II}}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{R}-\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2)_{12}$
- E : $\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{R}-\text{CO}_2)_2$
- F : $\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{R}-\text{CO}_2)_2$
- g : $\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{R}-\text{PO}_3\text{H})_2$.

Figure 7: « M » représente, selon le cas, Al, Fe, Cr ou V, et « R » un groupement organique.

III. les applications des MOFs :

III.1 Stockages et séparation des gaz :

Les procédés de séparation et purification de gaz occupent une place importante dans l'industrie chimique notamment pour la production de gaz de grande pureté utilisés dans les secteurs de la santé et de l'électronique[37] .

Le développement de procédés optimisés de séparation et de stockage du CO_2 d'origine anthropique constitue également une préoccupation majeure de l'industrie chimique afin de répondre aux problématiques environnementales actuelles visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre contribuant au réchauffement climatique. Il existe pour ce faire de nombreux procédés de séparation gazeuse basés sur la distillation (séparation cryogénique), l'absorption en phase liquide (amines notamment) ou l'adsorption. Si aujourd'hui, les matériaux poreux inorganiques tels que les charbons actifs, les gels de silice ou les zéolithes sont très largement utilisés comme adsorbants dans ces procédés industriels, les MOFs apparaissent comme des

Chapitre I : Etude bibliographique

matériaux très prometteurs pour leur succéder. En effet, les procédés de séparation par adsorption sont souvent basés sur la différence d'interaction entre les molécules d'adsorbat et le matériau poreux adsorbant, ce sont donc les propriétés physico-chimiques du matériau qui vont déterminer les performances du procédé. Ainsi, les propriétés uniques qu'offrent les MOFs (modulation de la taille et de la nature chimique des pores, flexibilité structurale) combinées à leur grande surface spécifique en font des candidates idéales pour la séparation, la purification et le stockage de gaz[37] .

En premier lieu, les MOFs ont la capacité de purifier des mélanges gazeux. Ici, le gaz à épurer prédomine, et le matériau adsorbant doit être à la fois sélectif et résistant aux diverses impuretés du mélange, comme l'eau ou les composés soufrés. Les matériaux de la catégorie MILs (Matériaux de l'Institut Lavoisier), incluant le MIL-53(Al), le MIL47(V), le MIL-100(Cr) et le MIL-101(Cr), ont démontré une stabilité notable face à l'adsorption de sulfure d'hydrogène (H_2S), qui est le polluant dominant dans le gaz naturel. La présence de centres métalliques sous-coordinés entraîne également la séparation et la purification de certains fluides. Par exemple, l'élimination des traces de polluants (quelques ppm) tels que les amines, l'ammoniac ou les sulfures peut se faire par chimisorption. Chacun des trois procédés implique la séparation d'un mélange de gaz différent et nécessite donc le développement d'un matériau adsorbant spécifiquement optimisé [37].

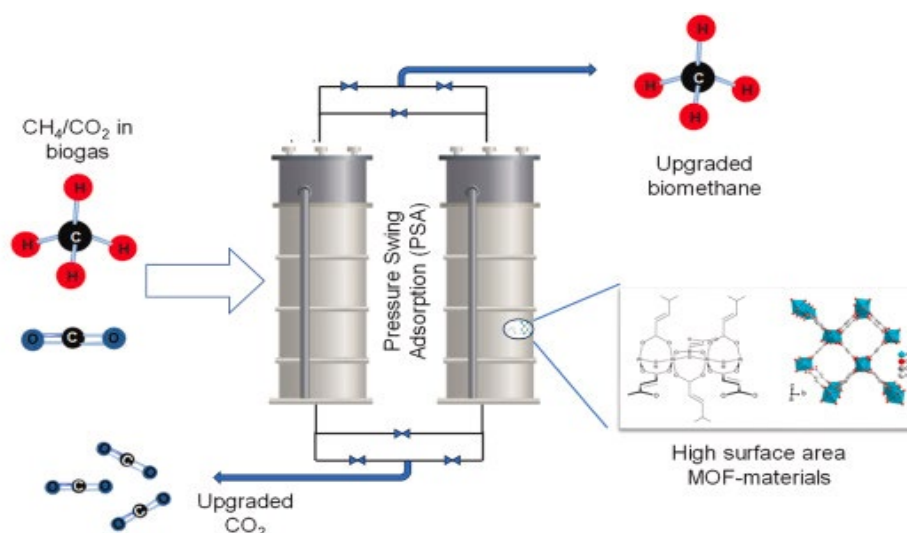


Figure 8: Système de séparation par adsorption modulée en pression (PSA).

III.2 Adsorption et dépollution :

L'adsorption représente une méthode très efficace pour extraire sélectivement des substances spécifiques des phases liquides ou gazeuses, les réseaux métallo-organiques (MOF) se distinguant comme des matériaux poreux de pointe pour cette application[38, 39] . Les MOF possèdent des caractéristiques structurales, en particulier en termes de porosité, qui les rendent particulièrement appropriés pour l'adsorption efficace des colorants . Les MOF, par rapport aux adsorbants classiques tels que le charbon actif, la silice et les zéolithes, ont un potentiel supérieur grâce à leurs pores modulables, leur grand nombre de sites actifs et leurs groupes fonctionnels qui peuvent être choisis. L'origine des propriétés d'adsorption des gaz des MOF peut être retracée jusqu'en 1977, lorsqu'une première mesure de la capture du méthane par des MOF poreux a été réalisée par Kondo et al[39] . Un exemple notable de performance des MOF en matière d'adsorption est le MIL-53 (Al) 150 DMF, qui a démontré une capacité impressionnante pour l'élimination absorbative à la fois de colorants cationiques et anioniques, y compris des solutions mixtes complexes de colorants [40]. De plus, la microstructure unique, la porosité intrinsèque et le contrôle fonctionnel et chimique exceptionnel des MOF en font des candidats prometteurs pour la collecte d'eau atmosphérique, offrant une alternative durable pour accéder à l'eau dans pratiquement n'importe quel environnement[40].

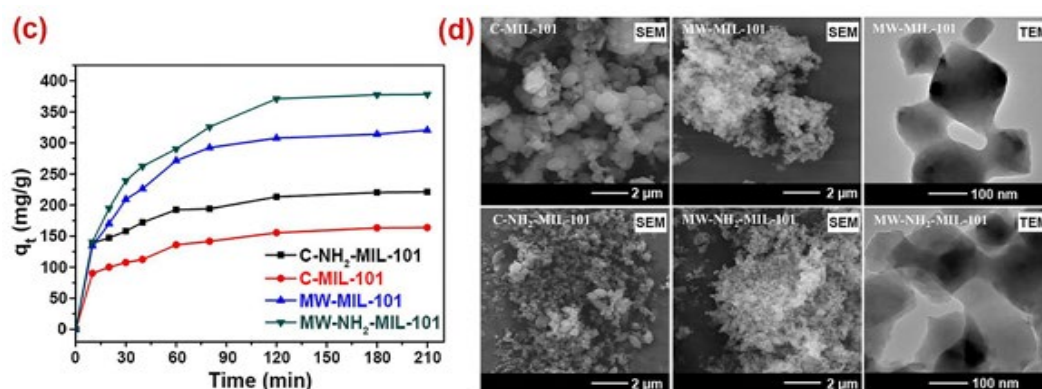


Figure 9: Illustration de l'élimination par adsorption d'antibiotiques à l'aide de Fe-MOF.

III.3 Catalyse hétérogène :

Des études récentes sur l'usage des MOFs comme catalyseurs ont démontré qu'ils affichent une activité catalytique élevée et une sélectivité importante pour diverses réactions d'importance

Chapitre I : Etude bibliographique

industrielle. De plus, dans la plupart des cas les catalyseurs à base de MOF peuvent être régénérés sans entraîner ni la modification de son activité catalytique ni la détérioration de sa structure cristalline [41]. La possibilité de moduler non seulement la nature des sites actifs mais aussi la taille et la chiralité des pores des MOFs ouvre des perspectives d'applications très prometteuses dans le domaine de la catalyse hétérogène [37, 42].

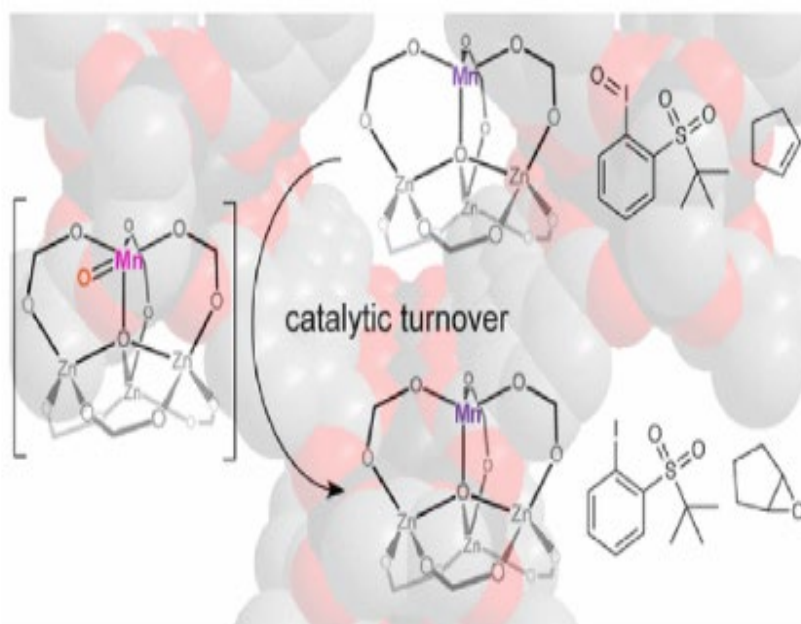


Figure 10: Vue schématique de l'activité catalytique sélective du MnFe-MOF-74[42].

III.4 Capteurs chimiques :

Les MOFs ont la capacité d'adsorber une multitude de gaz sur la surface de leur matrice poreuse, surpassant largement les performances des zéolites et du charbon actif. Il s'agit de matériaux susceptibles d'avoir une importance stratégique environnementale pour la séparation et la séquestration des gaz non désirés. Le CO₂ figure parmi ces éléments indésirables et les techniques actuellement employées ne sont pas constamment performantes ou bien sont onéreuses. Contrairement à l'hydrogène, le CO₂ et le méthane sont adsorbés à température ambiante. On note une excellente capacité de stockage du CO₂ avec les solides MIL-100, MIL-101 et MOF-. Cela peut être observé sur les graphiques d'absorption du CO₂ illustrés en figure 16 [13].

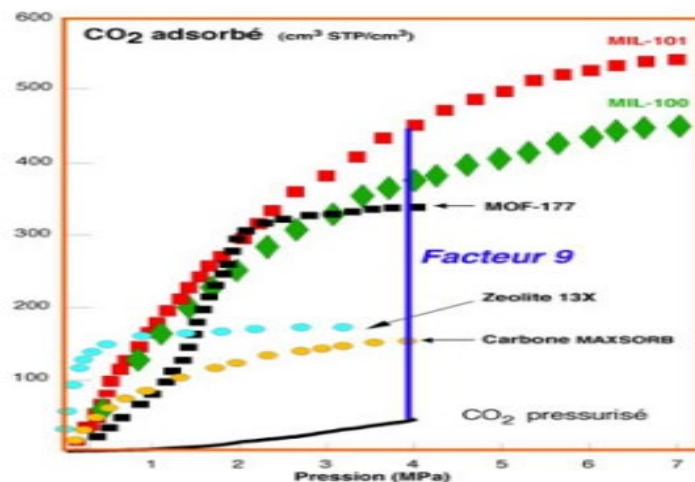


Figure 11: Courbes représentant les capacités d'absorption du CO₂ de différents MOFs.

Les MOFs peuvent aussi favoriser une sélectivité de passage et d'adsorption des molécules, agissant comme un K2 tamis moléculaire par l'effet d'exclusion dimensionnelle. Toutefois, la séparation des gaz est complexe, surtout lorsqu'il y a une petite différence entre leurs diamètres moléculaires. Il est donc possible de réaliser une sélection basée sur d'autres caractéristiques associées aux MOFs poreux. On utilise fréquemment les températures de physisorption pour cette fin. Un exemple serait la purification de l'hydrogène. Effectivement, à température ambiante, le MIL-101 ne capte pas l'hydrogène, tandis qu'il adsorbe fortement le CO₂. On peut aussi faire appel à des propriétés surprenantes, permet, dans sa forme hydratée, de refermer certains canaux de passages de molécules pour adsorber sélectivement le CO₂ par interaction avec les groupes hydroxyles coordonnés aux métaux dans un mélange CO₂/CH₄ [27].

III.5 Supports biomédicaux :

Ces dernières années, la recherche sur de nouvelles techniques de vectorisation basées sur les MOFs a vu le jour. La diversité structurale et chimique des MOFs ouvre la voie à des applications très prometteuses dans le secteur médical. La stabilité des MOFs en environnement biologique fluctue généralement entre quelques heures et plusieurs semaines, ce qui contribue à limiter leur accumulation dans l'organisme du patient. En outre, l'habilité à ajuster les propriétés chimiques et la nature hydrophile/hydrophobe du matériau, couplée à sa capacité substantielle de chargement en substance active, fait qu'il est un vecteur thérapeutique très

Chapitre I : Etude bibliographique

attrayant. La capacité de chargement et la vitesse de délivrance des molécules cargo dépendent de la porosité de la structure et de l'interaction de celles-ci avec la MOF. Les propriétés de flexibilité des MIL-53(Cr, Fe) sont révélées très intéressantes pour l'encapsulation et la libération de principe actif tel que l'ibuprofène. Les MOFs peuvent également posséder une activité thérapeutique intrinsèque. Le ligand organique peut être une molécule bioactive qui sera relarguée dans l'organisme lors de la dégradation du matériau comme illustré par la bio-MIL-1, MOF bioactive, formée à partir de l'acide nicotinique, principe actif libéré en milieu physiologique (figure 12). Le centre métallique (Gd, Mn, Fe) peut également posséder des propriétés intéressantes notamment pour le diagnostic par imagerie médicale [37].

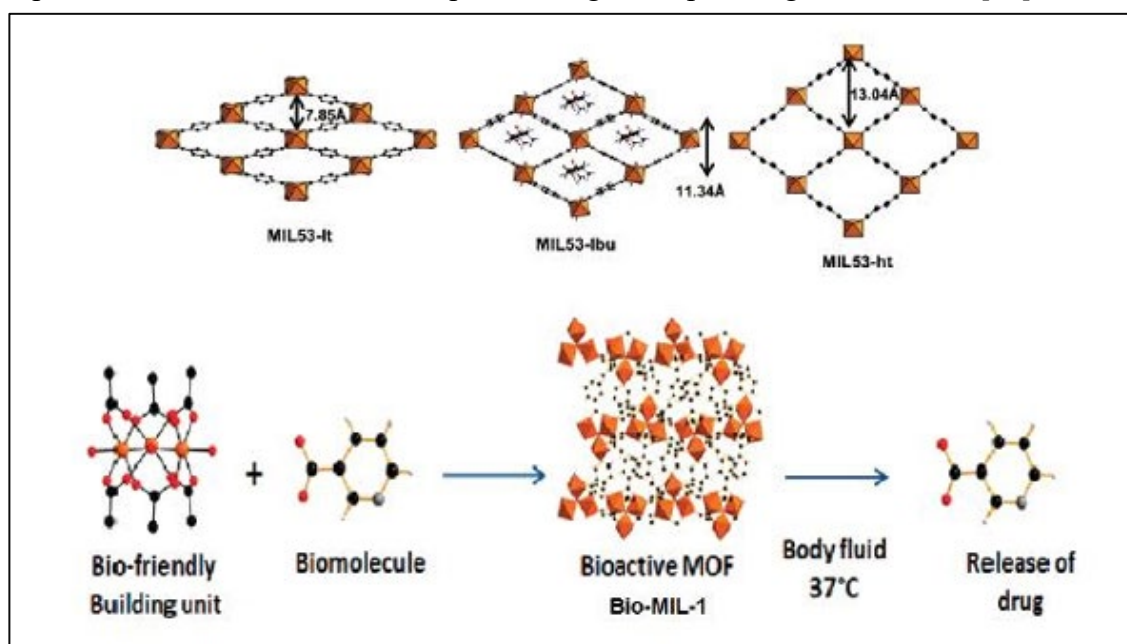


Figure 12: Illustration des applications des MOFs comme vecteur thérapeutique.

IV. Définition sur l'Urée et leur application :

IV.1 Définition :

L'Urée, également appelée carbamide, est un composé organique azoté de formule chimique $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ appartenant à la famille des dérivés de l'urée de formule générale $(\text{R}_1, \text{R}_2)\text{N}-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_3, \text{R}_4)$. Elle se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche, hautement soluble dans l'eau, et possède une forte capacité de rétention hydrique grâce à la présence de groupements amides capables de former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. Ces propriétés confèrent à l'urée un intérêt important dans les domaines biomédical, pharmaceutique et agricole[43]. Découverte en 1799 comme constituant naturel de l'urine des mammifères, l'urée a également été identifiée en faibles quantités dans le sang, les muscles, la salive ainsi que dans certains végétaux[44]. Dans le domaine biomédical, elle est particulièrement utilisée pour ses propriétés hydratantes, kératolytiques et biologiques, favorisant le maintien d'un environnement humide propice à la cicatrisation des plaies [45]. De plus, l'urée améliore l'hydrophilie, la perméabilité et les propriétés fonctionnelles des matrices polymériques utilisées dans les pansements. Par ailleurs, l'urée est largement employée dans la fabrication des engrais azotés, car elle s'hydrolyse dans le sol en ammoniac et en dioxyde de carbone, constituant ainsi une source importante d'azote pour les plantes[43].

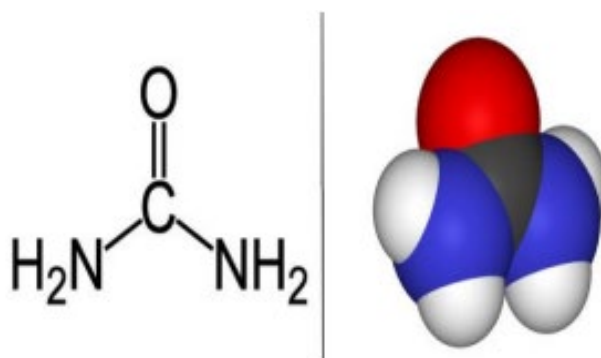


Figure 13: Molécule d'Urée .



Figure 14: Urée granulé .

IV.2 Propriétés physico-chimiques de l'Urée :

L'urée est un composé organique azoté de formule chimique $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ et de masse moléculaire égale à $60,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dans les conditions ambiantes, elle se présente sous forme d'un solide cristallin blanc. L'urée possède une température de fusion relativement élevée, estimée à $132,6^\circ\text{C}$, traduisant une bonne stabilité thermique. Sa masse volumique apparente en vrac est d'environ $740 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. De plus, sa dissolution dans l'eau est une réaction endothermique caractérisée par une enthalpie de dissolution de $243 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, ce qui signifie qu'elle absorbe de la chaleur lors de sa mise en solution. Grâce à sa forte solubilité dans l'eau et à ses propriétés hygroscopiques, l'urée est largement utilisée dans les domaines agricole, pharmaceutique, biomédical et industriel [47].

IV.3 Domaines d'application d'urée :

L'urée est un composé organique azoté largement utilisé dans plusieurs domaines grâce à ses propriétés physicochimiques et biologiques. Elle se présente sous forme d'un solide cristallin blanc, soluble dans l'eau, le benzène et l'alcool, et légèrement soluble dans l'éther. L'urée est également hygroscopique, possédant une capacité d'absorption de l'humidité atmosphérique. Elle est considérée comme une substance non toxique, non cancérigène et non inflammable [46].

Chapitre I : Etude bibliographique

IV.3.1 Utilisation agricole

Le principal domaine d'application de l'urée est l'agriculture, représentant environ 80 % de sa production mondiale [38]. Elle est principalement utilisée comme engrais azoté en raison de sa forte teneur en azote (46 %), élément essentiel à la croissance des plantes. Après son application dans le sol, l'urée s'hydrolyse en ammoniac et en dioxyde de carbone, fournissant ainsi une source importante d'azote nécessaire à la synthèse de la chlorophylle, des acides aminés et des protéines végétales. Cet apport favorise le développement des feuilles, des bourgeons, des tiges ainsi que la formation des grains dans les cultures céréalières [46].

L'urée est également utilisée dans l'alimentation animale comme source azotée économique favorisant la croissance. Pour les applications agricoles, les granulés sont généralement préférés aux prills en raison de leur meilleure distribution granulométrique, facilitant ainsi leur application mécanique. Cependant, l'impureté principale de l'urée, le biuret, doit être maintenue à une faible concentration (< 2 %) afin d'éviter des effets néfastes sur la croissance des plantes [48].

IV.3.2 Utilisations industrielles

Dans le domaine industriel, l'urée intervient dans plusieurs procédés de fabrication. Elle est utilisée dans l'industrie du bois pour la production des panneaux MDF (Medium Density Fiberboard), des panneaux de particules et des matériaux dérivés. Elle participe également à la fabrication de parquets et de meubles [49]. L'urée possède aussi une grande importance dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique grâce à ses propriétés hydratantes. Elle entre dans la formulation de nombreuses crèmes, lotions, shampoings, laits hydratants et crèmes dépilatoires destinés aux soins de la peau. En outre, elle est employée dans le traitement des métaux, le traitement des eaux comme source d'azote, dans le secteur du bâtiment et des travaux publics comme liant pour la laine de roche, ainsi que dans les solutions de déneigement et de dégivrage [49]. Par ailleurs, à l'échelle industrielle, l'urée représente une source potentielle d'hydrogène dans les systèmes de production d'énergie. L'électrolyse des solutions contenant de l'urée nécessite une tension plus faible (0,37 V) que celle de l'électrolyse de l'eau (1,2 V), ce qui permet une réduction significative de la consommation énergétique. L'urée présente dans les

Chapitre I : Etude bibliographique

eaux usées peut ainsi être exploitée directement pour la production d'hydrogène dans les piles à combustible [48].

IV.3.3 Utilisations médicales

Dans le domaine médical et dermatologique, l'urée est largement utilisée comme agent hydratant et kératolytique. Elle favorise la réhydratation de la peau et contribue au maintien d'un environnement humide favorable à la cicatrisation. Elle est indiquée dans le traitement de plusieurs affections cutanées telles que le psoriasis, la xérose, l'eczéma et les kératoses. L'urée est également utilisée comme aide à l'élimination du cérumen [48].

V. Caractérisation analytique et structurale :

V.1 La diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une technique très puissante car elle permet d'identifier les phases présentes, d'établir la proportion des phases cristallines présentes dans l'échantillon, et de déterminer leurs structures et leurs paramètres de maille. Les périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à l'empilement des plans atomiques identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement. Cette distance est nommée distance réticulaire d_{hkl} , où les indices hkl désignent la direction considérée dans le cristal. Selon la loi de Bragg

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

et pour une certaine valeur de d_{hkl} , et un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde λ fixe) les intensités diffractées ne peuvent être observées que sous des angles 2θ bien définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident. L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son diffractogramme (positions et intensités des raies diffractées) avec des diffractogrammes de phases connues. Afin de pouvoir comparer des diffractogrammes obtenus à partir de différentes radiations (λ), on utilise, au lieu des angles 2θ , les valeurs d_{hkl} , qui sont une propriété caractéristique du cristal. Les données DRX sont collectées sur un diffractomètre avec une anticathode au cuivre (raie $K\alpha$; $\lambda=1.5418\text{\AA}$) à une tension de 40kV et intensité de 40 Ma [50] .

Chapitre I : Etude bibliographique

V.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

Le spectre électromagnétique infrarouge (IR) se divise en trois parties basées sur les longueurs d'onde : l'infrarouge lointain s'étend de 25 à 1000 μm ($4000 - 13000\text{ cm}^{-1}$), le moyen IR couvre de 2,5 à 25 μm ($400 - 4000\text{ cm}^{-1}$) et le proche IR va de 0,75 à 2,5 μm ($10 - 4000\text{ cm}^{-1}$). Selon ces zones, divers phénomènes sont détectés en spectroscopie infrarouge. La (figure 30) illustre un diagramme qui dépeint les divers niveaux énergétiques quantifiés d'une molécule. Dans l'infrarouge lointain, on se concentre sur l'étude des rotations moléculaires ; dans l'infrarouge moyen, sur les vibrations (ainsi que les vibrations rotations) ; et dans l'infrarouge proche, on s'intéresse à des vibrations plus sophistiquées telles que les harmoniques [51].

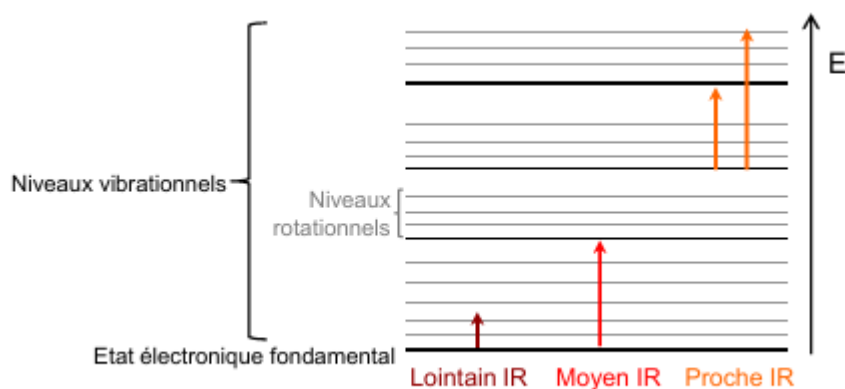


Figure 15: Diagramme d'énergie d'une molécule dans le domaine de l'infrarouge.

Lors de l'analyse, un rayonnement polychromatique est envoyé sur le matériau, et l'intensité du faisceau transmis est inférieure à celle du faisceau incident : l'échantillon a donc absorbé une partie de ce rayonnement. Le champ électromagnétique du rayonnement interagit avec les charges électriques de la molécule, entraînant une variation du moment dipolaire. Quand la fréquence du champ correspond à la fréquence de vibration de la molécule, l'interaction générée stimule la vibration de certaines liaisons, entraînant ainsi l'absorption de l'énergie provenant de l'onde d'excitation [45]. La fréquence à laquelle le rayonnement est absorbé représente une transition autorisée entre deux états vibrationnels de la molécule, et dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du

Chapitre I : Etude bibliographique

groupement considéré. Une bande d'absorption est donc observée sur le spectre à une énergie caractéristique de la liaison et du mouvement de vibration [51].

La spectroscopie d'absorption infrarouge est capable de tirer parti de deux interactions distinctes entre la matière et le rayonnement, Il est fréquent d'établir l'absorbance d'un matériau en comparant l'intensité du rayonnement transmis à celle du rayonnement incident. Il faut donc disposer d'échantillons de minceur pour cela. Cette méthode d'analyse est fréquemment utilisée pour les gaz et les liquides[51].

VI. Synthèse des MOFs assistée par ultrasons : approche sonochimique :

La sonochimie est une branche de la chimie qui exploite l'énergie des ultrasons pour induire ou accélérer des réactions chimiques. Dans le domaine des matériaux, et plus particulièrement des réseaux métallo-organiques (MOFs), cette technique a suscité un intérêt croissant en raison de son efficacité et de sa simplicité de mise en œuvre. Les ultrasons, généralement dans la gamme de fréquence de 20 kHz à plusieurs MHz, provoquent dans le milieu réactionnel le phénomène de cavitation acoustique. Ce phénomène correspond à la formation, la croissance puis l'implosion de microbulles, générant localement des conditions extrêmes de température et de pression, ainsi que des microjets et des ondes de choc[52].

Ces conditions favorisent une amélioration significative des processus de nucléation et de cristallisation des MOFs. Ainsi, la synthèse assistée par ultrasons permet souvent de réduire le temps de réaction, d'obtenir des particules de plus petite taille et plus homogènes, et d'améliorer la cristallinité des matériaux. De plus, cette méthode peut limiter l'utilisation de solvants agressifs et permettre des conditions de synthèse plus douces par rapport aux méthodes solvothermales conventionnelles[53].

Dans le cas des MOFs, l'approche sonochimique contribue également à une meilleure dispersion des précurseurs métalliques et des ligands organiques, ce qui favorise la formation rapide et uniforme du réseau cristallin. Cette maîtrise de la morphologie et de la taille des particules est particulièrement importante pour les applications biomédicales, notamment en délivrance de médicaments et en vectorisation, où la taille et la stabilité des particules jouent un rôle déterminant dans la biodistribution et l'efficacité thérapeutique[54].

Chapitre I : Etude bibliographique

Enfin, la combinaison de la sonochimie avec la chimie des MOFs représente une voie prometteuse pour développer des matériaux fonctionnels aux propriétés ajustables, tout en optimisant les conditions de synthèse. Cette approche s'inscrit dans une démarche de chimie verte et de développement de procédés plus rapides, plus efficaces et potentiellement plus respectueux de l'environnement [5]

Chapitre II : Etude expérimentale

Chapitre II : Etude expérimentale

Introduction :

Cette partie expérimentale présente les protocoles utilisés pour la synthèse de l'oxyde de zinc (ZnO), le MOF-5, ainsi que du composite MOF-5 incorporant l'urée. L'ensemble des synthèses a été réalisé par voie chimique en solution et par méthode sonochimique, dans le but d'obtenir des structures hybrides aux propriétés physico-chimiques contrôlées. Dans un second temps, une application biomédicale a été développée à travers la conception d'un pansement composite à base de MOF-5 et d'urée. Ce matériau a été étudié pour ses propriétés antibactériennes et hydratantes, grâce à la libération contrôlée des ions Zn^{2+} et à la capacité hygroscopique de l'urée

I. Matériels et produits utilisés :

I.1 Matériels et équipements :

Les expériences de synthèse du MOF-5 ont été réalisées en utilisant les équipements suivants :

- Verrerie de laboratoire : béchers, fioles Erlenmeyer, entonnoirs de filtration.
- Système de filtration gravitaire avec papier filtre.
- Micropipettes avec embouts stériles.
- Plaque chauffante avec agitation magnétique équipée de barreaux aimantés.
- Sonicateur à ultrasons
- Four de calcination réglable jusqu'à 150 °C.
- pH-mètre.
- Thermomètre.
- Balance analytique.
- Dessicateur .
- boîte petri.
- Etuve

Chapitre II : Etude expérimentale

I.2 Produits utilisés :

Tableau 1 : représente les produits utilisés

Catégorie	Produit / Matériel	Formule chimique
Réactif	Acétate de zinc dihydraté	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Réactif	Acide téréphtalique	H_2BDC
Réactif	Urée	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
Solvant	Eau distillée	H_2O
Solvant	Éthanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Polymère	Alginate de sodium	$(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na})_n$
Additif	Glycérol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$

II Modes opératoires :

II.1 Protocole de synthèse du ZnO :

La synthèse de l'oxyde de zinc (ZnO) a été réalisée par voie chimique en solution à température ambiante. procédure décrite dans la littérature[55, 56] Pour la synthèse du ZnO, une solution contenant 0.05 mol de acétate de zinc dihydrate dissous dans un mélange de 50 mL d'eau distillée et 50 mL d'éthanol a été préparée sous agitation magnétique pendant 20 min jusqu'à dissolution complète. Parallèlement, une seconde solution a été obtenue par dissolution de 0.2 mol d'urée dans 50 mL d'eau distillée et 50 mL d'éthanol sous agitation. Les deux solutions ont ensuite été mélangées sous agitation continue jusqu'à la formation d'un précipité favorisée par l'augmentation progressive du pH du milieu réactionnel due à l'hydrolyse de l'urée. Le solide obtenu a été récupéré par filtration, lavé à l'eau distillée et à l'éthanol afin d'éliminer les impuretés et résidus ioniques, puis séché pour obtenir la poudre finale de $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zns}-(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$. Après calcination à 400 °C libère CO_2 forme ZnO cristallin wurtzite actif.

Chapitre II : Etude expérimentale

II.2 Protocole de synthèse sonochimique des MOF-5 et composite MOF-5@CO(NH₂)₂:

La synthèse du réseau métallo-organique MOF-5 a été réalisée par voie sonochimique, conformément à la procédure décrite dans la littérature [57]. Un mélange d'acétate de zinc dihydraté (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, 1,5 mmol) et d'acide benzène-1,4-dicarboxylique (H₂BDC, 1,0 mmol) a été préparé. Les précurseurs ont été dissous séparément : l'acétate de zinc dans l'eau distillée et le H₂BDC dans l'éthanol. Les solutions ont ensuite été combinées et soumises à une irradiation ultrasonore à pression atmosphérique et température ambiante pendant 60 min. Le précipité cristallin blanc formé a été récupéré par filtration, lavé alternativement par éthanol et eau distillée, séché en étuve à 60 °C pendant une nuit [57]. La réaction globale s'exprime selon l'équation suivante :

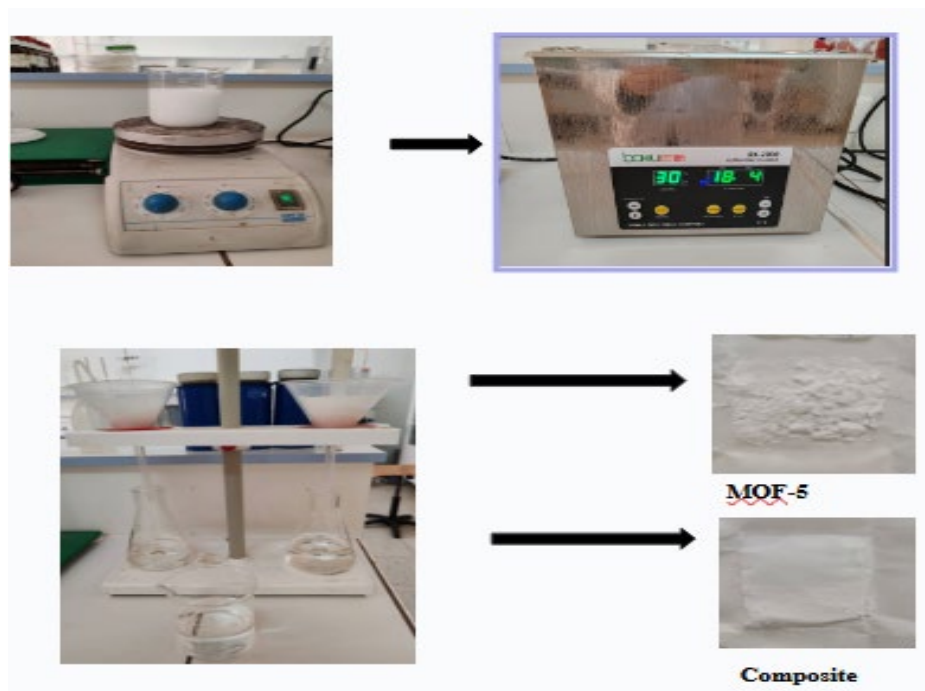


Figure 16: Synthèse d'un MOF et composite MOF-5@CO(NH₂)₂

Chapitre II : Etude expérimentale

II.3 Fabrication d'un pansement antibactérien hydratant à base composite MOF-5@CO(NH₂)₂:

II.3.1 Optimisation de la masse :

Premier temps, l'optimisation de la masse a été réalisée en préparant une solution d'alginate de sodium. procédure décrite dans la littérature [57]. Pour cela, 15 mL d'acide acétique (CH₃COOH) ont été ajoutés à 100 mL d'eau déminéralisée sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant, tout en maintenant une température inférieure à 40 °C à l'aide d'un thermomètre. Ensuite, 1,5 g d'alginate de sodium ont été progressivement dispersés dans cette solution. Après environ 2 heures d'agitation, une solution homogène a été obtenue, puis 0,6 mL de glycérol ont été ajoutés afin d'améliorer la flexibilité du film (Figure17).

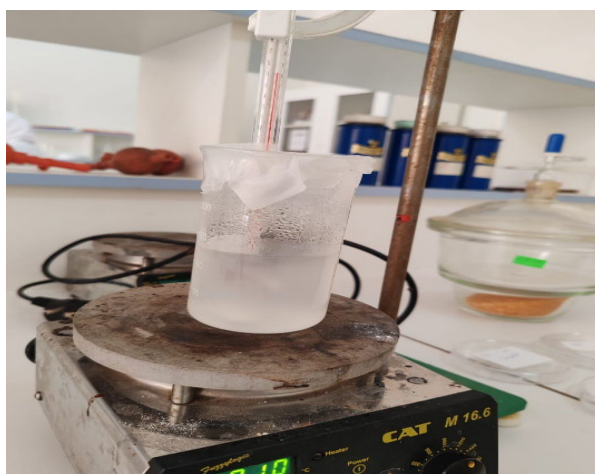


Figure 17: représente la préparation et l'homogénéisation de la solution d'alginate de sodium

Cinq échantillons de pansements ont ensuite été préparés en incorporant le composite à différentes concentrations massiques (1, 2, 5, 10 et 15 % p/p). Les formulations ont été coulées dans des boîtes de Pétri et une solution de chlorure de calcium dihydraté (CaCl₂·2H₂O, 0,1 mol/L) a ensuite été ajoutée pour induire la réticulation. Ce mécanisme génère une structure tridimensionnelle stable, facilitant le démoulage des films et assurant la cohésion mécanique finale du pansement (Figure 18) .

Chapitre II : Etude expérimentale

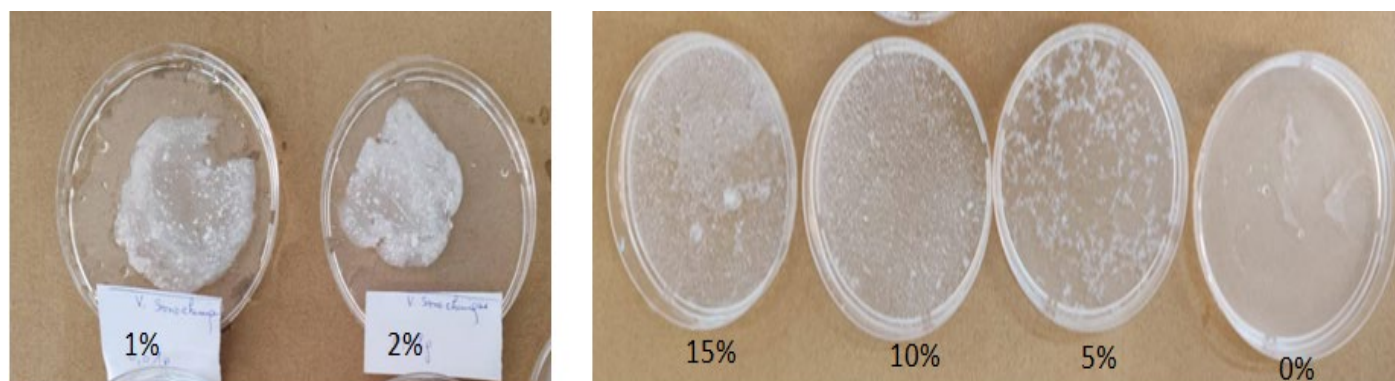


Figure 18: les échantillons préparés en différentes quantités 1% - 15% de composite MOF-5@CO(NH₂)₂

II.3.2 Réalisation des échantillons destinés au test d'humidité :

Dans une deuxième étape, un nouvel échantillon destiné au test d'humidité a été préparé en suivant le même mode opératoire. Cette fois-ci, 0,03 g de composite ont été incorporés dans 25 g de solution d'alginate afin d'obtenir un pansement plus adapté aux essais expérimentaux (1%). Après séchage et réticulation, le pansement obtenu a été découpé en huit petites tranches de masses approximativement similaires (Figure 19).



Figure 19: tranches de masse ≈ 0.5 g destinées au test d'humidité via le dessiccateur

Enfin, les différents fragments du pansement ont été utilisés pour réaliser les tests d'humidité pendant une durée de 22 heures à une température similaire à celle du corps humain (37 °C), à l'aide d'un dessiccateur placé dans une étuve. Pour créer un environnement humide contrôlé, une solution saline saturée de NaCl a été préparée en dissolvant 37 g de chlorure de sodium

Chapitre II : Etude expérimentale

dans 100 mL d'eau distillée, afin de dépasser la limite de saturation à 37 °C . Cette méthode a permis d'obtenir une humidité relative d'environ 75 % à l'intérieur du dessiccateur.



Figure 20: appareil Dessiccateur

Les mesures ont été effectuées à différents intervalles de temps après 90 min, 120min150 min, 1020 h, 1080 min, 1140 min, 1200 min, 1260 min et enfin 1320 min d'incubation à 37 °C. Les tests ont été réalisés par la mesure des masses initiales et finales des différents fragments, ainsi qu'à l'aide d'un pH-mètre afin d'évaluer l'ionisation au niveau de chaque échantillon.

II.3.3 Protocole de libération de ZnO sous Humidité Contrôlée (HR 75%, 37°C)

L'étude de l'effet de la concentration massique pour la synthèse de pansements à base de solution d'alginate, incorporant le composite à différentes teneurs (1, 2, 5, 10 et 15 % p/p), a été réalisée. Les résultats indiquent que la concentration de 1 % p/p assure un meilleur confinement du composite. En revanche, aux concentrations plus élevées, une adsorption de l'alginate au sein du composite a été observée. Et pour d'évaluer la cinétique de dégradation et de libération, en utilisant le suivi pH-métrique et gravimétrique comme indicateurs de dégradation. Les échantillons (masse initiale m_0 variable) de pansements d'alginate chargés en MOF-5@urée ont été exposés à 75% d'humidité relative (HR) à 37°C. puis mettre dans l'eau déminéralisée. Le pH, le potentiel électrochimique (mV), l'absorption d'eau (% Absorption) et la perte de masse (mt/m_0) ont été mesurés sur une période de 90 à 1320 minutes. Les données ont été analysées selon les modèles cinétiques de Korsmeyer-Peppas et de diffusion [58].

Chapitre II : Etude expérimentale

II.3.4 Mesures analytiques

Le pH initial (pH_0) et le pH au temps t (pH_t) ont été mesurés avec un pH-mètre étalonné (précision $\pm 0,01$ unité). Le potentiel électrochimique a été enregistré en millivolts (mV).

$$\Delta pH = pH_0 - pH_t$$

$$\text{Vitesse de libération apparente} \quad \Delta pH / \Delta t \text{ (unités } pH \cdot \text{min}^{-1})$$

Gravimétrie :

$$\% \text{ Absorption} = [(m_0 - m_t) / m_0] \times 100$$

$$m_t / m_0 (\%) = (m_t / m_0) \times 100$$

où m_0 est la masse initiale et m_t la masse au temps t .

II.3.5 Modélisation cinétique

Les données ont été ajustées selon le modèle de Korsmeyer-Peppas[59] :

$$M_t / M_\infty = k \cdot t^n$$

où M_t / M représente la fraction libérée (approximée par $\% \text{ Absorption} / \% \text{ Absorption}_{\text{max}}$), k est la constante cinétique, et n l'exposant caractéristique, l'interprétation de n suit les critères établis [59] :

- $n \leq 0,45$: diffusion Fickienne
- $0,45 < n < 0,89$: mécanisme anormal (diffusion + relaxation)
- $n \geq 0,89$: érosion/relaxation dominante

II.3.6 Cinétique de dégradation

Les modèles Ordre 1 est principalement utilisés pour décrire de dégradation chimique, décrit par une équation :

$$\ln\left(\frac{m_t}{m_0}\right) = -K_0 \cdot t \quad \text{avec} \quad t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{K}$$

II.4 Protocole expérimental d'évaluation de l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion en puits (AWDT) :

L'activité antibactérienne des matériaux MOF-5 et MOF-5@CO(NH₂)₂ a été évaluée selon la méthode de diffusion en puits (Agar Well Diffusion Technique, AWDT) décrite par Barefoot et Klaenhammer (1983), contre deux souches bactériennes de référence :

- *Staphylococcus aureus* ATCC 33862 (Gram+)
- *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 (Gram–)

Le milieu de culture Mueller-Hinton gélosé (15 mL) a étéensemencé avec 100 µL d'une suspension bactérienne jeune (24 h, 10⁸ UFC/mL, DO₆₀₀ = 0,08–0,1). Des puits de 6 mm de diamètre ont été réalisés, dans lesquels 50 µL de chaque extrait ont été déposés. Les boîtes ont été incubées à 37 °C pendant 24 h [60] . La sensibilité a été déterminée par la mesure du diamètre des zones d'inhibition (ZI).

Chapitre III : Résultats et Discussions

I. Caractériser les différents matériaux synthétisés

Nous avons procédé à la caractérisation de l'ensemble des matériaux synthétisés en utilisant diverses techniques, telles que la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge.

I.1 Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X (DRX) :

La caractérisation structurale des trois échantillons a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX). Le diffractogramme du MOF-5 présente les réflexions caractéristiques d'une structure cubique (groupe d'espace Fm-3m). On observe des pics de diffraction intenses à $2\theta=8,7^\circ$ et $9,6^\circ$, indexés respectivement selon les plans cristallographiques (200) et (220), ainsi que des pics supplémentaires à $14,4^\circ$, $15,6^\circ$, $17,1^\circ$ et $19,1^\circ$, attribués aux plans (400), (420), (422) et (440). Ce profil de diffraction confirme la formation d'une phase pure de MOF-5 cristalline, en accord avec les données de la littérature [61, 62]. Pour l'oxyde de zinc (ZnO), le spectre DRX révèle un ensemble de pics de diffraction caractéristiques de la structure wurtzite hexagonale (groupe d'espace P63mc). Les réflexions principales sont observées à $2\theta= 31,9^\circ$, $34,3^\circ$, $36,3^\circ$, $47,6^\circ$, $56,7^\circ$ et $62^\circ,9^\circ$, indexées selon les plans cristallographiques (100), (002), (101), (102), (110) et (103), respectivement. La netteté et l'intensité de ces pics témoignent d'une bonne cristallinité du ZnO synthétisé [63].

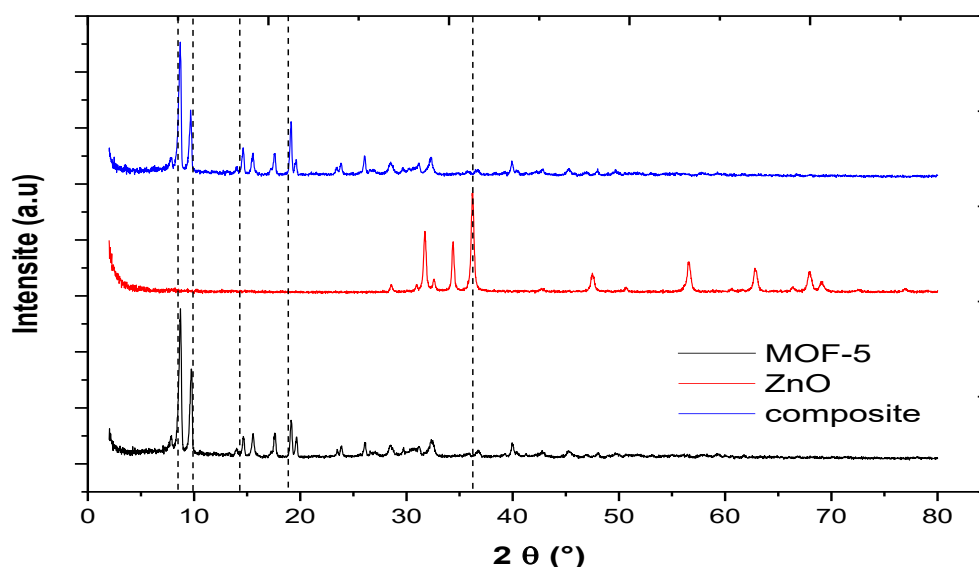


Figure 21: diffractogramme de MOF-5, Zn-O et MOF-5@CO(NH₂)₂,

Enfin, le diffractogramme du composite Zn-MOF-urée présente un profil de diffraction distinct, caractérisé par la présence de pics à $2\theta=8,4^\circ, 9,9^\circ, 14,3^\circ, 15,7^\circ$ et $17,6^\circ$. Ces réflexions, bien que conservant la signature générale de la structure MOF-5, présentent des déplacements angulaires notables par rapport au MOF-5 pur notamment $8,4^\circ$ vs $8,7^\circ$ pour le plan (200) et $9,9^\circ$ vs $9,6^\circ$ [64].

I.2 Caractérisation par spectroscopie FTIR :

Une étude par spectroscopie infrarouge a été réalisée sur les MOFs, Zn-O synthétisés. Ces techniques vont nous permettre de donner une information essentielle sur la coordination des ligands organique et inorganique. Pour cela l'analyse infrarouge a été effectuée par la méthode ATR (figure 32). La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a confirmé la coordination des groupements carboxylates aux centres zinciques et mis en évidence les modifications vibrationnelles liées à la formation du réseau. Le spectre du ligand libre H₂BDC présente une large bande vers 3000 cm^{-1} , attribuée aux liaisons intermoléculaires des fonctions carboxyliques ($-\text{COOH}$). Après synthèse du MOF, cette bande s'atténue et se décale à 3155 cm^{-1} , correspondant au mode d'élongation $\nu(\text{O}-\text{H})$ des molécules d'eau coordonnées. Parallèlement, les bandes caractéristiques des carboxyles non coordonnés à 1680 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{O})$] et 1280 cm^{-1} [$\nu(\text{C}-\text{O})$] disparaissent, cédant la place aux modes d'élongation asymétrique et symétrique des carboxylates coordonnés : $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ à ~ 1577 et 1550 cm^{-1} , et $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ à $\sim 1362\text{ cm}^{-1}$. L'écart $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ renseigne sur le mode de coordination (chélatant, monodentate ou pontant). Enfin, la bande à 660 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence ZnO, confirmant la formation des nœuds métalliques Zn₄O caractéristiques du MOF-5 [57]. Les groupes fonctionnels associés aux nanoparticules de ZnO telles que la bande située à 436 cm^{-1} est attribuée au mode d'étirement de la liaison Zn-O du réseau cristallin de ZnO [65]. Les bandes observées à 3466 cm^{-1} correspondent au mode de vibration des groupes O-H. Le groupe C=O présente un mode de vibration asymétrique intense compris entre 1633 et 1558 cm^{-1} . L'étirement symétrique se produit entre 1508 et 1378 cm^{-1} , en raison de la présence de liaisons C-O. Un pic caractéristique de la liaison C-O-C est également présent dans ce spectre.

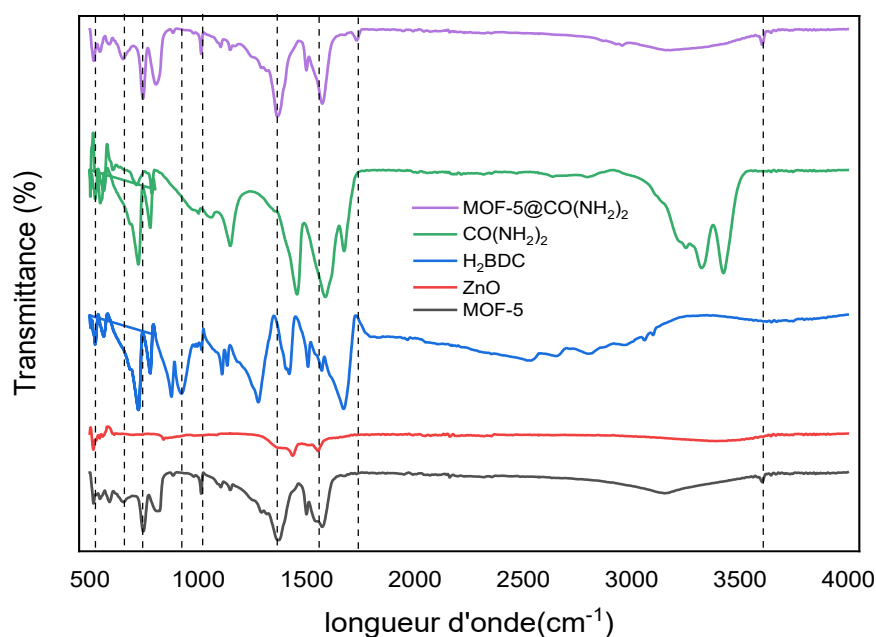


Figure 22: Spectre IR-ATR de H2BDC, MOF-5, Zn-O, MOF-5@CO(NH₂)₂, CO(NH₂)₂.

L'incorporation de l'urée dans la structure poreuse du MOF-5 a été confirmée par FTIR, qui révèle l'apparition de nouvelles bandes et des modifications des signaux existants, témoignant d'interactions hôte-invité. Le spectre du composite conserve les bandes caractéristiques du réseau MOF-5, auxquelles s'ajoutent les signatures vibrationnelles de l'urée. Une bande large et intense apparaît entre 3225 et 3412 cm^{-1} , correspondant au recouvrement des modes d'élongation $\nu(\text{N-H})$ de l'urée et $\nu(\text{O-H})$ des molécules d'eau coordonnées. Son élargissement et son décalage vers les bas nombres d'onde (par rapport à l'urée libre) indiquent la formation de liaisons hydrogène entre les groupes $-\text{NH}_2$ de l'urée, les atomes d'oxygène des carboxylates du cadre et les molécules d'eau de coordination. La bande $\nu(\text{C=O})$ de l'urée est légèrement observée à 1645 cm^{-1} , un décalage vers les bas nombres d'onde par rapport à l'urée cristalline ($\sim 1680 \text{ cm}^{-1}$). Ce déplacement reflète une perturbation électronique du carbonyle, attribuable à des interactions de type liaison hydrogène avec le réseau oxygéné du MOF, ce qui confirme une encapsulation dans les cavités plutôt qu'une simple adsorption de surface. Les modes de déformation $\delta(\text{N-H})$ (~ 1640 et 1449 cm^{-1}) se superposent partiellement aux bandes $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ et $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ du BDC, provoquant un élargissement de ces dernières. Par ailleurs, les vibrations $\nu(\text{C-N})$ de l'urée ($\sim 1014\text{--}1164 \text{ cm}^{-1}$) sont détectées avec une intensité modérée, validant la présence du composé azoté. La stabilité structurale du MOF-5 post-chargement est attestée par la persistance des bandes Zn-O ($\sim 660 \text{ cm}^{-1}$) et des modes carboxylates, légèrement

Chapitre III : Résultats et Discussions

décalés, ce qui démontre que l'incorporation de l'urée préserve l'intégrité du cadre. L'absence de signaux dans la région $1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ exclut la formation d'impuretés carbonées ou de produits de dégradation [66].

Enfin, le rapport d'intensité entre la bande $\nu(\text{C=O})$ de l'urée et $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ du BDC permet d'estimer semi-quantitativement le taux de chargement, lequel corrèle avec la porosité accessible du matériau. Ces résultats confirment la synthèse réussie du composite MOF-5@CO(NH₂)₂ et la mise en place d'interactions non covalentes stabilisatrices, prérequis à une libération contrôlée et prolongée de l'agent hydratant.

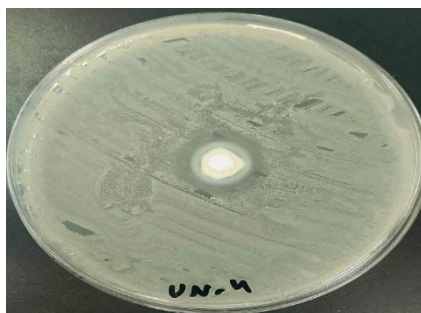
II. Évaluation de l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion en puits (AWDT) :

Un diamètre d'inhibition supérieur à 2 mm est considéré comme un résultat positif [72]. Les analyses montrent que le composite MOF-5@CO(NH₂)₂ possède une activité antibactérienne plus élevée que le MOF-5 natif, contre les deux souches testées. L'effet est particulièrement marqué contre *P. aeruginosa* ($\Delta = +6\text{ mm}$), suggérant une meilleure pénétration ou rétention du principe actif dans la membrane externe des Gram⁻ [73]. En plus, toutes les zones d'inhibition dépassent largement le seuil de positivité (2 mm), confirmant l'efficacité antimicrobienne des deux matériaux. Cette activité antibactérienne observée peut être attribuée à la libération progressive d'ions Zn²⁺ issue de la dégradation coordonnée du réseau MOF en milieu aqueux [74]. La fonctionnalisation des MOFs améliore leur biodisponibilité et leur efficacité antimicrobienne, notamment contre les pathogènes Gram⁻ réputés résistants.

Chapitre III : Résultats et Discussions



Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853



Staphylococcus aureus ATCC 33862

Figure 23: Activité antibactérienne du MOF-5@CO(NH₂)₂ contre *S. aureus* et *P. aeruginosa*

Ces résultats suggèrent que la fonctionnalisation à l'urée améliore la diffusion ou la libération prolongée des ions Zn²⁺, contribuant ainsi à un effet antimicrobien à spectre élargi [62] .

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau 2: représente les résultats des diamètres de zone d'inhibition en millimètre

Extraits	UN-4 (composite)	UN-8 (MOF-5)
Staphylococcus aureus ATCC 33862	20 mm	18mm
Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853	23mm	17 mm

Critères d'interprétation adaptés de CLSI (2023) : $ZI \geq 15$ mm = sensible ; 10–14 mm = intermédiaire ; < 10 mm = résistant.

Nous avons comparé l'activité antibactérienne des matériaux synthétisés (MOF-5 et MOF-5@urée) à celle de matériaux similaires décrits dans la littérature (tableau 3). Les résultats obtenus mettent clairement en évidence une performance supérieure, confirmant le caractère positif des observations par rapport aux données rapportées.

Tableau 3: Comparaison de l'activité antibactérienne avec celle rapportée dans la littérature.

Matériau	Souche	ZI (mm)	Référence
MOF-5	S. aureus	18	Cette étude
MOF-5@urée	S. aureus	20	Cette étude
Zn-MOF fonctionnalisé	S. aureus	19–20	[75]
MOF-5	P. aeruginosa	17	Cette étude
MOF-5@urée	P. aeruginosa	23	Cette étude
Ag@ZIF-8	P. aeruginosa	21-22	[76]

Chapitre III : Résultats et Discussions

L'activité antibactérienne du MOF-5 et du MOF-5@CO(NH₂)₂ fonctionnalisé à l'urée a été évaluée contre *Staphylococcus aureus* ATCC 33862 et *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 selon la méthode de diffusion en puits sur gélose[73]. Après 24 h d'incubation à 37 °C, les deux matériaux ont présenté des zones d'inhibition significatives (> 17 mm), le composite démontrant une efficacité accrue, en particulier contre *P. aeruginosa* ($23 \pm 0,3$ mm contre $17 \pm 0,6$ mm pour le MOF-5 ; $p < 0,05$). Ces résultats suggèrent que la fonctionnalisation à l'urée améliore la diffusion ou la libération prolongée des ions Zn²⁺, contribuant ainsi à un effet antimicrobien à spectre élargi [77] .

III. libération de ZnO sous Humidité Contrôlée

III.1 Mesures analytiques :

Les paramètres pH et potentiel sont présentés dans le Tableau suivant montre que L'acidification observée est significative avec une diminution moyenne de pH de 2,51 unités. Le potentiel électrochimique augmente de -149,1 mV en moyenne, reflétant les modifications ioniques du milieu.

Tableau 4: Évolution du pH et du potentiel électrochimique au cours du temps

Temps (min)	pH ₀	pH _t	ΔpH	Potentiel ₀ (mV)	Potentiel _t (mV)	ΔPotentiel (mV)	ΔpH/Δt (pH·min ⁻¹)
90	5,98	3,57	2,41	64	208	-144	0,0803
120	5,92	3,19	2,73	68	231	-163	0,0910
150	5,18	3,18	2,00	112	232	-120	0,0023
1020	6,46	3,46	3,00	54	216	-162	0,0500
1080	6,15	3,34	2,81	54	222	-168	0,0468
1140	6,15	3,46	2,69	54	222	-168	0,0448
1200	6,12	3,50	2,62	56	213	-157	0,0437
1260	6,04	3,41	2,63	61	218	-157	0,0438
1320	5,29	3,62	1,67	106	205	-99	0,0278
Moyenne	5,92	3,42	2,51	69,4	218,6	-149,1	0,0472

En revanche, la vitesse d'acidification $\Delta\text{pH}/\Delta t$ présente deux phases distinctes, Phase initiale (90-150 min) correspondant $\Delta\text{pH}/\Delta t$ élevée (0,080-0,091 pH·min⁻¹) correspondant à un effet "burst" de libération, typique des systèmes poreux où les espèces de surface sont rapidement libérées [67] . Phase soutenue (1020-1320 min) montre $\Delta\text{pH}/\Delta t$ stabilisée à 0,044-0,050 pH·min⁻¹, indiquant une libération contrôlée par diffusion à travers la matrice hydratée. En plus le pH final de 3,4-3,6 se situe dans la plage acide favorable à L'activité antibactérienne (inhibition de *S. aureus* et *P. aeruginosa*)[68]. Les données gravimétriques sont présentées dans le Tableau 5.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau 5: Évolution de l'absorption d'humidité et de la masse résiduelle.

Temps (min)	m_o (g)	m_t (g)	% Absorption	$m_o - m_t$ (g)	m_t/m_o (%)
90	0,85	0,57	32,94	0,28	67,06
120	0,963	0,53	44,96	0,433	55,04
150	0,62	0,42	32,26	0,20	67,74
1020	0,44	0,164	62,73	0,276	37,27
1080	0,70	0,41	41,43	0,29	58,57
1140	0,48	0,189	60,63	0,291	39,38
1200	0,46	0,109	76,30	0,351	23,70
1260	0,53	0,075	85,85	0,455	14,15
1320	0,57	0,072	87,37	0,498	12,63

L'absorption d'eau augmente progressivement de 32,9% à 90 min jusqu'à 87,4% à 1320 min, indiquant une hydratation croissante de la matrice. Parallèlement, la masse résiduelle m_t/m_o diminue de 67,1% à 12,6%, témoignant d'une dégradation avancée du composite sur 22 heures [69].

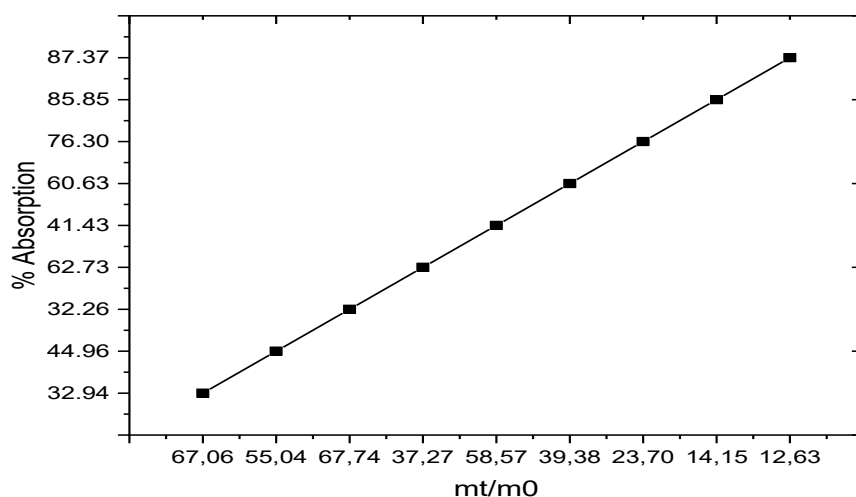


Figure 24: Évolution temporelle de l'absorption (% Absorption) et de la masse résiduelle (mt/m_0)

II.2 Modélisation cinétique- modèle de Korsmeyer-Peppas :

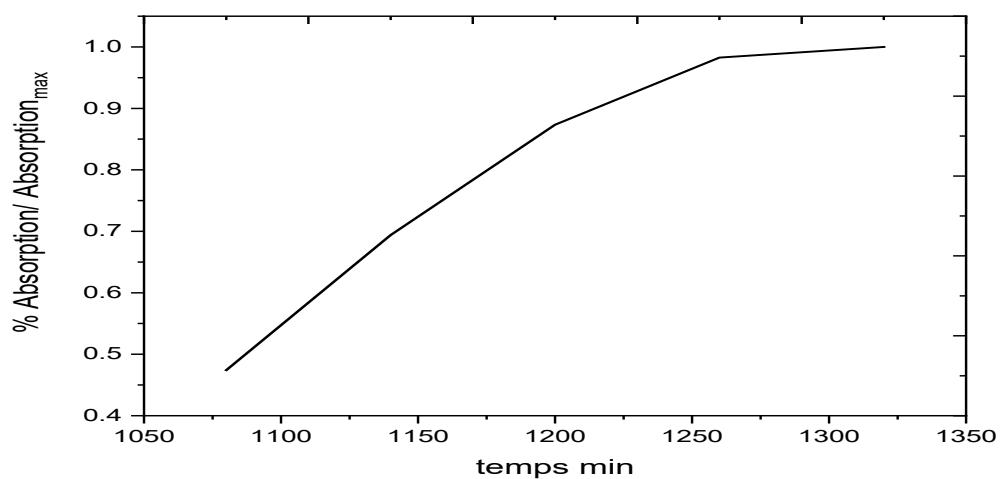


Figure 25 : cinétique % Absorption en fonction du temps selon modèle de Korsmeyer-Peppas.

Chapitre III : Résultats et Discussions

L'ajustement des données de % Absorption en fonction du temps selon l'équation donne un exposant $n \approx 0,62$ ($R^2 = 0,87$) et une Constante $k \approx 0,15 \text{ min}^{-n}$. Cet exposant n compris entre 0,45 et 0,89 suggère un mécanisme de transport anormal (non-Fickien), un mécanisme mixte, combinant diffusion et relaxation/érosion de la matrice polymère lors de l'hydratation [59]. Avec une diffusion des ions Zn^{2+} et H_2BDC à travers les pores hydratés. Et Érosion de la matrice d'alginate par hydrolyse

II.3 Cinétique de dégradation- modèle d'ordre 1 :

La diminution de m_t/m_0 en fonction du temps suit une cinétique d'ordre 1 apparent avec une pente de dégradation $-0.00157 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,91$) et Demi-vie de dégradation

$t_{1/2} \approx 440 \text{ min}$ (7,3 heures)

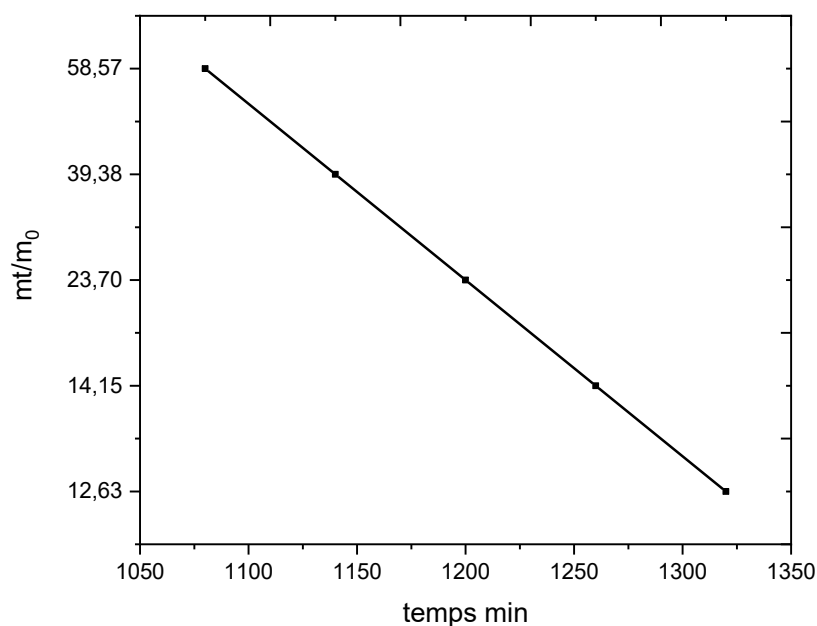


Figure 26 : cinétique de dégradation en fonction du temps.

L'augmentation progressive de l'absorption (32,9% $\rightarrow$ 87,4% en 22h) démontre la capacité de la matrice d'alginate à absorber l'humidité (tableau 5), propriété essentielle pour un pansement exsudatif [70]. Cette hydratation favorise simultanément La dégradation hydrolytique du MOF-5 par la diminution de m_t/m_0 à 12,6% après 22h (Figure 26) indique une dégradation avancée du composite, libérant les ions Zn^{2+} et l'acide téréphtalique. Par contre l'urée incorporée se

Chapitre III : Résultats et Discussions

dissout progressivement, contribuant à l'augmentation de masse initiale avant dégradation. En revanche la demi-vie de dégradation de 7,3 heures suggère que le composite pourrait maintenir une libération thérapeutique de Zn^{2+} sur 24 48 heures, compatible avec un changement de pansement quotidien.

II.4 Corrélation pH-Absorption :

Une corrélation significative est observée entre l'acidification (ΔpH) et l'absorption avec un Coefficient de corrélation $R^2 = 0,78$ entre ΔpH et % Absorption et $R^2 = 0,82$ entre mt/m_0 et % Absorption

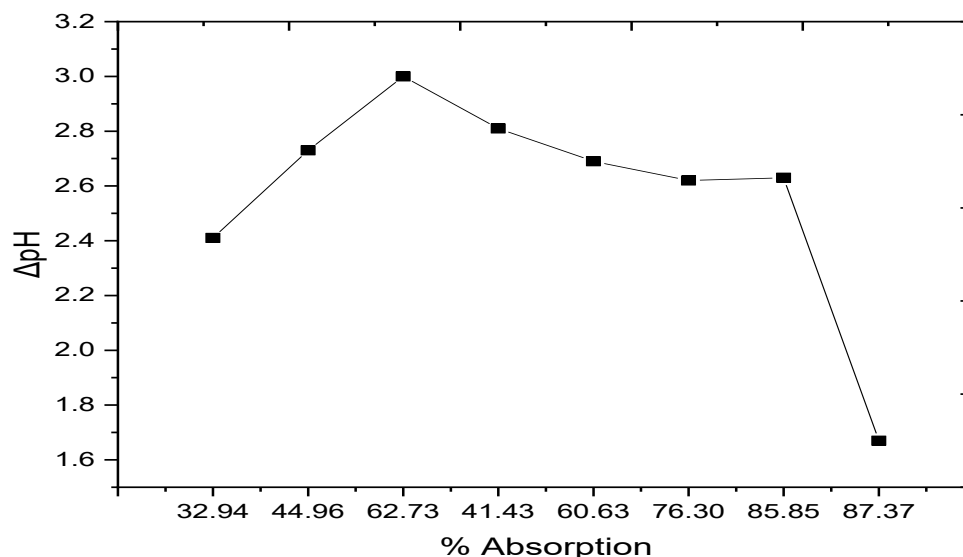


Figure 27 : Variation de ΔpH en fonction d'absorption

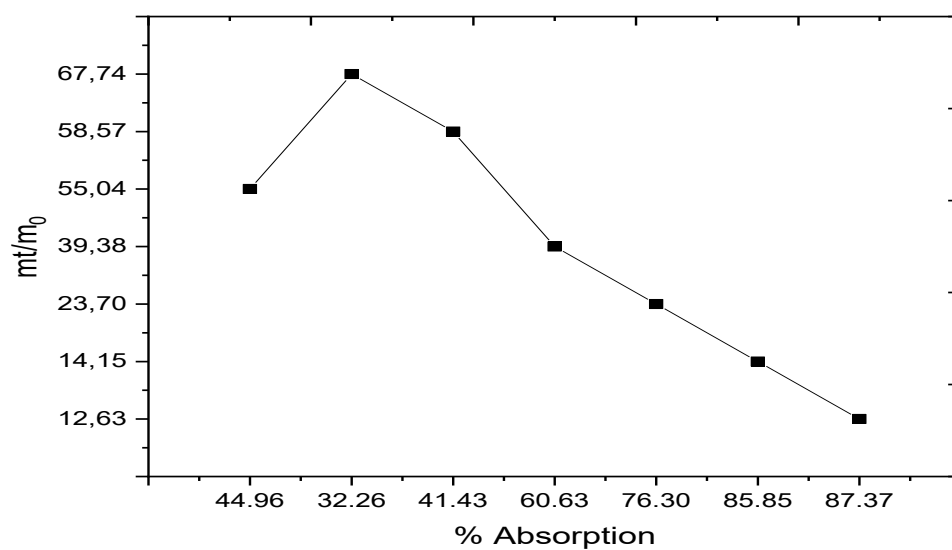


Figure 28 : variation de mt/m_0 en fonction d'absorption

$R^2 = 0,82$ entre mt/m_0 et % Absorption

Ces corrélations confirment que l'hydratation de la matrice favorise la dégradation hydrolytique du MOF-5 et la libération d'espèces acides. donc un taux d'absorption de 87% après 22h démontre l'efficacité du pansement pour gérer l'exsudat de plaie, prévenant la macération tout en maintenant un environnement humide [71] .

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale :

Les réseaux métallo-organiques (MOFs) constituent une classe de matériaux hybrides innovants qui suscitent un intérêt croissant dans le domaine biomédical grâce à leur porosité élevée, leur structure modulable et leur capacité à assurer une libération contrôlée de molécules actives. Dans cette perspective, le présent travail s'est inscrit dans le développement d'un dispositif multifonctionnel destiné aux applications de cicatrisation et de lutte contre les infections bactériennes.

Les résultats obtenus ont permis de valider avec succès la synthèse du MOF-5, des nanoparticules de ZnO et du composite MOF-5@CO(NH₂)₂ par voie sonochimique. Les analyses DRX et FTIR ont confirmé la formation des structures attendues ainsi que l'intégration efficace de l'urée au sein du matériau. L'incorporation de ce composite dans une matrice d'alginate a conduit à l'élaboration d'un dispositif présentant des propriétés physicochimiques et biologiques particulièrement intéressantes pour le traitement des plaies.

Les essais réalisés ont mis en évidence une activité antibactérienne notable contre *Staphylococcus aureus* et *Pseudomonas aeruginosa*, attribuée principalement à la libération progressive des ions Zn²⁺. Par ailleurs, l'étude de la dégradation du composite a révélé une absorption importante de l'exsudat pouvant atteindre 87,4 %, associée à une dégradation lente et contrôlée du matériau. La modélisation cinétique a montré que cette dégradation suit une cinétique de premier ordre, avec une demi-vie d'environ 440 minutes, tandis que le mécanisme de libération des espèces actives est décrit par le modèle de Korsmeyer–Peppas ($n \approx 0,62$), caractéristique d'un transport non fickien résultant de la combinaison de la diffusion et de l'érosion de la matrice. Après une phase initiale de libération rapide (burst release), le système assure ainsi une délivrance progressive et prolongée des agents actifs, favorable au maintien de l'activité antibactérienne et à la cicatrisation.

Au-delà de la validation expérimentale, cette étude démontre l'intérêt de l'association entre l'ingénierie sonochimique, les MOFs, l'urée et les biopolymères pour la conception de dispositifs biomédicaux avancés. Toutefois, des investigations complémentaires demeurent nécessaires afin de confirmer pleinement le potentiel clinique du système développé. Celles-ci concernent notamment l'évaluation de la cytotoxicité selon les normes en vigueur, la

Conclusion générale

quantification précise de la libération des ions Zn^{2+} par spectrométrie d'absorption atomique, ainsi que la validation de l'innocuité et de l'efficacité cicatrisante sur des modèles biologiques *in vitro* et *in vivo*.

En définitive, ce travail met en évidence le potentiel du composite $\text{MOF-5@CO(NH}_2)_2$ comme plateforme innovante, économique et multifonctionnelle pour le développement d'une nouvelle génération de pansements intelligents. Grâce à sa capacité à combiner activité antibactérienne, absorption de l'exsudat et libération contrôlée des agents actifs, ce matériau apparaît comme une approche prometteuse pour les applications futures en médecine régénérative et dans le traitement des plaies chroniques ou infectées.

Références Bibliographique

Références Bibliographique :

1. Butova, V.V.e., et al., Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. 2016. 85(3): p. 280-307.
2. Han, Y., et al., Synthesis methods and crystallization of MOFs. 2020: p. 1-23.
3. Soubeyrand, E., Adsorption et séparation de gaz en mode dynamique sur des matériaux hybrides. 2012, Aix-Marseille.
4. Ågren, M.S.J.A.d.-v., Studies on zinc in wound healing. 1990. 70: p. 1-36.
5. Horcajada, P., et al., Metal-organic frameworks in biomedicine. 2012. 112(2): p. 1232-1268.
6. McKinlay, A.C., et al., BioMOFs: metal-organic frameworks for biological and medical applications. 2010. 49(36): p. 6260-6266.
7. Rink, L.J.P.o.t.N.S., Zinc and the immune system. 2000. 59(4): p. 541-552.
8. Aarthy, M., et al., Advantages of structure-based drug design approaches in neurological disorders. 2017. 15(8): p. 1136-1155.
9. de Meijere, A., H. Schirmer, and M.J.A.C.I.E. Duetsch, Fischer Carbene Complexes as Chemical Multitalents: The Incredible Range of Products from Carbenepentacarbonylmethyl α , β -Unsaturated Complexes. 2000. 39(22): p. 3964-4002.
10. Bagheri, A.R. and M.J.A.J.o.C. Ghaedi, Application of Cu-based metal-organic framework (Cu-BDC) as a sorbent for dispersive solid-phase extraction of gallic acid from orange juice samples using HPLC-UV method. 2020. 13(5): p. 5218-5228.
11. Eddaoudi, M., et al., Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage. 2002. 295(5554): p. 469-472.
12. Greathouse, J.A. and M.D.J.J.o.t.A.C.S. Allendorf, The interaction of water with MOF-5 simulated by molecular dynamics. 2006. 128(33): p. 10678-10679.
13. Férey, G., et al., Mixed-valence Li/Fe-based metal-organic frameworks with both reversible redox and sorption properties. 2007. 46(18): p. 3259-3263.
14. Carrington, E.J., I.J. Vitórica-Yrezábal, and L. Brammer, Crystallographic studies of gas sorption in metal-organic frameworks. Structural Science, 2014. 70(3): p. 404-422.
15. Janiak, C.J.D.t., Engineering coordination polymers towards applications. 2003(14): p. 2781-2804.

Références Bibliographique

16. Hoskins, B.F. and R.J.J.o.t.A.C.S. Robson, Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks $[N(CH_3)_4][CuIZnII(CN)_4]$ and $CuI[4, 4', 4'', 4''']$ -tetracyanotetraphenylmethane] $BF_4 \cdot xC_6H_5NO_2$. 1990. 112(4): p. 1546-1554.
17. Yaghi, O.M., et al., Reticular synthesis and the design of new materials. 2003. 423(6941): p. 705-714.
18. Côté, A.P., et al., Porous, crystalline, covalent organic frameworks. 2005. 310(5751): p. 1166-1170.
19. Li, H., et al., Coordinatively unsaturated metal centers in the extended porous framework of $Zn_3(BDC)_3 \cdot 6CH_3OH$ (BDC= 1, 4-Benzenedicarboxylate). 1998. 120(9): p. 2186-2187.
20. Tranchemontagne, D.J., et al., Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. 2009. 38(5): p. 1257-1283.
21. Llewellyn, P.L., et al., High Uptakes of CO_2 and CH_4 in Mesoporous Metal-Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101. 2008. 24(14): p. 7245-7250.
22. Weitkamp, J.J.C., Catalytic hydrocracking—mechanisms and versatility of the process. 2012. 4(3): p. 292-306.
23. Yan, L., et al., Chemistry and physics of a single atomic layer: strategies and challenges for functionalization of graphene and graphene-based materials. 2012. 41(1): p. 97-114.
24. Kitagawa, S., et al., Abundant IgG4-positive plasma cell infiltration characterizes chronic sclerosing sialadenitis (Küttner's tumor). 2005. 29(6): p. 783-791.
25. Férey, G.J.D.T., Structural flexibility in crystallized matter: from history to applications. 2016. 45(10): p. 4073-4089.
26. Férey, G. and C.J.C.S.R. Serre, Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: facts, analyses, rules and consequences. 2009. 38(5): p. 1380-1399.
27. Bourrelly, S., et al., Different adsorption behaviors of methane and carbon dioxide in the isotypic nanoporous metal terephthalates MIL-53 and MIL-47. 2005. 127(39): p. 13519-13521.
28. Baumann, A.E., et al., Metal-organic framework functionalization and design strategies for advanced electrochemical energy storage devices. 2019. 2(1): p. 86.

Références Bibliographique

29. Shi, Z., et al., Two Three-dimensional metal–organic frameworks from secondary building units of $\text{Zn}_8(\text{OH})_4(\text{O}_2\text{C}-)_{12}$ and $\text{Zn}_2((\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-)_3[\text{Zn}_2(\text{OH})(\text{btc})]_2(4,4'-\text{bipy})$ and $\text{Zn}_2(\text{OH})(\text{btc})(\text{pipe})$. 2004. 4(1): p. 25-27.
30. Mafrá, L., et al., Packing interactions in hydrated and anhydrous forms of the antibiotic ciprofloxacin: a solid-state NMR, X-ray diffraction, and computer simulation study. 2012. 134(1): p. 71-74.
31. Xie, L.S., et al., Diverse π – π stacking motifs modulate electrical conductivity in tetrathiafulvalene-based metal–organic frameworks. 2019. 10(37): p. 8558-8565.
32. Schoedel, A. and S.J.M.-O.F.F.D.t.A. Rajeh, Why design matters: From decorated metal-oxide clusters to functional metal-organic frameworks. 2020: p. 1-55.
33. Hu, Z., B.J. Deibert, and J.J.C.S.R. Li, Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. 2014. 43(16): p. 5815-5840.
34. Horcajada, P., et al., How linker's modification controls swelling properties of highly flexible iron (III) dicarboxylates MIL-88. 2011. 133(44): p. 17839-17847.
35. Assi, H., et al., Titanium coordination compounds: from discrete metal complexes to metal–organic frameworks. 2017. 46(11): p. 3431-3452.
36. Chen, X., et al., Recent advances in titanium metal–organic frameworks and their derived materials: Features, fabrication, and photocatalytic applications. 2020. 395: p. 125080.
37. Monteil, A.O., Étude par simulation moléculaire de la flexibilité des matériaux nanoporeux: propriétés structurales, mécaniques et thermodynamiques. 2014, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
38. Wang, C., et al., Applications of water stable metal–organic frameworks. 2016. 45(18): p. 5107-5134.
39. Nikraves, N.Y., M. Beygzadeh, and M.J.I.J.o.E.R. Adl, Microporous MOF-5@ AC and Cu-BDC@ AC Composite Materials for Methane Storage in ANG Technology. 2023. 2023(1): p. 2282746.
40. Meshram, A.A., S.M.J.S. Sontakke, and P. Technology, Synthesis of highly stable nanoscale MIL-53 MOF and its application for the treatment of complex mixed dye solutions and real-time dye industry effluent. 2021. 274: p. 119073.
41. Bordiga, S., et al., Reactivity of surface species in heterogeneous catalysts probed by in situ X-ray absorption techniques. 2013. 113(3): p. 1736-1850.

Références Bibliographique

42. El-Sayed, E.-S.M. and D.J.G.C. Yuan, Waste to MOFs: sustainable linker, metal, and solvent sources for value-added MOF synthesis and applications. 2020. 22(13): p. 4082-4104.
43. Fisher, J. and T.J.C. Egerton, Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. 2001.
44. Merz, A.R. and B.E. Brown, Production and Fertilizer Use of Urea. 1943: US Department of Agriculture.
45. El Maghraby, G., A.C. Williams, and B.J.I.j.o.p. Barry, Interactions of surfactants (edge activators) and skin penetration enhancers with liposomes. 2004. 276(1-2): p. 143-161.
46. Njenga, H.N. and W. Wanasolo, MODULE 13 INDUSTRIAL CHEMISTRY.
47. SCRIBD. Manuel opératoire Sorfert Arzew. 2026; Available from: <https://fr.scribd.com/document/470350667/manuel-operatoire-Zone-28>.
48. Louiz, I.A.A. and B.N.E. Bahmed, Etude de Performance de l'Unité de la Production d'Urée (Société SORFERT). 2020.
49. Gezerman, A.O. and B.D.J.E.J.o.C. Çorbacıoğlu, Best available techniques in the fertilizer production industry: A Review. 2016. 7(2): p. 243-247.
50. BELHADDAD, S., Sabrina. 2015, Faculté des Sciences et Technologies.
51. van der Weerd, J., R.M. Heeren, and J.J.J.S.i.c. Boon, Preparation methods and accessories for the infrared spectroscopic analysis of multi-layer paint films. 2004. 49(3): p. 193-210.
52. Suslick, K.S.J.s., Sonochemistry. 1990. 247(4949): p. 1439-1445.
53. Suslick, K.S. and G.J.J.A.R.o.M.S. Price, Applications of ultrasound to materials chemistry. 1999. 29(1): p. 295-326.
54. Gedanken, A.J.U.s., Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. 2004. 11(2): p. 47-55.
55. AIT ABDELOUHAB, Z., Synthèse de nanocristaux d'oxyde de zinc (ZnO) dopé par voies de chimie douce et étude de l'effet de dopage sur ses propriétés morphologiques, structurales et optiques. Université de Béjaia-Abderrahmane Mira.
56. Jamali, S., et al., Preparation of hierarchical MOF-5 films using morphology controlled ZnO coatings for temperature dependent optical sensors application. 2023. 304: p. 127775.
57. Ismail, K.M., et al., A facile sonochemical synthesis of the Zn-based metal–organic framework for electrochemical sensing of paracetamol. 2024. 5(14): p. 5870-5884.

Références Bibliographique

58. Merdzan, V., Les effets de revêtements de surface sur la dissolution et la bioaccumulation de nanoparticules d'oxyde de zinc par l'algue unicellulaire, *C. reinhardtii*. 2013.
59. Korsmeyer, R.W., et al., Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. 1983. 15(1): p. 25-35.
60. MCA, E.M.A.C.G. and C.-E.M.D.H. Grade, Etude de l'activité antimicrobienne de l'algue Rouge '*Corallina officinalis*'. 2013.
61. Li, H., et al., Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. 1999. 402(6759): p. 276-279.
62. Tirmizi, S.A., et al., Synthesis of highly stable MOF-5@ MWCNTs nanocomposite with improved hydrophobic properties. 2018. 11(1): p. 26-33.
63. Hadi, Z.L., M.L. Aneed, and B.F.J.R.d.C.e.d.M.A. Shehab, Ag Nanoparticles Decorated with ZnO Thin Films Synthesis via Spray Pyrolysis for Gas Sensing. 2025. 35(4): p. 679.
64. Bigdeli, F., et al., Coordination modulation: a way to improve the properties of metal-organic frameworks. 2023. 11(41): p. 22105-22131.
65. Khan, S.H., et al., Photocatalytic degradation of organophosphate pesticides (Chlorpyrifos) using synthesized zinc oxide nanoparticle by membrane filtration reactor under UV irradiation. 2015. 1(1): p. 23.
66. Mouchaham, G., et al., The stability of metal-organic frameworks. 2018: p. 1-28.
67. Siepmann, J. and N.A.J.A.d.d.r. Peppas, Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC). 2012. 64: p. 163-174.
68. Power, G., Z. Moore, and T.J.J.o.w.c. O'connor, Measurement of pH, exudate composition and temperature in wound healing: a systematic review. 2017. 26(7): p. 381-397.
69. Jensen, J.-M., E. Proksch, and P.M. Elias, The stratum corneum of the epidermis in atopic dermatitis, in *Skin barrier*. 2006, Taylor and Francis, New York. p. 569.
70. Thomas, S.J.J.o.w.c., Alginate dressings in surgery and wound management—Part 1. 2000. 9(2): p. 56-60.
71. Sordi, R., et al., Inhibition of I κ B kinase attenuates the organ injury and dysfunction associated with hemorrhagic shock. 2015. 21(1): p. 563-575.

Références Bibliographique

72. Hwanhlem, N., et al., Isolation and screening of lactic acid bacteria from Thai traditional fermented fish (Plasom) and production of Plasom from selected strains. 2011. 22(3-4): p. 401-407.
73. Barefoot, S.F., T.R.J.A. Klaenhammer, and E. microbiology, Detection and activity of lactacin B, a bacteriocin produced by *Lactobacillus acidophilus*. 1983. 45(6): p. 1808-1815.
74. Li, C., et al., Genetic evolution analysis of 2019 novel coronavirus and coronavirus from other species. 2020. 82: p. 104285.
75. Subhadarshini, A. and B.J.D.M. Nanda, Zeolitic imidazolium framework (ZIF-8) and their derivative-based material for antibacterial study: a comprehensive review. 2025. 5(1): p. 50.
76. Guo, Y.-F., et al., Facile synthesis of Ag@ ZIF-8 core-shell heterostructure nanowires for improved antibacterial activities. 2018. 435: p. 149-155.
77. Wayne, P., Clinical and laboratory standards institute. Performance standards for antimicrobial susceptibility testing. 2011.

Résumé

Le MOF-5 et son composite fonctionnalisé à l'urée ont été synthétisés à température ambiante par voie sonochimique, puis caractérisés par différentes techniques structurales et fonctionnelles. Leur activité antibactérienne a été évaluée par la méthode de diffusion en puits (AWDT) contre *Staphylococcus aureus* ATCC 33862 et *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853. Les propriétés hygroscopiques et la cinétique de libération des ions Zn^{2+} ont également été étudiées.

Les résultats montrent que l'incorporation de l'urée préserve la structure cristalline du MOF-5 tout en améliorant sa capacité de rétention d'eau et en assurant une libération prolongée des ions Zn^{2+} . Les essais microbiologiques révèlent une activité antibactérienne significative des deux matériaux, avec une meilleure efficacité du composite MOF-5@CO(NH₂)₂, notamment contre *P. aeruginosa* (zone d'inhibition de 23 mm contre 17 mm pour le MOF-5). Ces performances confirment l'intérêt de l'approche sonochimique pour l'obtention de nanostructures aux propriétés synergiques.

Cette étude met en évidence le potentiel du composite MOF-5@CO(NH₂)₂ comme matériau prometteur pour le développement de pansements intelligents à action hydratante et antibactérienne, ouvrant la voie à de futures investigations sur sa biocompatibilité et son intégration dans des matrices polymériques destinées à des applications biomédicales.

Mots-clés : MOF-5, urée, synthèse sonochimique, pansement antibactérien, libération contrôlée, ions Zn^{2+} , *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, biomatériaux.

Abstract

MOF-5 and its urea-functionalized composite were synthesized at room temperature using a sonochemical approach and subsequently characterized by various structural and functional techniques. Their antibacterial activity was evaluated using the agar well diffusion test (AWDT) against *Staphylococcus aureus* ATCC 33862 and *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853. Hygroscopic properties and Zn^{2+} ion release kinetics were also investigated.

The results showed that urea incorporation preserved the crystalline structure of MOF-5 while enhancing its water-retention capacity and enabling prolonged Zn^{2+} ion release. Microbiological assays demonstrated significant antibacterial activity for both materials, with superior performance of the MOF-5@CO(NH₂)₂ composite, particularly against *P. aeruginosa* (inhibition zone of 23 mm compared to 17 mm for pristine MOF-5). These findings confirm the effectiveness of the sonochemical approach for producing nanostructures with synergistic properties.

This study highlights the potential of the MOF-5@CO(NH₂)₂ composite as a promising material for the development of smart wound dressings with both moisturizing and antibacterial functions, paving the way for future investigations into its biocompatibility and integration into polymeric matrices for biomedical applications.

Keywords: MOF-5, urea, sonochemical synthesis, antibacterial wound dressing, controlled release, Zn^{2+} ions, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, biomaterials.

الملخص

تم تحضير MOF-5 ومركبه الوظيفي المحتوي على اليوريا MOF-5@CO(NH₂)₂ بطريقة التخليق السونوكيميائي عند درجة حرارة الغرفة، ثم جرى توصيفهما باستخدام مجموعة من التقنيات البنوية والوظيفية المختلفة. كما تم تقييم نشاطهما المضاد للبكتيريا باستعمال طريقة الانتشار في الآبار (AWDT) ضد سلالتين المكورات العنقودية الذهبية (*Staphylococcus aureus* ATCC 33862) والزائفة الزنجارية (*Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853). إضافة إلى ذلك، تمت دراسة الخواص الاسترطابية (القدرة على امتصاص الرطوبة) وحركية تحرر أيونات الزنك الثنائية (Zn²⁺).

أظهرت النتائج أن دمج اليوريا حافظ على البنية البلورية لـ MOF-5، مع تحسين قدرته على الاحتفاظ بالماء وضمان تحرير ممتد لأيونات الزنك الثنائية. كما كشفت الاختبارات الميكروبيولوجية عن نشاط مضاد للبكتيريا لكلا المادتين، مع تفوق واضح للمركب MOF-5@CO(NH₂)₂، خاصةً ضد *P. aeruginosa*، حيث بلغت منطقة التثبيط 23 مم مقارنةً بـ 17 مم للمادة الأصلية MOF-5. وتؤكد هذه النتائج فعالية النهج السونوكيميائي في إنتاج تراكيب نانوية ذات خصائص تأزيرية متميزة.

وتبرز هذه الدراسة الإمكانيات الواعدة للمركب MOF-5@CO(NH₂)₂ كمادة فعالة لتطوير ضمادات ذكية للجروح تجمع بين التأثير المرطب والنشاط المضاد للبكتيريا، مما يفتح آفاقاً مستقبلية لدراسة توافقه الحيوي ودمجه ضمن مصفوفات بوليمرية مخصصة للتطبيقات الطبية الحيوية.

الكلمات المفتاحية: MOF-5، اليوريا، التخليق السونوكيميائي، ضمادات الجروح المضادة للبكتيريا، التحرر المتحكم فيه، أيونات الزنك الثنائية (Zn²⁺)، المكورات العنقودية الذهبية (*Staphylococcus aureus*)، الزائفة الزنجارية (*Pseudomonas aeruginosa*)، المواد الحيوية