

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عمّار تليجي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم

FACULTE DE SCIENCE

DEPARTEMENT : science de la matière

## **Mémoire de MASTER**

**Domain :** Science de la matière  
**Filière :** Chimie  
**Option :** Chimie moléculaire et matériaux inorganique

**Par :**

BENDJEDDOU Zahra

### **THEME**

---

**Etude électrochimique des électrodes à base de graphite ;  
cas des Crayon de papier**

---

*Soutenu publiquement devant le jury composé de:*

|                      |        |            |
|----------------------|--------|------------|
| Mr. FERHAT Mahmoud   | M.C.B  | Président  |
| Mr. DOULACHE Merzak  | M.A.A. | Examineur  |
| Mr. SEBIANE Soufiane | M.A.   | Examineur  |
| Mr. SAIDAT Boubaker  | Pr.    | Rapporteur |

**Année Universitaire 2016/2017**

## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au laboratoire Physico-Chimie des Matériaux LPCM.*

*Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.*

*En second lieu, au département de science de la matière à l'université de Amar Téliidji à Laghouat.*

*Et on nous tenons à remercier notre chef département Mr HAMDI Ahmed*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury Mr. Ferrhat Mahmoud, Mr. Doufache Merzak, et Mr. Sebiane Soufiane pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail Et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Nous sincères remerciements à mon encadreur Mr : Saidat boubakeur, son précieux conseil et son aide durant toute la période du travail.*

*Nos remerciements s'étendent également à tous nos enseignants durant les années des études.*

*Merci également à mes collègues.*

*Enfin, mes remerciements iront à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*Merci infiniment*

*Zahra*



## *Dédicaces*

*J'exprime ma gratitude et mes remerciements les plus sincères et les plus Profonds à Dieu tout puissant qui m'a donné la force et la patience pour pouvoir accomplir ce travail à terme.*

*Je dédie ce travail à :*

- 🕯 La mémoire de mes grands-parents.*
- 🕯 Mon père.*
- 🕯 Ma mère.*
- 🕯 Mes frères et sœurs.*
- 🕯 Mes oncles et tantes.*
- 🕯 Mes cousins et cousines.*
- 🕯 Mes ami(e)s.*
- 🕯 Mes enseignant(e)s.*
- 🕯 A tous ceux qui me sont chers.*

*Fahra*

## Sommaire :

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale ..... 01

### *Partie 1/ recherche bibliographique*

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>I.</b>  | <b>Introduction.....</b>                     | <b>02</b> |
| <b>II.</b> | <b>Types des électrodes de carbones.....</b> | <b>02</b> |
| II.1.      | carbone lisse (vitreux).....                 | 02        |
| II.2.      | électrode à pate de carbone.....             | 03        |
| II.3.      | Le graphite pyrolytique.....                 | 03        |
| II.4.      | fibre de carbone.....                        | 03        |
| II.5.      | Nanoparticules de carbone.....               | 04        |
| II.6.      | Nanotubes de carbone.....                    | 04        |
| II.7.      | Electrode de carbone modifié.....            | 04        |
| II.8.      | Crayon de papier (GPE).....                  | 04        |
| II.8.1.    | La composition de crayon de papier.....      | 05        |
| II.8.2.    | La dureté.....                               | 05        |

### *Partie 2/ expérimentale*

#### **Dispositif expérimental**

|             |  |           |
|-------------|--|-----------|
| <b>I.</b>   | <b>Introduction.....</b>   | <b>06</b> |
| <b>II.</b>  | <b>Appareillage et méthodes électrochimiques.....</b>                  | <b>06</b> |
| II.1.       | Appareillages.....   | 06        |
| II.2.       | méthodes utilisées.....  | 08        |
| II.2.1.     | Potentiel libre.....   | 08        |
| II.2.2.     | Voltamétrie cyclique.....  | 09        |
| II.2.3.     | Calcul des grandeurs cinétique à l'aide de EC-Lab (version 10.40)..... | 10        |
| <b>III.</b> | <b>Condition opératoire.....</b>                                       | <b>11</b> |
| III.1.      | électrodes de travail.....   | 11        |
| III.2.      | Préparation des électrodes de travail (Crayons).....                   | 11        |
| III.3.      | Solutions chimiques.....   | 12        |
| III.3.1.    | Préparation des solutions chimiques.....                               | 13        |
| III.3.2.    | Préparation des solutions filles.....                                  | 14        |

## **Résultat et discussion**

|             |   |           |
|-------------|---|-----------|
| <b>I.</b>   | <b>La voltamétrie cyclique.....</b>                           | <b>16</b> |
| <b>II.</b>  | <b>Surfaces active des crayons.....</b>                       | <b>19</b> |
| <b>III.</b> | <b>L'application de ces électrodes sur un médicament.....</b> | <b>20</b> |
|             | <b>Conclusion générale.....</b>                               | <b>25</b> |
|             | <b>Référence bibliographie</b>                                |           |

## Liste des abréviations :

|              |  |
|--------------|--|
| <b>A</b>     | Surface active d'une électrode.                          |
| <b>ASA</b>   | Acide acétylsalicylique.                                 |
| <b>Aspec</b> | Nom commerciale de médicament Acide acétyle salicylique. |
| <b>ASTM</b>  | American Society for Testing and Materials.              |
| <b>B</b>     | Blackness.   |
| <b>C</b>     | Concentration.   |
| <b>CNT</b>   | Carbon NanoTubes.  |
| <b>D</b>     | Coefficient de diffusion.                                |
| <b>E</b>     | Potentiel.   |
| <b>Ea</b>    | potentiel d'oxydation anodique.                          |
| <b>Ec</b>    | potentiel de réduction anodique.                         |
| <b>ECS</b>   | Electrode au Calomel Saturé.                             |
| <b>EPC</b>   | Electrode Paste Carbon.                                  |
| <b>GPE</b>   | Graphite Pencil Electrode.                               |
| <b>H</b>     | Hardness (dureté).                                       |
| <b>I</b>     | Courant.   |
| <b>Ia</b>    | Courant au pic anodique.                                 |
| <b>Ic</b>    | Courant au pic cathodique.                               |
| <b>PG</b>    | Graphite Perolytic.                                      |
| <b>VC</b>    | Voltamétrie cyclique.                                    |

## Liste des figures :

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure II.1</b> : multimètre digital métrix.....  | 07 |
| <b>Figure II.2</b> : pH mètre.....   | 07 |
| <b>Figure II.3</b> : cellule analytique à trois électrodes.....  | 08 |
| <b>Figure II.4</b> : montage électrique.....   | 08 |
| <b>Figure II.5</b> : courbe de potentiel libre.....  | 09 |
| <b>Figure II.6</b> : Voltampérogramme cyclique entre $E_i$ et $E_\lambda$ d'un système réversible.....                                   | 09 |
| <b>Figure II.7</b> : Courbe de voltamétrie cyclique provenant du logiciel EC-Lab (version 10.40).....                                    | 10 |
| <b>Figure II.8</b> : électrodes utilisés.....  | 11 |
| <b>Figure II.9</b> : Schéma de préparation des crayons (les électrodes), (A) recouverte de Téflon, (B) enlèvement de la partie bois..... | 11 |
| <b>Figure II.10</b> : une photo de l'ASA médical.....  | 13 |
| <b>Figure II.11</b> : broyage des comprimés du médicament Aspec.....   | 13 |
| <b>Figure II.12</b> : l'échelle de la dureté de Faber-Castell.....   | 16 |
| <b>Figure II.13</b> : courbes des électrodes de H6 à HB2 de VC dans le KCl et dans KCl/ $Fe^{2+}$ .....                                  | 17 |
| <b>Figure II.14</b> : courbes des électrodes de B à la tige de graphite du VC dans KCl et dans KCl/ $Fe^{2+}$ .....                      | 17 |
| <b>Figure II.15</b> : Voltamogramme dans le système KCL/ASA pur.....   | 20 |
| <b>Figure II.16</b> : courbes de différentes concentrations (10, 250, 450, 700, 900 $\mu$ M).....  | 22 |
| <b>Figure II.17</b> : courbe d'étalonnage de différentes concentrations de crayon de Maçon.....  | 22 |
| <b>Figure II.18</b> : courbe de voltamétrie cyclique de différentes concentrations du médicament.....                                    | 23 |
| <b>Figure II.19</b> : points de concentration mesuré et calculé du médicament (ASPEC) sur la courbe d'étalonnage.....                    | 24 |

## Liste de tableaux :

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau II.1</b> : surfaces des crayons de papier.....  | 12 |
| <b>Tableau II.2</b> : produits chimiques utilisées.....  | 12 |
| <b>Tableau II.3</b> : concentrations des solutions filles avec les volumes extraits de l'ASA pur.....  | 14 |
| <b>Tableau II.4</b> : concentrations des solutions filles avec les volumes extraits de l'ASA médical.....  | 14 |
| <b>Tableau II.5</b> : valeurs des masses des produits chimiques utilisés.....  | 15 |
| <b>Tableau II.6</b> : les valeurs de la résistance des crayons de papier.....  | 16 |
| <b>Tableau II.7</b> : différents paramètres déterminées dans le système KCl/Fe <sup>2+</sup> .....   | 18 |
| <b>Tableau II.8</b> : surface active A calculées.....  | 19 |
| <b>Tableau II.9</b> : les valeurs des pics anodique et cathodique de quelques électrodes plus les potentiels de ces pics dans solution l'ASA pur qui obtient par le EC-Lab V10.40..... | 20 |
| <b>Tableau II.10</b> : valeurs de la densité de courant anodique I <sub>a</sub> de différentes concentrations.....   | 21 |
| <b>Tableau II.11</b> : valeurs des concentrations et des densités de courant anodique du médicament Aspec.....   | 23 |

# Partie I

*Recherche bibliographie*

# Partie II

*Expérimentale*

# Conclusion Général

# Introduction Général

## INTRODUCTION GENERALE

Les électrodes de crayon de graphite (GPE) sont des électrodes à base de carbone qui sont reconnues par leur bas prix, simplicité, la disponibilité commerciale, la facilité de modification. Les GPE sont des sous-types d'électrodes de graphite qui sont caractérisées par leurs hautes surfaces spécifiques et bonnes conductivité. Ils sont classés selon leur dureté qui est proportionnelle au taux d'argile et de la proportion des macromolécules organique au cours de la fabrication des crayons de papier [1].

Plusieurs travaux de recherche sur l'utilisation des GPE brute ou modifiés dans l'étude électrochimique fondamentale ou appliquée, ont été réalisés [2, 3].

Dans le présent travail nous nous sommes intéressés à l'étude d'un nombre d'électrode à base de crayons de différentes duretés par la voltamétrie cyclique un système redox réversible le ferrocyanure de potassium dans le but de comparer leur sensibilité. La meilleure électrode est utilisée pour doser un principe actif (acide acétylsalicylique) [1].

Notre mémoire est présenté en deux parties une partie de bibliographie dans laquelle nous donnons une généralité sur les électrodes de travail, en particulier sur les électrodes à base de graphite. Un aperçu sera présenté sur les électrodes de graphite à base de crayon de papier GPE : leur composition, leur domaine d'application et leur dureté.

Dans une seconde partie nous présentons le travail entrepris qui consiste à étudier les propriétés de crayons de papier par la voltamétrie cyclique dans un système réversible. Après discussion des résultats, ces électrodes seront utilisées pour déterminer la concentration du principe actif d'un médicament. Et nous terminons par une conclusion et perspectives.

## **I. Introduction :**

L'analyse électrochimique regroupe l'ensemble des méthodes d'analyses quantitatives. Celles-ci font appel aux propriétés électriques d'une solution lorsque celle-ci fait partie d'une cellule électrochimique. Ces méthodes sont basées sur la caractérisation des réactions d'oxydoréductions qui sont le siège d'un échange d'électrons entre l'oxydant et le réducteur. Pour ce faire, le suivi des paramètres potentiel (E), courant (I) et temps (t) est réalisé dans une cellule électrochimique à trois électrodes.

L'électrode de travail et la contre électrode (électrode auxiliaire) permettent de mesurer le courant du système étudié tandis que l'électrode de référence permet d'avoir accès au potentiel relatif de l'électrode de travail dans son milieu [4].

Les électrodes de travail sont généralement métalliques ou carbonées [5], notre électrode de travail est de type carbonées.

Des électrodes carboniques comme le carbone lisse (vitreux) [6, 7, 8], la pate carbonique [6, 9], le graphite pyrolytique PG [6, 10], la fibre de carbone [6, 11], nanoparticules de carbone [12, 13], nanotubes de carbone [14, 15], électrode de carbone modifié [15] et des composés de graphite ont été largement utilisées dans la voltamétrie cyclique des capteurs. Plusieurs applications ont été réalisées. Une matière alternative bon marché pour l'élaboration des électrodes de travail à base de carbone :les crayons de graphite (GPE).

Les GPE sont disponibles avec différentes dureté différente et différents diamètres.

Il est élaboré en dispersant du graphite naturel dans un mélange d'argile et organique et l'huile suivie par un traitement thermique. GPE n'est pas aussi fragile comme le graphite pyrolytique ou des électrodes de pate carboniques et n'est pas aussi rigide que le carbone lisse (vitreux) [6].

## **II. Types des électrodes de carbone :**

### **II.1. Carbone lisse (vitreux) :**

Il a été utilisé comme une électrode d'indicateur dans la voltamétrie. Et il considère comme matière électriquement conducteur très résistant à l'attaque chimique.

L'électrode a été fabriquée en modelant le carbone lisse dans une tige d'époxyde avec un tube central pour permettre un contact d'Hg. L'ensemble robuste et l'électrode n'exige aucun prétraitement avant et entre chaque utilisation.

La facilité de fabrication et de maintenance, l'électrode carbonique lisse est comparable avec l'électrode de graphite pyrolytique et d'autres électrodes solide [8].

Néanmoins, il est indispensable de vérifier que cette monocouche ne perturbe pas le transfert d'électron mis en jeu à l'interface électrode/film [7].

## **II.2. électrode à pate de carbone :**

Les électrodes à pâte de carbone (EPC) sont un exemple d'électrodes composites, fabriquées à partir d'un mélange de plusieurs composés. Elles sont préparées à partir d'une poudre de carbone avec un liant adapté comme de la paraffine liquide ou de la graisse de silicone. La pâte mixée est ensuite mise en forme dans un corps d'électrode, comme une seringue en plastique ou un tube de verre. Une électrode modifiée à pâte de carbone est obtenue par ajout d'un réactif chimique au mélange. La surface d'une telle électrode peut être renouvelée par lavage léger [9].

## **II.3. Le graphite pyrolytique :**

Le graphite pyrolytique (PG) est fabriqué par la déposition de vapeur chimique. Ce dernier est un processus par lequel les molécules sont empilées atome-par-atome. Les atomes de carbones hybridé  $SP^2$  forment des liaisons covalentes de structure plate, hexagonale appelée une feuille de graphène. Les couches multiples de feuilles de graphène sont construites pendant le processus et elles sont tenues par des interactions faibles entre orbitales d'atomes de carbones [10].

## **II.4. fibre de carbone :**

Les fibres de carbone ou de graphite sont maintenant bien connues pour leurs propriétés mécaniques spécifiques de résistance à la traction et du module d'élasticité.

Elles sont très compétitives et largement supérieures à celles des métaux pour certaines applications. On sait d'autre part que l'insertion dans le graphite augmente en général la conductivité électrique qui approche dans certains cas celle de l'aluminium.

Elle améliore leurs conductivités électriques jusqu'à une valeur intéressante tout en conservant leurs qualités mécaniques [11].

## **II.5. Nanoparticules de carbone :**

Les études illustrent que les nanoparticules considérées comme des électrodes à cause de leurs propriétés physiques, chimiques et électriques [12, 13].

Les nanoparticules sont dopées par des métaux telle que l'or à fin de améliorer la sensibilité et la sélectivité à cause de leur activité catalytique, le produit chimique fascinant et des propriétés optiques et électriques [16].

## **II.6. Nanotubes de carbone :**

Beaucoup de chercheurs dans des universitaires et l'industrie ont développé un intérêt répandu pour l'utilisation du nano-matériaux des nanotubes particulièrement carbonique (CNT) comme un biocapteur. C'est principalement en raison de leur haute conductivité électrique, la stabilité chimique et la force mécanique. De plus, les électrodes à bases CNT montrent une grande sensibilité avec la bonne détection limite. Ces propriétés indiquent que CNT a une grande capacité de changer la réaction de transfert électrique quand utilisé comme l'électrode modifiant des matériaux [14, 15].

## **II.7. Electrode de carbone modifié :**

Cette électrode a été utilisée largement pour développée les échantillons, la sensibilité et le coefficient de récepteur électrochimique et biorécepteur. Cette électrode modifiée peut être préparé par des modifications des surfaces pour produit une électrode suivie les fonctions des particules et les différentes propriétés des substrats non modifiés, des développements récents dans la modification des électrodes avec la conduite de polymères et des nanoparticules métalliques se sont ouverts jusqu'à améliorent des électrodes modifiées [16].

## **II.8. Crayon de papier (GPE):**

Récemment a la possibilité d'utiliser des crayons pour dessiner des électrodes et d'autres composants électroniques sur un substrat approprié été rapporté. Cette dernière approche a un certain nombre d'avantages, comme les conceptions et la géométrie

peuvent être facilement changées comme ils simplement dessinés à la main sur à un substrat approprié. Ceci permet pour une méthode extrêmement facile, verte, bon marché, rapide de fabriquer des prototypes d'électrode.

### **II.8.1. La composition de crayon de papier :**

Un nombre de sources alternatives de la fabrication d'électrodes à base de graphite a été examiné, comme l'utilisation de crayon de papier comme des électrodes. Le crayon de papier est en réalité un mélange de graphite, la cire et l'argile, dont les dimensions communiquent des propriétés différentes au crayon avec les quantités croissantes d'argile faisant le crayon plus durement, d'où la désignation « H ». L'augmentation des niveaux de graphite fait le crayon plus doux et leurs marques plus sombres ou noires et ainsi la désignation « B ».

- **Par exemple :** le 6B est composé de graphite de 84%, d'argile de 10% et de la cire 5%, comparée au commun, plus léger HB, ou N°2 le crayon qui a une composition de graphite de 68%, d'argile de 26% et 5% de la cire. Généralement, les crayons ont été utilisés directement comme l'électrode marchant [17].

La littérature décrit beaucoup d'application d'électrodes GPE Pour déterminé le titre d'acidité dans le vinaigre ; dans le dosage des médicaments et principes actifs telle que dopamine, caféine, tributone, acide urique ; dans détermination de métal de trace ; appliqué avec surface modifiée détermination de 2,4-dichlorophénol ; dans la voltamétrie de microparticules ; dans les études des propriétés de cuivre-chelating de flavonoïdes. Dans les études d'hybridation d'ADN ; dans détection d'ADN de virus d'hépatite B et dans les études d'interaction entre ADN et lycorine, arsenic trioxyde et CEI-DDP molécules [6].

### **II.8.2. La dureté :**

La dureté et la noirceur peuvent être modifiées en changeant la température du four et les dimensions de graphite et l'argile. Plus de graphite cela contient, plus doux et plus épais il est.

La dureté de crayon est graduée dans dix-neuf degrés allant de 9H (le plus dur) à 8B (les plus doux). Elle est déterminée par le test ASTM (D3363). En plus de l'argile, les crayons de papier contiennent de macromolécules (polymère), un matériel naturel à base de substance organique (telle que la cellulose). Pendant sa fabrication dans une

atmosphère sans oxygène (la carbonisation), la cellulose est transformée dans le carbone. Et forme le lien non-céramique résultant est très résistant et élastique [6].

La voltamétrie cyclique a été appliqué sur les crayons de papier GPE pour déterminée la réversibilité du système, la sensibilité des électrodes de GPE et pour déterminé un certain produit dans un mélange dans l'environnement.

## Dispositifs expérimentaux

### I. Introduction :

Les méthodes électrochimiques qui sont utilisées dans ce travail ainsi que les conditions opératoires seront présentés dans ce chapitre.

### II. Appareillages Méthodes électrochimiques :

#### II.1 Appareillages :

Les appareils utilisés dans notre travail sont :

- Un Ohmmètre : Les valeurs de la résistance électrique de nos électrodes (crayons) sont mesurées par un multimètre (KTB3OL), toutes les mesures sont reportées en Ohm ( $\Omega$ ).



**Figure II.1** : multimètre digital métrix.

- Un pH-mètre : La valeur de pH de la solution d'acide acétylsalicylique (ASA) est déterminée par le pH mètre inoLab Ph7110, préalablement étalonné.

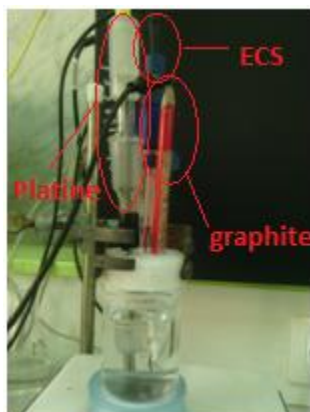


**Figure II.2** : pH mètre.

- Le montage électrique est constitué de :
  - un potentiostat modèle **PGZ 402**, (branché sur **une cellule analytique à 3 électrodes** :  
(1) **indicatrice** (ou de mesure), (2) **de référence**, (3) **auxiliaire** (ou contre-électrode),

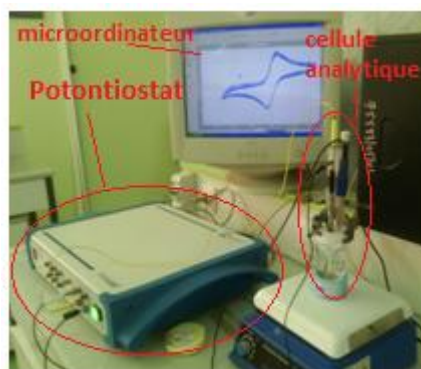
(le courant circule entre l'électrode indicatrice et la contre-électrode).

- **une cellule analytique à 3 électrodes** (figure 03): l'électrode de travail (crayons de papier), de référence (électrode au calomel saturé ECS), auxiliaire (platine)



**Figure II.3 :** cellule analytique à trois électrodes.

- Microordinateur muni d'une carte d'acquisition du signal spécifique et piloté par un logiciel de Volta Master 4 [18], figure 04 illustre le montage électrique.



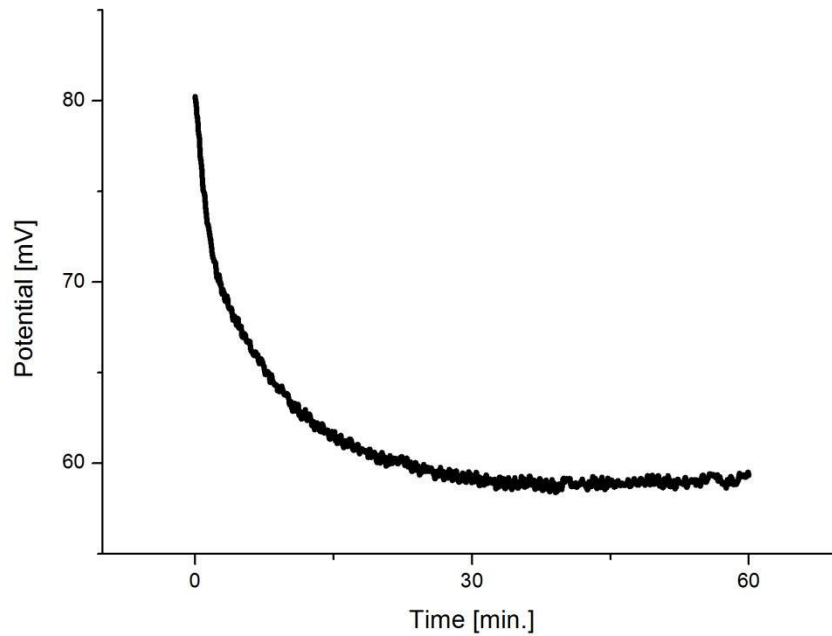
**Figure II.4 :** montage électrique.

## II.2 méthodes utilisées :

La technique utilisée dans le présent travail est la **voltamétrie cyclique** ou voltampérométrie à balayage cyclique de potentiel. Avant chaque technique électrochimique le potentiel libre est mesuré.

### II.2.1. Potentiel libre :

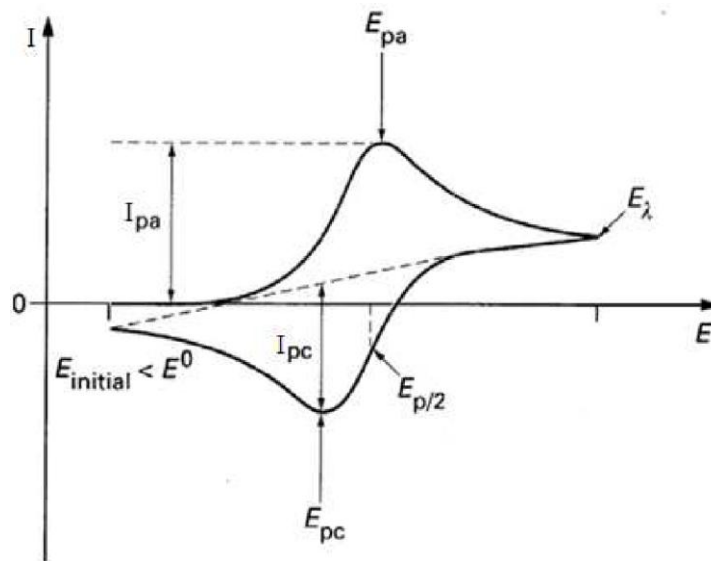
La méthode consiste à suivre l'évolution du potentiel à l'abandon  $E_{\text{libre}}$  en fonction du temps. C'est la tension d'un métal ou d'un alliage métallique mesurée par rapport à une électrode de référence lorsqu'aucun courant n'est appliqué à cet échantillon. La courbe du potentiel libre est tracée en fonction de temps (figure 05). Il permet d'apprécier les modifications de la surface de l'échantillon en fonction du temps d'immersion dans le milieu et d'atteindre l'état stationnaire [19].



**Figure II.5 :** courbe de potentiel libre.

### II.2.2. Voltamétrie cyclique :

C'est une technique qui consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites  $E_i$  (potentiel initial) et  $E_\lambda$  (potentiel final). Avec une vitesse de balayage  $v$ , nous avons dans le cas de l'oxydation,  $E(t) = E_i + vt$  (balayage aller) et  $E(t) = E_i - vt$  (balayage retour) ; le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction. Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont présentées sur la figure 06. [20]



**Figure II.6 :** Voltampérogramme cyclique entre  $E_i$  et  $E_\lambda$  d'un système réversible.

$I_a$  : courant au pic anodique ;

$I_c$  : courant au pic cathodique ;

$E_a$  : potentiel d'oxydation anodique ;

$E_c$  : potentiel de réduction cathodique ;

$E_{p/2}$ : Le potentiel à mi-hauteur du pic cathodique.

$$\Delta E_p = E_a - E_c = 59/n \text{ (mV à } 25 \text{ °C)} \dots \dots \dots (1)$$

Indépendant de  $v$  ; (n est le nombre d'électrons échangés) ;

$E_a$  et  $E_c$  sont indépendants de la vitesse de balayage  $v$  ;

$I_a / I_c = 1$  (pour un système réversible) ;

$I_p$  varie en  $v^{1/2}$  ;

La relation de Randles-Sevcik s'exprime pour un système réversible par :

$$I_p = (2,69 * 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C \dots \dots \dots (2)$$

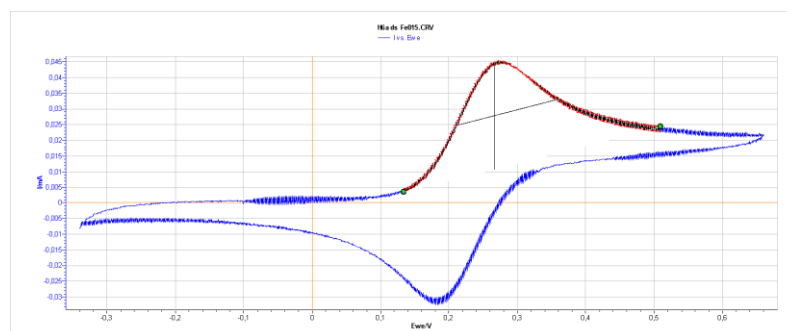
Avec C : concentration de l'espèce électroactive en solution ( $\text{mol.cm}^{-3}$ ) ; A : surface active de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ) ; D : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) et  $v$  :  $\text{V.s}^{-1}$ .

Cette relation a permis de calculer la surface active de l'électrode dans un système redox réversible.

Le potentiel libre est mesuré pendant une durée d'une heure : (60 min) et puis la voltamétrie cyclique a été tracée dans une plage de potentiel allant de -360 à 660 mV/ECS selon la séquence ( $E_0 = E_1 = -360 \text{ mV}$  et  $E_2 = 660 \text{ mV}$ ) la vitesse de balayage étant égale à 50 mV/s. Pour des raisons de reproductibilité chaque essai a été reproduit 3 fois minimum pour tous les électrolytes.

### II.2.3. Calcul des grandeurs cinétique à l'aide de EC-Lab (version 10.40):

Le logiciel EC-Lab est conçu pour contrôler tous types de potentiostats. En effet, tous les paramètres des différentes techniques électrochimiques (voltamétrie cyclique, chronopotentiométrie, impédance...), les pics anodiques  $I_{Pa}$  et les pics cathodiques  $I_{Pc}$  sont déterminés. La figure 07 illustre un exemple de détermination des pics anodiques à l'aide de ce logiciel.



**Figure II.7 :** Courbe de voltamétrie cyclique provenant du logiciel EC-Lab (version 10.40).

### III. Conditions opératoires :

#### III.1. électrodes de travail :

L'électrode de travail utilisée est confectionnée à partir du crayon de papier, de différents types existant sur le marché, et qui sont répertoriés selon leur dureté (6H, 5H, 4H, 3H, 2H, H, HB, HB2 (F), B, 2B, 3B, 4B, 5B, 6B, 7B, 8B) ; on distingue trois familles de crayons (H ; HB et B), dans le cadre de cette étude nous avons choisi les crayons suivants : 6H, H, HB, HB2 (F), B et 8B. À la série précédente nous avons utilisé, un crayon de maçon et une tige de graphite comme électrodes de comparaison (figure 08).



Figure II.8 : électrodes utilisés.

#### III.2. Préparation des électrodes de travail (Crayons) :

Les extrémités des crayons sont dénudé (enlèvement de la partie bois), la partie graphite nu a été soigneusement recouverte de Téflon afin d'avoir une surface active plus petite et de forme géométrique circulaire. Un léger polissage mécanique a été effectué sur les surfaces, le schéma est figuré en dessous.

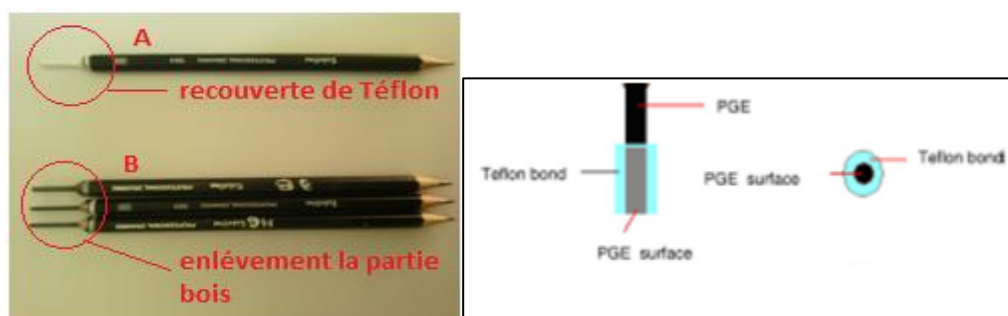


Figure II.9 : Schéma de préparation des crayons (les électrodes), (A) recouverte de Téflon, (B) enlèvement de la partie bois.

Le tableau 01 regroupe les différentes surfaces calculées à l'aide d'un pied à coulisse :

**Tableau II.1** : surfaces des crayons de papier.

| type de crayon             | 6H    | H      | HB     | HB2(F) | B      | 8B     | Crayon de maçon | Tige de graphite |
|----------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------------|------------------|
| Surface (mm <sup>2</sup> ) | 2,835 | 2,8652 | 3,7668 | 3,8707 | 3,8359 | 9,4024 | 8,5436          | 28,2743          |

### III.3. Solutions chimiques :

Les produits chimiques utilisés sont présentés dans le tableau 01 :

**Tableau II.2** : produits chimiques utilisées.

| Quantité                              | Masse molaire | pureté (P) |
|---------------------------------------|---------------|------------|
| Produits                              | [g/mol]       |            |
| KCl                                   | 74,55         | 100%       |
| K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] | 422,39        | 98%        |
| ASA solution mère                     | 180,16        | 99%        |
| ASPEC médicament                      | 180,16        |            |

Différents électrolytes sont utilisés :

- Une solution de KCl (SIGMA-ALDRICH).
- Une solution de KCl additionnée des ions Fe<sup>2+</sup>, les ions Fe<sup>2+</sup> sont préparées à partir du sel K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (SIGMA-ALDRICH).
- Une solution d'acide acétylsalicylique (ASA) pur (SIGMA-ALDRICH), prise comme solution mère à partir de laquelle nous avons préparées des solutions filles de concentrations inférieures.
- Comprimés du médicament Aspec (acide acétylsalicylique, figure 10), les comprimés sont dissous dans de l'eau distillée à différentes concentrations.



**Figure II.10** : une photo de l'ASA médical.

### III.3.1. Préparation des solutions chimiques :

- Solution de KCl (1 M) : une masse de 7,455 g de KCl a été dissoute dans 100ml d'eau distillé.
- Solution de KCl(1 M) /Fe<sup>2+</sup>(6 mM): dans 100 ml d'eau distillé, une masse de 7,455 g de KCl et 0,2586 g de cyanoferrate sont dissoutes.
- solution de l'ASA pur mère (pH = 2,959): 0,4504 g de l'ASA pur est dissoute dans l'eau à température élevée avec l'agitation (à cause de faible solubilité de l'ASA dans le KCl), une masse de 18,6375 g de KCl a été mélangée avec la solution de l'ASA pur dans 250 ml d'eau distillé.
- Solutions filles de l'ASA pur : faibles volumes de solution de l'ASA pur mère sont prélevés pour des C<sub>i</sub> faibles ; (C<sub>i</sub>= 10, 50, 100, 150, 250, 300, 400, 450, 500, 600, 700, 800, 900 et 1000 μM), diluées dans 50 ml de KCl.
- Application de médicament : 5 comprimés de médicament Aspec sont broyés dans un mortier comme la figure 11 (chaque comprimé pèse 100 mg), le même procédé de préparation de l'ASA pur utilisé pour la préparation des solutions filles (les solutions filles de l'ASA médical sont : 25, 475, 950 μM).



**Figure II.11** : broyage des comprimés du médicament Aspec.

### III.3.2. Préparation des solutions filles :

La loi de dilution est utilisée  $C_c * V_c = C_d * V_d$

✓ L'ASA pur ( $C_c = 10\text{mM}$ ,  $V_d = 50\text{ ml}$ ,  $C_d$  (10-1000 $\mu\text{M}$ )).

**Tableau II.3 :** concentrations des solutions filles avec les volumes extraits de l'ASA pur.

| Solution fille [ $\mu\text{M}$ ] | Volume diluée [ml] | Solution fille [ $\mu\text{M}$ ] | Volume diluée [ml] |
|----------------------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------|
| 10                               | 0,05               | 450                              | 2,25               |
| 50                               | 0,25               | 500                              | 2,5                |
| 100                              | 0,5                | 600                              | 3                  |
| 150                              | 0,75               | 700                              | 3,5                |
| 250                              | 1,25               | 800                              | 4                  |
| 300                              | 1,5                | 900                              | 4,5                |
| 400                              | 2                  | 1000                             | 5                  |

L'ASA médical ( $C_c = 27,75\text{ mM}$ ,  $V_d = 50\text{ ml}$ )

**Tableau II.4 :** concentrations des solutions filles avec les volumes extraits de l'ASA médical.

| Solution fille [ $\mu\text{M}$ ] | Volume diluée [ml] |
|----------------------------------|--------------------|
| 25                               | 0,045              |
| 475                              | 0,855              |
| 950                              | 1,71               |

Les calculs des masses :

- Le  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  :  $m_{\text{Fe}} = \frac{M * C * V}{P} = \frac{422,39 * 6 * 10^{-3} * 0,1}{0,98}$   
 $m_{\text{Fe}} = 0,2586\text{ g}$

- Le  $\text{KCl}$  :  $m_{\text{KCl}} = M * C * V = 74,55 * 1 * 0,1$   
 $m_{\text{KCl}} = 7,455\text{ g}$

- L'ASA pur :  $m_{\text{ASA}} = M * C * V = 180,16 * 10 * 10^{-3} * 250 * 10^{-3}$   
 $m_{\text{ASA}} = 0,4504\text{ g}$

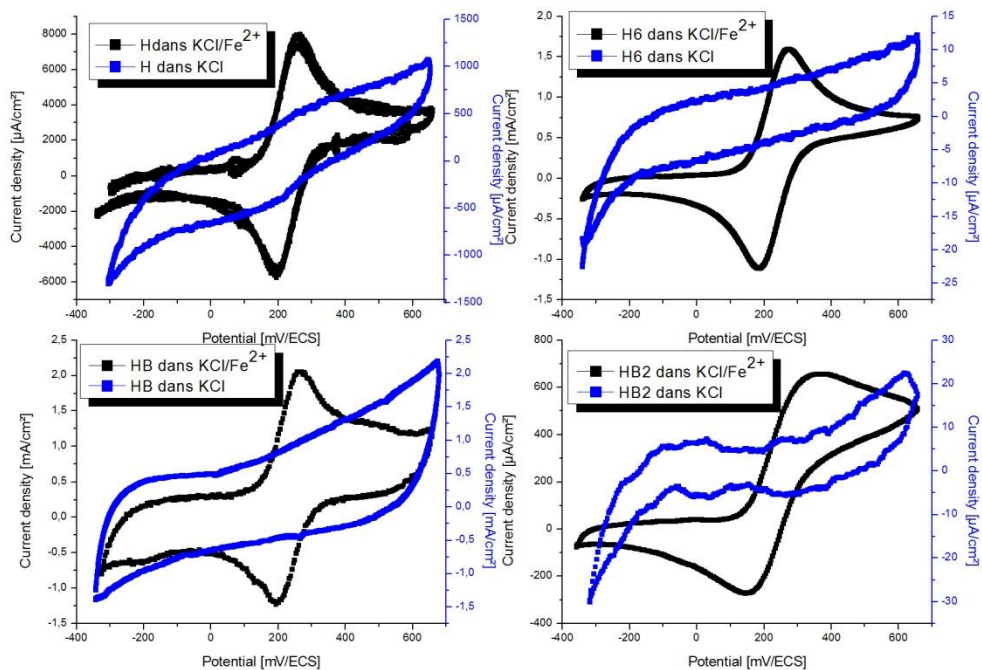
Touts ces calculs ordonnées dans le tableau suivante :

**Tableau II.5** : valeurs des masses des produits chimiques utilisés.

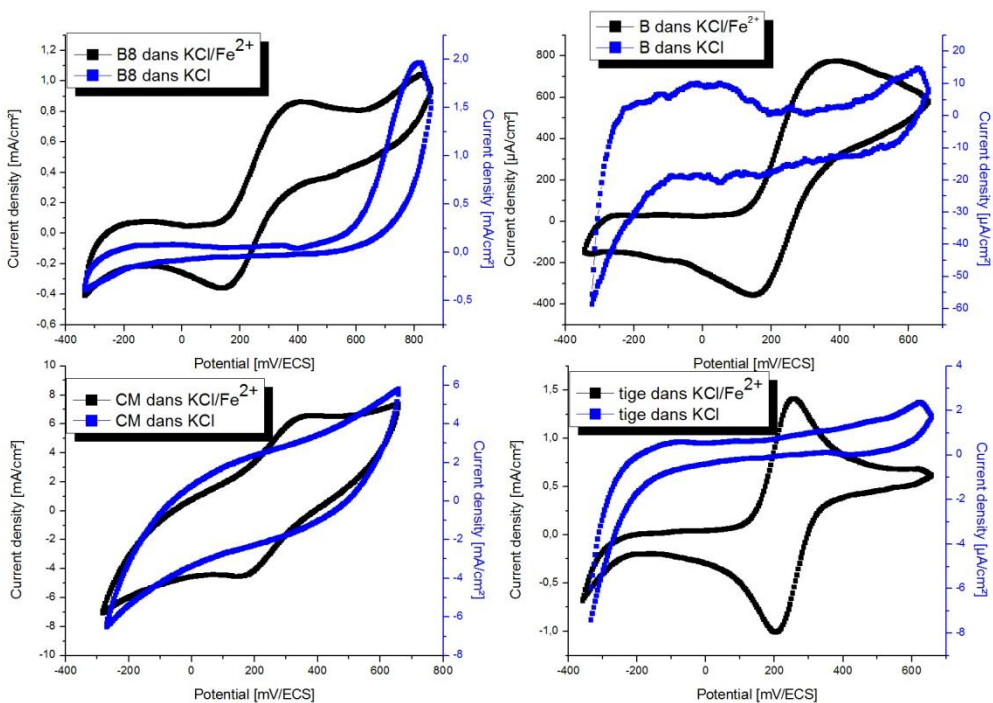
| <b>Quantité</b>                          | <b>Concentration</b> | <b>Volume</b> | <b>Masse [g]</b> |
|--|----------------------|---------------|------------------|
| <b>Produits</b>                          | <b>(C)</b>           | <b>[ml]</b>   |                  |
| <b>KCl</b>                               | 1 mol/l              | 100           | 7,455            |
| <b>K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]</b> | 6 mmol/l             | 100           | 0,2586           |
| <b>ASA</b> solution mère                 | 10mol/l              | 250           | 0,4504           |
| <b>ASPEC</b> médicament                  | 27,75mmol/l          | 100           | 0,5              |

L'électrode la plus sensible, déterminée par la voltamétrie cyclique, est celle qui donne le pic anodique le plus grand.





**Figure II.13 :** courbes des électrodes de H6 à HB2 de VC dans le KCl et dans  $\text{KCl}/\text{Fe}^{2+}$ .



**Figure II.14 :** courbes des électrodes de B à la tige de graphite du VC dans KCl et dans  $\text{KCl}/\text{Fe}^{2+}$ .

En présence de KCl seuls les voltammogrammes montrent que ce système n'est pas réversible à cause de l'absence des pics dans le cycle, contrairement aux voltammogrammes correspondants au système  $(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})$  qui présentent des pics bien lisibles (témoignant de la

réponse d'un système Ox/Réd réversible).

Aucun autre sommet de voltamétrie n'a été détecté pendant le balayage de voltamétrie cyclique successifs, ceci montrant que l'argile et d'autres constituants de crayons, de degrés différents de dureté et de plusieurs fabricants, n'étaient pas électroactives [6].

Les différentes grandeurs cinétiques déterminées à l'aide du logiciel EC-Lab sont regroupés dans le tableau 7 :

**Tableau II.7** : différents paramètres déterminées dans le système  $KCl/Fe^{2+}$  :

| les électrodes   | $I_a[mA/cm^2]$ | $I_c[mA/cm^2]$ | $I_a/I_c$ | $E_a[mV]$ | $E_c[mV]$ | $\Delta E_p[mV]$ |
|------------------|----------------|----------------|-----------|-----------|-----------|------------------|
| 6H               | 0,0333         | 0,0327         | 1,0189    | 267       | 191       | 76               |
| H                | 0,0256         | 0,0250         | 1,0208    | 260,5     | 191       | 69               |
| HB               | 0,0536         | 0,0505         | 1,0618    | 259       | 197       | 61,5             |
| HB2              | 0,0131         | 0,0130         | 1,0031    | 330       | 162       | 168              |
| B                | 0,0174         | 0,0150         | 1,1598    | 342       | 166       | 176              |
| 8B               | 0,0388         | 0,0344         | 1,1273    | 366       | 166       | 200              |
| CM               | 0,1986         | 0,1999         | 0,9935    | 354       | 166       | 188              |
| tige de graphite | 0,3756         | 0,3465         | 1,0840    | 262       | 194       | 68               |

La tige de graphite prise comme électrode de comparaison, présente les densités de courant anodique  $I_a$  et la densité de courant cathodique  $I_c$  les plus grandes et les pics les plus intenses comparativement aux autres crayons.

La grande valeur de  $I_a$  et  $I_c$  dans les autres électrodes est de crayon de maçon (CM) presque  $0,2 \text{ mA/cm}^2$  et la petite valeur de  $I_a$  et  $I_c$  est de crayon HB2. Les autres crayons sont classés par ordre décroissant selon les valeurs de  $I_a$  et  $I_c$  :

Tige de graphite; CM; HB; 8B; 6H; H; B; HB2

Le système de  $KCl/Fe$  donne une réponse plus proche de la réversibilité pour les crayons les plus durs (6H, H, HB et la tige de graphite) avec des valeurs de  $\Delta E_p$  entre 60 et 80 mV, et les autres crayons sont des valeurs plus de 100 mV, mais plus grande que la valeur théorique de 59 mV.

## II. Surface active des crayons :

A partir de ces courbes de VC. Il a été possible d'obtenir la surface active de nos électrodes, en utilisant l'équation de Randles-Sevick (2).

$$I_p = (2,69 * 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C \implies A = \frac{I_p}{(2,69 \times 10^5) n^{3/2} D^{1/2} \nu^{1/2} C}$$

Le coefficient de diffusion D est égal :

$$D = 7,6 * 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ valeur fournie par la littérature [3, 22, 23]}$$

$$\text{Et } D = 7,26 * 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ valeur fournie par la littérature [24]}$$

Le tableau 8 regroupe les valeurs de la surface active A calculées :

**Tableau II.8 :** surface active A calculées.

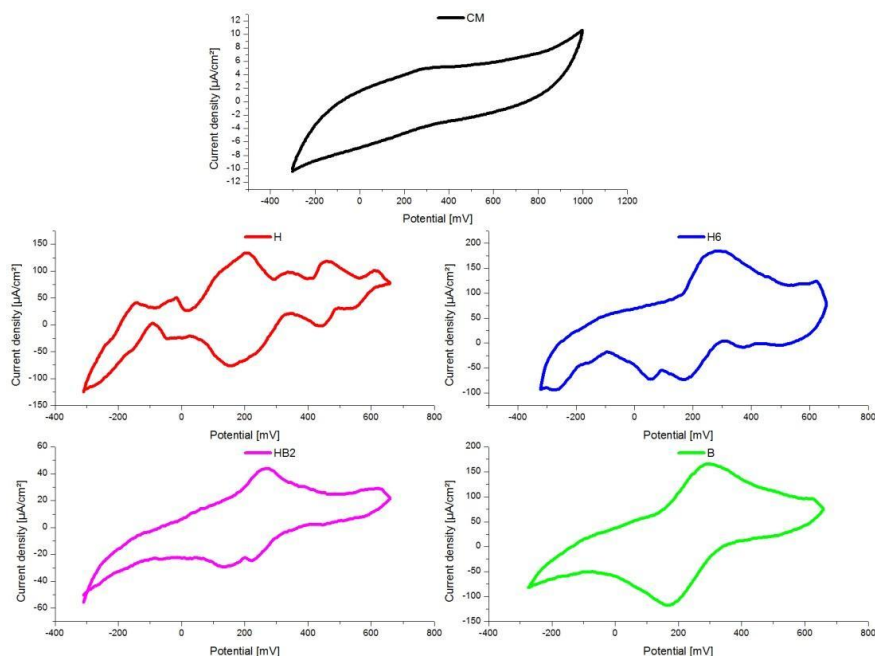
| les électrodes   | A [mm <sup>2</sup> ] réf 1 | A [mm <sup>2</sup> ] réf 2 | Surface réel [mm <sup>2</sup> ] | Rapport |
|------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------|
| H6               | 1,0597                     | 1,0842                     | 2,835                           | 37,3781 |
| H                | 0,8124                     | 0,8312                     | 2,8652                          | 28,3537 |
| HB               | 1,7030                     | 1,7424                     | 3,7668                          | 45,21   |
| HB2              | 0,4148                     | 0,4244                     | 3,8707                          | 10,7158 |
| B                | 0,5514                     | 0,5642                     | 3,8359                          | 14,376  |
| B8               | 1,2332                     | 1,2618                     | 9,4024                          | 13,1159 |
| CM               | 6,3122                     | 6,4584                     | 8,5436                          | 73,8827 |
| tige de graphite | 11,9380                    | 12,2143                    | 28,2743                         | 42,222  |

Le rapport entre les surfaces réels et surfaces actives illustre que les crayons de papier les plus durs (6H, H, HB, CM et la tige de graphite) réagissent avec le maximum de leur surface que les autres crayons. Cela suggère que la surface active est liée au taux de graphite dans le crayon de papier.

### III. L'application de ces électrodes sur un médicament :

L'objectif de cette étude, est d'utiliser ces électrodes pour des applications sur des médicaments. Dans le présent travail nous avons utilisé le médicament ASPEC.

L'utilisation des crayons dans solution de l'acide acétylsalicylique (ASA) pur, nous a permis l'obtention des courbes de voltamétrie cyclique, qui sont tracés dans figure suivante :



**Figure II.15 :** Voltammogramme dans le système KCL/ASA pur.

Après l'application de l'ASA pur sur tous les crayons, nous avons obtenus les VC des électrodes CM, H, 6H, HB2, B.

Nous avons traduit les informations de ces courbes sous forme le tableau suivant :

**Tableau II.9 :** les valeurs des pics anodique et cathodique de quelques électrodes plus les potentiels de ces pics dans solution l'ASA pur qui obtient par le EC-Lab V10.40.

| Electrodes | Ia [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ] | Ic [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ] | Ea<br>[mV/ECS] | Ec<br>[mV/ECS] | Ia/Ic | $\Delta E_p$ [mV] |
|------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------|----------------|-------|-------------------|
| CM         | 72,55                            | 9,29                             | 294            | 94             | 7,80  | 200               |
| B          | 2,20                             | 2,49                             | 302            | 150            | 0,88  | 152               |
| H          | 2,08                             | 1,51                             | 230            | 206            | 1,38  | 24                |
| 6H         | 1,95                             | 1,36                             | 266            | 166            | 1,43  | 100               |
| HB2        | 0,82                             | 0,68                             | 274            | 150            | 1,20  | 124               |

A partir des valeurs de densité de courant anodique selon le tableau 09, nous avons choisi l'électrode de CM qui possède la plus grande valeur de  $I_a$  (haute sensibilité).

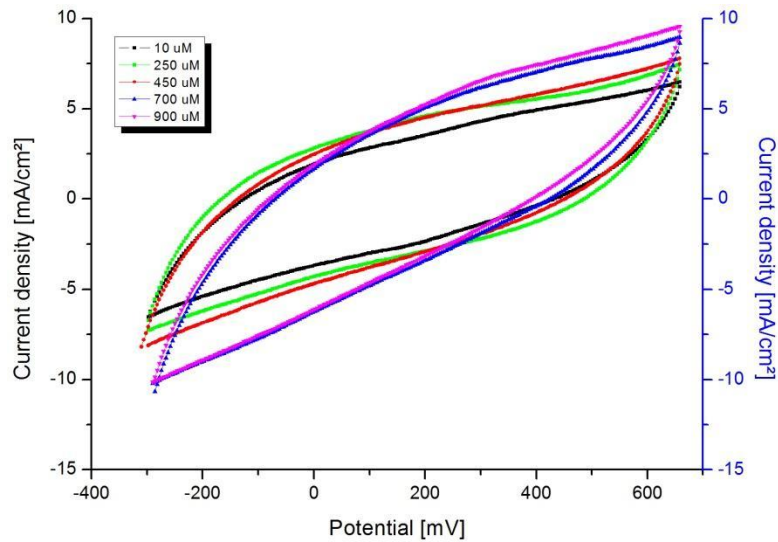
La majorité des valeurs du rapport  $I_a/I_c$  illustre que ce système ne présente pas de réversibilité parfaite ( $I_a/I_c \neq 1$ ).

La voltamétrie cyclique est appliquée sur l'électrode la plus sensible, à différentes concentrations, les densités de courant anodiques sont représentées dans le tableau suivant :

**Tableau II.10 :** valeurs de la densité de courant anodique  $I_a$  de différentes concentrations.

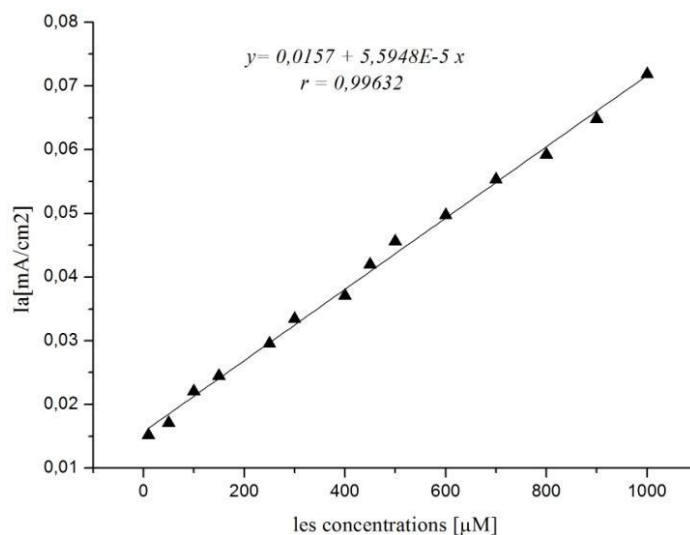
| <b>Concentrations</b>             | <b><math>I_a</math></b>                     | <b><math>E_a</math></b>                    |
|-----------------------------------|---|--|
| <b>[<math>\mu\text{M}</math>]</b> | <b>[<math>\text{mA}/\text{cm}^2</math>]</b> | <b>[<math>\text{mV}/\text{ECS}</math>]</b> |
| 10                                | 0,01519                                     | 132  |
| 50                                | 0,01708                                     | 310  |
| 100                               | 0,02208                                     | 338  |
| 150                               | 0,02444                                     | 262  |
| 250                               | 0,02951                                     | 226  |
| 300                               | 0,03341                                     | 194  |
| 400                               | 0,03703                                     | 218  |
| 450                               | 0,04196                                     | 186  |
| 500                               | 0,04562                                     | 350  |
| 600                               | 0,04969                                     | 250  |
| 700                               | 0,05533                                     | 258  |
| 800                               | 0,05919                                     | 294  |
| 900                               | 0,06484                                     | 326  |
| 1000                              | 0,07184                                     | 386  |

La figure suivante illustre quelques courbes de voltamétrie cyclique à différentes concentrations.



**Figure II.16 :** courbes de différentes concentrations (10, 250, 450, 700, 900  $\mu\text{M}$ ).

Ces valeurs de densité de courant  $I_a$  nous ont permis de tracer la courbe d'étalonnage représentée sur la figure 17 :

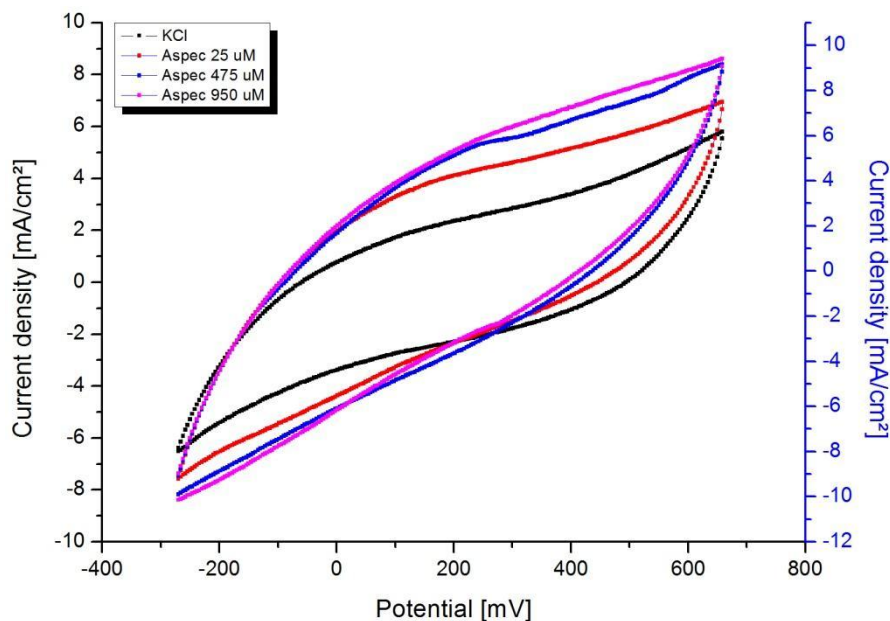


**Figure II.17 :** courbe d'étalonnage de différentes concentrations de crayon de Maçon.

Cette étude a montré que les valeurs du pic anodique  $I_a$  à partir le voltamogramme sont proportionnelles en fonction de concentration.

La courbe d'étalonnage présente une bonne corrélation qui montre la sensibilité de cette électrode à des concentrations faibles de l'ordre  $\mu\text{M}$ .

Dans le cas de l'application voltamétrie cyclique au dosage de l'ASA dans une comprimé pharmaceutique (Aspec), nous avons déterminé les voltamogrammes pour les trois concentrations du comprimé dans les conditions que l'étalon, la figure suivante représente ces courbes :



**Figure II.18 :** courbe de voltamétrie cyclique de différentes concentrations du médicament.

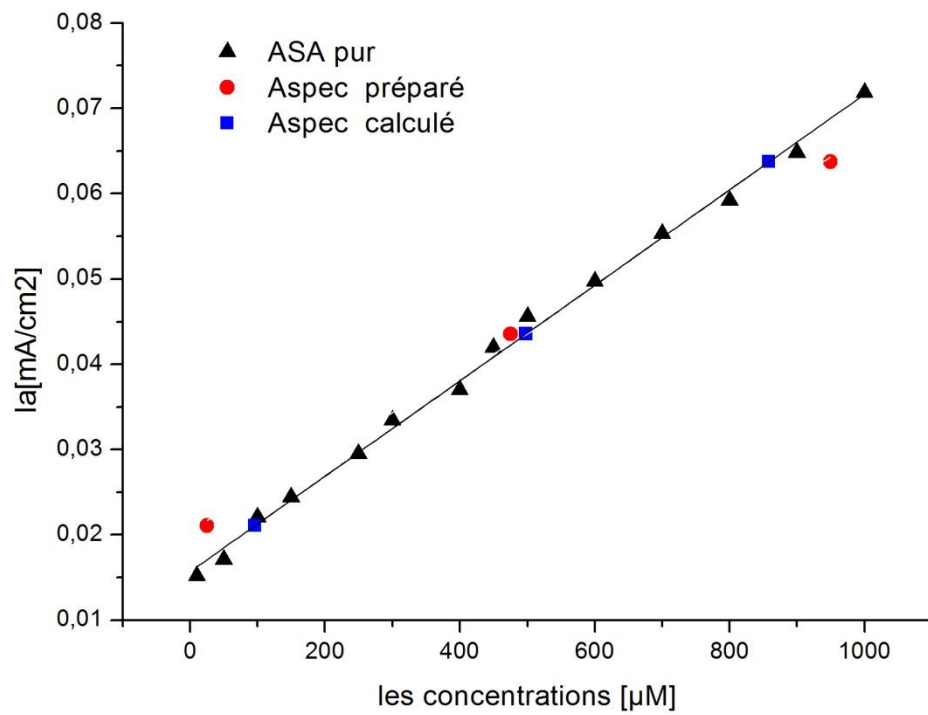
Les concentrations du médicament Aspec sont déterminées par l'équation de la courbe d'étalonnage, le tableau suivant présenté les valeurs de densité de courant anodique des concentrations mesurées et calculées :

**Tableau II.11 :** valeurs des concentrations et des densités de courant anodique du médicament Aspec.

| Concentration préparé [ $\mu\text{M}$ ] | $I_a$ [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ] | $E_a$ [mV] | Concentration calculé [ $\mu\text{M}$ ] | Rapport [préparé/calculé] |
|---|-----------------------------------|------------|---|---------------------------|
| 25                                      | 0,02109                           | 178        | 96,3395                                 | 25,9499072%               |
| 475                                     | 0,04357                           | 238        | 498,1411                                | 95,354503%                |
| 950                                     | 0,06374                           | 238        | 858,6545                                | 110,638218%               |

Les valeurs calculés et mesurés présentes des valeurs de même ordre de grandeurs, néanmoins l'écart constaté peut être expliqué par l'état de surface de crayon.

Ces points sont représentés sur la courbe d'étalonnage dans la figure suivante :



**Figure II.19 :** points de concentration mesuré et calculé du médicament (ASPEC) sur la courbe d'étalonnage.

On remarque une bonne corrélation entre les valeurs mesurées et calculées, cependant l'écart existant peut être minimisé en améliorant l'électrode de travail, par un choix judicieux.

## CONCLUSION GENERALE

Nous nous sommes intéressés dans le présent mémoire à l'étude des propriétés électrochimiques d'un certain nombre de crayon de papier en fonction de leur dureté. Ils sont utilisés comme des électrodes de travail.

Pour ce faire, nous avons choisi la méthode de voltamétrie cyclique et le système  $K_4[Fe(CN)_6]$  réversible afin de voir la sensibilité de notre électrodes.

D'après le résultat obtenu, nous avons remarqué que la résistance mesurée par un multimètre est proportionnelle à leur dureté.

Les courbes de potentiel libre ont montré une bonne stabilité dans une solution de KCl comme électrolyte. La voltamétrie cyclique du système réversible  $KCl/Fe^{2+}$  a montré la présence de deux pics l'un d'oxydation à l'aller et l'autre de réduction au retour et ceci pour chaque électrode testée.

L'absence d'autres sommets dans les courbes de VC dans le système réversible illustre que les composants des crayons, tel que l'argile et les autres constituants, ne sont pas électroactives.

Les crayons les plus durs (6H, H, HB et la tige de graphite) ont donné des valeurs de  $\Delta E_p$  qui varient entre 60 et 80 mV et qui sont proches à la valeur théorique 59 mV. Mais les autres crayons sont loin à cette valeur théorique, ces crayons ont donné des valeurs supérieurs à 100 mV.

Le rapport entre les surfaces réels et surfaces actives illustre que les crayons de papier les plus durs (6H, H, HB, CM et la tige de graphite) réagissent avec le maximum de leur surface à l'inverse des autres crayons. Cela suggère que la surface active est liée au taux de graphite dans le crayon de papier.

Les meilleures électrodes ont été sélectionnées pour déterminer la concentration de l'ASA dans le médicament (Aspec). L'électrode le plus sensible, celle du crayon de CM.

Les valeurs de rapport de  $I_a/I_c$  ont montré que ce système n'est pas réversible ( $I_a/I_c \neq 1$ ).

La courbe d'étalonnage de CM dans l'ASA pur a présenté une bonne corrélation qui montre la sensibilité de cette électrode à des concentrations faibles de l'ordre  $\mu M$ .

Pour l'application, nous avons choisi trois concentrations (faible, moyenne et concentrée par rapport à la courbe d'étalonnage).

La voltamétrie cyclique a montré que le dosage de l'ASA a donné une valeur proche aux quantités déclarées du médicament. Les rapports sont respectivement de bonne corrélation dans la valeur moyenne **475  $\mu\text{M}$**  et concentré **950  $\mu\text{M}$** .

Les résultats de ce travail donnent les perspectives suivants :

- Elaboration des électrodes de crayon de papier GPE modifiées.
- Améliorer la sensibilité de ces électrodes.
- L'application de GPE dans l'environnement et l'industrie.

## Référence bibliographie

- [1]: A. kawde, N. Baig, M. Sajid. **“Graphite pencil electrodes as electrochemical sensors for environmental analysis: a review of features, developments, and applications”**. Publiée 19 Septembre 2016. Appl. J. RSC Adv. 6(2016)91325.
- [2] : S. Y. Ly, Y. S. Jung, M. H. Kim. **« Determination of Caffeine Using a Simple Graphite Pencil Electrode with Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry »**. Publiée en 1 Avril 2004. Appl. J. Microchim. Acta. 146(2004)207–213.
- [3] : L. Özcan, Y. Sahin. **«Determination of paracetamol based on electropolymerized-molecularly imprinted polypyrrole modified pencil graphite electrode »**. Publiée en 4 May 2007. Appl. J. science direct. B. 127(2007)362–369.
- [4] : **« Techniques d’analyses électrochimiques pour l’étude de la corrosion »**, L3MA, UMR Ecofog, Institut d’Enseignement Supérieur de la Guyane, 97330 Cayenne, Guyane Française.
- [5] : M. Julien Pezard. **« Synthèse d’électrodes carbonées pour la détection électrochimique et insertion dans un système microfluidique »**, thèse de doctorat, l’école centrale de Lyon, France, 18 décembre 2015.
- [6] : P. H. Tavares, P. J. Barbeira. **« Influence of pencil lead hardness on voltammetric response of graphite reinforcement carbon electrodes »**. Publiée en 28 Février 2008. Appl. J. Electrochem. 38(2008)827–832.
- [7] : J. Fatisson, **« Elaboration de Nouveaux Matériaux d'Electrodes obtenus par Auto assemblage de Poly électrolytes, Nanoparticules et Biomolécules : Etudes physico-chimiques et applications »**, thèse de doctorat, l’université Joseph Fourier-Grenoble1, France, 25 Octobre 2005.
- [8] : H. E. Zittel, F. J. Miller. **« A Glassy-Carbon Electrode for Voltammetry»**. Publiée en Février 1965. Appl. Anal. Chem., 37(1965)200–203
- [9] : M. Heitzmann, **« Matériaux moléculaires pour l’analyse voltammétriques de cations métalliques : récepteurs \_a multiples centres redox et polymères complexants »**, thèse de doctorat, l’université de Joseph Fourier de Grenoble 1, France, 7 Février 2006.
- [10] : **« Pyrolytic Graphite Electrode Information Product Testing and Materials Disclaimer »**. DRP10015 (REV001 | OCT 2016).
- [11] : G.-R. Bagga, S. Blazewicz, Ph. Touzain. **« Méthodes de caractérisation des fibres de carbone en vue d’obtenir de bonnes conductivités électriques après insertion »**. Publiée en Janvier 1987. Appl. Revue Phys. 22(1987)55-63.

- [12] : C. R. Raj, T. Okajima, T. Ohsaka. « **Gold nanoparticle arrays for the voltammetric sensing of dopamine** ». Publiée en 2003. Appl. J. Electroanalytical Chemistry 543(2003)127\_133.
- [13] : J. Wang. « **Nanomaterial-based electrochemical biosensors** ». Publiée en 2005. Appl. J. The Royal Society of Chemistry 2005. Analyst, 130(2005)421–426.
- [14] : S. V. Antonenko. « **A Gas Sensor Made from a Graphite Paper with a Nanotube Film** ». Publiée en 2016. Appl. J. Pribory i Tekhnika Eksperimenta. 59(2016)278–281.
- [15] : G. Perenlei, T. W. Tee1, N. A. Yusof et al. « **Voltammetric Detection of Potassium Ferricyanide Mediated by Multi-walled Carbon Nanotube/Titanium Dioxide Composite Modified Glassy Carbon Electrode** ». Publiée en 1 Février 2011. Appl. J. Electrochem. Sci., 6(2011)520 – 531.
- [16] : E. Arslan, S. Çakır. « **A novel palladium nanoparticles-polyproline-modified graphite electrode and its application for determination of curcumin** ». Publiée en 31 Janvier 2014. Appl. J. Solid State Electrochem, 18(2014)1611–1620.
- [17] : K. C. Honeychurch. « **The Voltammetric Behaviour of Lead at a Hand Drawn Pencil Electrode and Its Trace Determination in Water by Stripping Voltammetry** ». Publiée en 2 Février 2015. Appl. Analytical Methods, 6(2015)2437-2443.
- [18] : J. P. Pulicani. « **Etude du comportement électrochimique de composés polyfonctionnels et de dérivés comportant un groupement xanthate** », thèse de doctorat, école polytechnique, France, 6 juin 2013.
- [19] : B. Grosogéat, P. Colon, « **La Corrosion** », Societe Francophone de Biomateriaux Dentaires, 2010, 14p.
- [20] : Reguig Abdellatif, « **Etude Electrochimique des Complexes de Quelques Métaux de Transitions Dérivés des Ligands Hydrazides et Hydrazones** », thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 04 juillet 2013.
- [21] : <http://malvox.deviantart.com/art/Hardness-scale-of-pencils-255328709>.
- [22] : Y. S. Grewal, M. J. A. Shiddiky, S. A. Gray et al. « **Label-free electrochemical detection of an Entamoeba histolytica antigen using cell-free yeast-scFv probes** ». Publiée en 2013. Appl. J. Chem. Commun. (Camb). 49(2013)1551.
- [23] : A. J. Bard, L. R. Faulkner, « **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications** », John Wiley & Sons, 2000.
- [24] : S. J. Konopka, B. McDuffie, « **Diffusion Coefficients of Ferri- and Ferrocyanide Ions in Aqueous Media, Using Twin-Electrode Thin-layer Electrochemistry** ». Publiée en December 1970. Appl. J. Analytical Chemistry. 42(1970)1741.

## ملخص:

في هذا العمل تم استخدام أقلام الرصاص كأعمدة عمل. استخدمت طريقة الفولتاميتري الحلقي الكهروكيميائية من أجل دراسة خصائص هذه الأقلام، حساسية الأعمدة والناقلية بدلالة صلابتها.

استخدمت أعمدة الأقلام التالية ( 6H, H, HB, HB2, B, 8B, CM ) في الفولتاميتري الحلقي مع زوج مؤكسد/مرجع ( $KCl/Fe^{2+}$ ), هذا الأخير مكننا من تحديد العمود الأكثر حساسية (CM), الذي يحمل أكبر قيمة للكثافة الكهربائية  $I_a$ .

هذه النتيجة مكنتنا من استخدام العمود CM من أجل معايرة حمض الاسيتيل ساليسيليك ASA في دواء ال Aspec عند تراكيز ضعيفة, من رتبة  $\mu M$ . كنتيجة لهذا التطبيق النسبة بين التركيز المحضرو التركيز المستخرج هي 95,35% من أجل تركيز  $475 \mu M$  و 110,63% من أجل تركيز  $950 \mu M$ .

## Résumé :

Dans ce présent mémoire, les crayons de papier sont utilisés comme des électrodes de travail. La méthode électrochimique, la voltamétrie cyclique, a été appliquée pour étudier les propriétés des ces électrodes à savoir la sensibilité et la résistance en fonction de leur dureté.

Les électrodes de crayons de papier (6H, H, HB, HB2, B, 8B, CM (pour artisan) et la tige de graphite) ont été utilisées dans la voltamétrie cyclique avec un système réversible  $KCl/Fe^{2+}$ . Ce dernier a permis de déterminer l'électrode la plus sensible, qui est le CM de grande densité de courant  $I_a$ .

Un dosage de l'acide acétyle salicylique dans une préparation pharmaceutique (Aspec), a été réalisé le résultat obtenu par l'électrode de CM est satisfaisant, en effet, pourcentage du rapport entre la valeur fixée la valeur trouvée est de 95,35% (pour une concentration de  $475 \mu M$ ) et de 110,63 % pour une concentration de  $950 \mu M$ .

## Abstract:

In this work, the pencils leads are used as working electrodes. The voltametric was applied to study the properties of these pencils, the sensitivity and the resistance according to their hardness.

The electrode of pencils lead are (6H, H, HB, HB2, B, 8B, CM, the stalk of graphite) used the voltametric with a reversible system  $KCl/Fe^{2+}$ . The most electrode sensitive is the CM wich has hight current density  $I_a$ .

This result make us used the electrode of CM to measure the ASA in a medicine of Aspec to weak concentrations, order of  $\mu M$ .