

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليدي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Chimie
Option : chimie inorganique appliquée

Par:
BOUAKKAZ Hicham
CHENGUITI Fatima El Zahra

THÈME

Comportement électrochimique de quelques électrodes aux carbones vis-à-vis de la molécule paracétamol

Soutenu devant :

<i>M. SAIDAT Boubakeur</i>	<i>PR</i>	<i>Président de jury</i>
<i>M. HAMDY Ahmed</i>	<i>MCA</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. FERHAT Mahmoud</i>	<i>MCA</i>	<i>Directeur de thèse</i>

Année universitaire: 2019 - 2020

Remerciements

Nous remercions tout d'abord ALLAH, le tout-puissant de nous donner la force et la patience pour accomplir ce travail.

Nos remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin avec leurs conseils ou avec leurs encouragements à l'accomplissement de ce travail.

Nous tenons à exprimer nos sincères reconnaissances et remerciements à M. **Mahmoud FERHAT**, d'avoir accepté de nous encadrer et de diriger nos travaux.

Une pensée particulière pour M.**BoubakeurSAIDAT** pour sa bonne humeur, pour de nous avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Nous remercions également le membre du jury M.**Ahmed HAMDI** d'avoir rapporté ce travail, et de l'avoir examiné.

Nous sommes très reconnaissants envers Monsieur **BENCHATTI Ahmed** directeur du laboratoire de mécanique de nous avoir autorisés à utiliser l'équipement du laboratoire.

Nous remercions tous le personnel de l'université d'Amar TELIDJI de Laghouat, Nos remerciements vont particulièrement aux enseignants et administrateurs du département des sciences de la matière.

Enfin, Nous exprimons nos vifs remerciements à tous les membres de nos familles et spécialement à nos **parents**.

Table des matières

Introduction générale.....	9
----------------------------	---

CHAITRE I: recherche bibliographique

.1 Introduction.....	12
2. Electrochimie	12
2.1. Description.....	12
2.2. Electroanalyse.....	12
2.3. Techniques d'electroanalyse	12
3. Voltampérométrie	13
3.1. Principe	13
3.2. Composants des techniques voltampérométriques	13
3.3. Voltampérométrie à balayage cyclique de potentiel.....	21
4. Paracétamol.....	23
4.1. Structure.....	23
4.2. Pharmacocinétique.....	24

CHAPITRE II: procédures expérimentales

1. Introduction.....	26
2. Electrodes et solution électrolytique	26
2.1. Electrodes	26
2.2. Solution électrolytique.....	31
2.2.1. Préparation de l'électrolyte support	31
2.2.2. Préparation de l'analyte	31
3. Équipement électrochimique	32

CHAPITRE III: Résultats et interprétations

1. Introduction.....	34
2. Choix de l'électrode	34
3. Electroanalyse après activation du GC	37

Conclusion générale	44
---------------------------	----

Bibliographie.....	47
--------------------	----

Table des Figures

Figure 1: Schéma d'une cellule électrochimique avec montage à trois électrodes.	14
Figure 2A: Structure de graphite	15
Figure 2B: Micrstructure de graphite	15
Figure 3: Voltamogramme cyclique.....	22
Figure 4: Structure de paracétamol	24
Figure 5: Électrode en carbone vitreux.	26
Figure 6: Sonicateur.	27
Figure 7: Polissage mécanique.....	28
Figure 8 : Alumine suspension (0.3 μ)et Tissus de polissage, Reflex PAD-MAG, \varnothing 200mm ..	28
Figure 9: Crayon de maçon préparé.	29
Figure 10: Tige de graphite.	29
Figure 11 : Électrode de référence.	30
Figure 12: Contre électrode en platine.	31
Figure 13: Équipement électrochimique.	32
Figure 14: Voltamogramme cyclique du système PAR-PB/CM.	34
Figure 15: Voltamogramme cyclique du système PAR-PB/TG.	35
Figure 16: Potentiel libre du système PAR-PB/GC.	36
Figure 17: Voltamogramme cyclique du système PAR-PB/GC.	37
Figure 18: Voltamogramme cyclique du système PAR-PB/GC après traitement par polissage mécanique.....	37
Figure 19: Potentiel libre du système PAR-PB/GC après activation électrochimique.	38
Figure 20: Voltamogramme cyclique du système PAR-PB/GC après activation électrochimique.	39
Figure 21: Voltamogrammes cycliques du système PAR-PB/GC à différents taux de balayage.....	41
Figure 22: Courbes Ipa et Ipc en fonction de la vitesse de balayage.	42

Liste des tableaux

Tableau 1 : comparaison des données de la littérature sur la constante de vitesse hétérogène apparente du couple l'hexacyanoferrate (II) / (III).[32].....	18
Tableau 2: les rapportsoxygène / carbone obtenus à partir de XPS de quelques travaux [32]	19
Tableau 3: Les réactifs utilisés pour préparer la solution électrolytique.....	31
Tableau 1 : Différents paramètres cinétiques de Protocol I	38
Tableau 2 : Différents paramètres cinétiques de Protocol II	39

Liste des abréviations

ECS : Electrode au Calomel Saturé

HMDE: Hanging Mercury Drop Electrode

GC: Glassy Carbon (Carbone Vitreux)

GCE: Glassy Carbon Electrode (électrode en carbone vitreux)

MFE: Mercury Film Electrode

PBS: phosphate buffered saline (tampon de phosphate salin)

I_a : Courant au pic anodique

I_c : Courant au pic cathodique

E_a : Potentiel d'oxydation anodique

E_c : Potentiel de réduction cathodique

$E_{p/2}$: Potentiel à mi-hauteur du pic cathodique

I_p : Maximum du pic anodique ou cathodique en Ampère.

n : Nombre d'électrons transférés dans le système redox (généralement 1)

A : Surface active de l'électrode en cm^2

F : Constante de Faraday en $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$

D : Coefficient de diffusion en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

C : Concentration de l'espèce au milieu de la solution en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

v : vitesse de balayage en $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$

R : Constante de gaz en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T : Température en K

β : le coefficient de transfert de charge.

PAR: Paracétamol

aGCE: activatedGlassyCarbon Electrode (électrode en carbone vitreux activée)

CM: Crayon de maçon

TG: Tige de graphite

NAPQI: N-acétyl-para-quinoneimine

Γ^* : Recouvrement de surface des espèces adsorbées en mol / cm².

Introduction

Générale

Introduction générale

Depuis plus d'un siècle, l'électrochimie offre à l'industrie chimique un grand nombre de procédés irremplaçables. Elle est aujourd'hui au cœur de toutes les autres sciences : la santé et le vivant, les matériaux, les énergies sous toutes leurs formes et en particulier les énergies renouvelables, l'analyse pharmaceutique, environnementale, agricole, et le recyclage [1].

Jusqu'à présent, plusieurs méthodes sont disponibles pour la détermination des produits pharmaceutiques dans différents types d'échantillons [2]. Celles-ci incluent la chromatographie liquide à haute performance (HPLC), la chromatographie liquide – spectrométrie de masse (LC – MS), la spectrophotométrie UV et HPLC couplées et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Ces mesures sont coûteuses et prennent du temps, elles nécessitent un personnel hautement qualifié. Par conséquent, l'électrochimie pourrait être une bonne alternative.

Les techniques électrochimiques se sont révélées être simples, et peu coûteuses avec une sensibilité de détection, une reproductibilité et une facilité de miniaturisation remarquables plutôt que d'autres méthodes d'analyse instrumentale [3]. Des méthodes voltampérométriques sont généralement utilisées pour la détermination des produits pharmaceutiques tels que le paracétamol y compris la voltampérométrie à balayage cyclique de potentiel. C'est une technique électrochimique puissante et populaire couramment utilisée pour étudier les processus de réduction et d'oxydation des espèces moléculaires.

Le paracétamol (N-acétyl-p-aminophénol) est un analgésique et antipyrétique efficace largement utilisé. En général, il ne semble avoir aucun effet toxique sur la santé humaine lorsqu'il est pris à des doses thérapeutiques normales. Cependant, des doses élevées et une utilisation chronique du paracétamol, ou une utilisation concomitante avec d'autres drogues peuvent provoquer des troubles hépatiques, une néphrotoxicité et une inflammation du pancréas, une détermination et un contrôle précis de sa qualité sont donc essentiels [1]. De plus, la présence de traces de paracétamol dans l'eau potable est d'un grand intérêt car on sait peu de choses sur les effets chroniques sur la santé associés à l'ingestion à long terme de ces composés par l'eau potable. Il est bien connu que la structure moléculaire du paracétamol est électrochimiquement active et qu'il est oxydable électrochimiquement sur divers types d'électrodes, telles que les électrodes en Carbone inerte les électrodes en carbone vitreux des électrodes en carbone vitreux modifiées, et des électrodes en graphite [4].

Le carbone vitreux (GC), est l'électrode de carbone la plus couramment utilisée pour l'électroanalyse grâce à ses propriétés physico-chimiques intéressantes.

Comme dans le cas de tout autre matériau carboné, les propriétés électrochimiques du GC dépendent largement de sa composition de surface [5], elle est progressivement désactivé lors d'une exposition à l'atmosphère ou lors d'une utilisation électrochimique [6], divers moyens chimico-physiques d'activation de surface de GC (et d'autres électrodes de carbone) ont été décrits dans la littérature. Les techniques utilisées comprennent le nettoyage, le polissage, la gravure au plasma, les traitements à haute température et / ou sous vide, la modification chimique avec divers composés et les modifications électrochimiques [5].

L'objectif attribué au présent projet consiste à trouver un protocole approprié pour activer l'électrode en carbone vitreux et de l'utiliser dans les mesures voltampérométriques pour analyser le paracétamol.

Pour rendre compte des travaux effectués au cours de ce mémoire et des résultats obtenus, nous avons structuré ce mémoire en trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous passerons en revue l'électroanalyse, les techniques d'électroanalyse, plus particulièrement la voltampérométrie à balayage cyclique de potentiel. Un aperçu sera présenté sur les travaux récents dans le domaine des électrodes en carbone vitreux, et plus particulièrement leur activation.
- Dans le deuxième chapitre, l'accent sera mis sur les différentes procédures utilisées pour préparer les surfaces de carbone vitreux avant l'expérience et sur l'état de surface de l'électrode ainsi obtenue.
- Le troisième chapitre, sera consacré à la procédure expérimentale, et une discussion des résultats obtenus lors de cette étude.

Finalement, une conclusion générale sera présentée suivie des perspectives du présent travail.

CHAPITRE I

Recherche bibliographique

1. Introduction

L'électrochimie semble appelée à jouer un rôle de plus en plus important dans la solution des problèmes liés à l'énergie et à la pollution, ainsi qu'à analyser des médicaments et des produits pharmaceutiques.

Les techniques électrochimiques sont des techniques analytiques très puissantes qui offrent une sensibilité, une exactitude et une précision élevées avec une instrumentation relativement peu coûteuse.

Dans cette partie nous allons présenter une description de l'électrochimie, son objet, et les techniques électrochimiques utilisées dans cette étude pour analyser un médicament.

2. Electrochimie

2.1. Description

La science de l'électrochimie s'intéresse aux transferts d'électrons à l'interface solution / électrode. Ces transferts de charges s'accompagnent de modifications des états d'oxydation des matériaux (oxydation ou réduction) et donc de leur nature physico-chimique (dépôt métallique, évolution de gaz, formation d'espèces radicalaires, réactions chimiques couplées entre autres). L'ensemble des réactions élémentaires peut ainsi atteindre un haut niveau de complexité. L'électrochimie permet de mieux appréhender les phénomènes d'oxydoréduction. [8]

2.2. Electroanalyse

L'utilisation des mesures électriques à des fins analytiques a trouvé une vaste gamme d'applications, y compris la surveillance environnementale, le contrôle de la qualité industrielle et l'analyse pharmaceutique et biomédicale.

La distinction entre diverses techniques électroanalytiques reflète le type de signal électrique utilisé pour la quantification.

2.3. Techniques d'électroanalyse

Les deux principaux types de mesures électroanalytiques sont potentiométriques et potentiostatiques.

- **La potentiométrie**, qui est d'une grande importance pratique, est une technique statique (courant nul), dans laquelle les informations sur la composition de l'échantillon sont obtenues à partir de la mesure du potentiel établi à travers une membrane.

Les sondes potentiométriques sont largement utilisées depuis plusieurs décennies pour le suivi direct d'espèces ioniques telles que les protons ou les ions calcium, fluorure et potassium dans des échantillons complexes. [7]

- **Les techniques à potentiel contrôlé (potentiostatique)** traitent de l'étude des processus de transfert de charge à l'interface électrode-solution et sont basées sur des situations dynamiques (courant non nul). Ici, le potentiel d'électrode est utilisé pour piloter une réaction de transfert d'électrons et le courant résultant est mesuré.[7]

Les techniques à potentiel contrôlé telles que la polarographie, la voltampérométrie, ont des propriétés très importantes en terme de limite de détection allant jusqu'à 10^{-10} M. [7]

Dans notre travail, on s'intéressera à la voltampérométrie, plus précisément à la voltampérométrie à balayage cyclique de potentiel.

3. Voltampérométrie

3.1. Principe

La **voltampérométrie** (ou **voltammétrie**) est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Cette technique s'intéresse uniquement du mode de transport diffusion. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés. [9]

3.2. Composants des techniques voltampérométriques

Les unités de base d'un analyseur voltampérométrique(Figure1) sont :

- Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Les trois électrodes sont :
 - Une électrode de travail (parfois aussi appelée électrode indicatrice).

- Une électrode de référence.
- Une électrode auxiliaire (parfois aussi appelée contre-électrode).
- Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant.

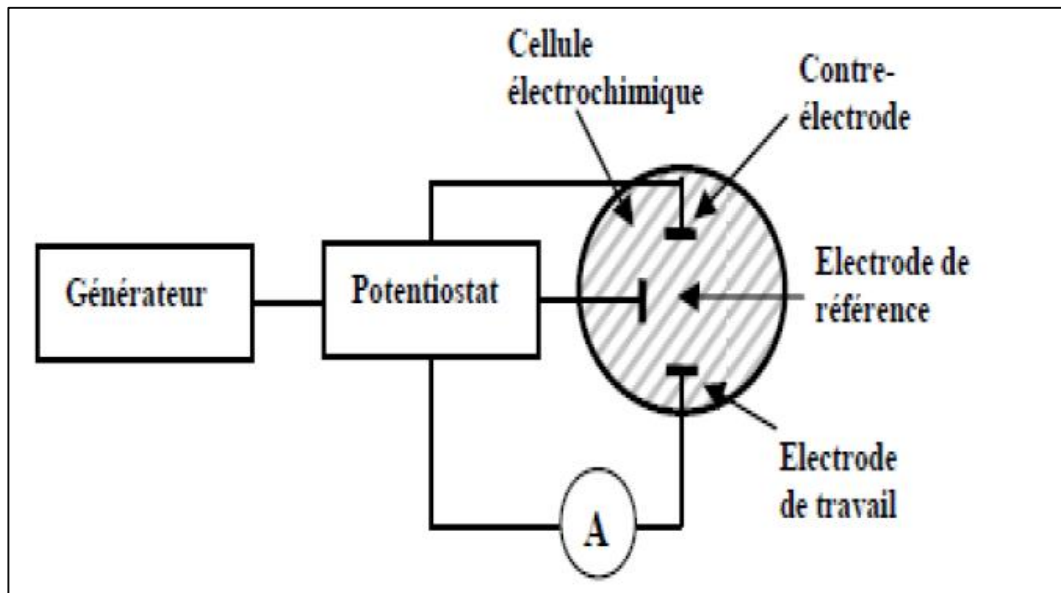


Figure 1: Schéma d'une cellule électrochimique avec montage à trois électrodes.

- **Électrodes de travail**

L'électrode de travail est celle dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et est donc le cœur de tous systèmes voltammétriques. Les électrodes de travail les plus utilisées en voltammétrie sont :

1. Les électrodes de mercure (Hg) sous deux géométries différentes : électrode à goutte de Hg pendue (HMDE : Hanging Mercury Drop Electrode) ou électrode à film de Hg (MFE : Mercury Film Electrode)
2. Les électrodes solides, formées pour la plupart de métaux nobles, tels que Au ou Pt, ou de carbone inerte comme le carbone vitreux, lapâte carbonique, le graphite pyrolytique, fibres de carbone, nanoparticules de carbone, nanotubes de carbone, électrode de carbone modifié et des composés de graphite ont été largement utilisées dans la voltammétrie

La nature de l'électrode de travail sera choisie principalement en fonction de son domaine de polarisation.

Dans notre travail les électrodes utilisées sont à base de Carbone telles que : tige de graphite, crayon de maçon (graphite) et électrode en carbone vitreux.

- **Graphite**

Le graphite est une espèce minérale qui est, l'un des allotropes naturels du carbone.

- **Structure**

La structure du graphite schématisée (figure 2A) est constituée de feuillets hexagonaux non compacts, nommés graphènes (figure 2B), séparés d'environ 0,336 nm le long de la direction de leur normale. Dans chaque feuillet, chaque atome de carbone est fortement lié par des liaisons covalentes de type sigma pour ses 3 électrons sp^2 , et des liaisons covalentes de type π pour son autre électron p, Ces liaisons π sont des liaisons conjuguées avec les trois atomes voisins, les électrons y sont très mobiles ce qui explique la grande conductivité électrique et thermique ainsi que la couleur noire du graphite. Entre les feuillets les liaisons sont faibles et seraient de type Liaison de van der Waals, ce qui expliquerait le clivage et la faible dureté. [10]

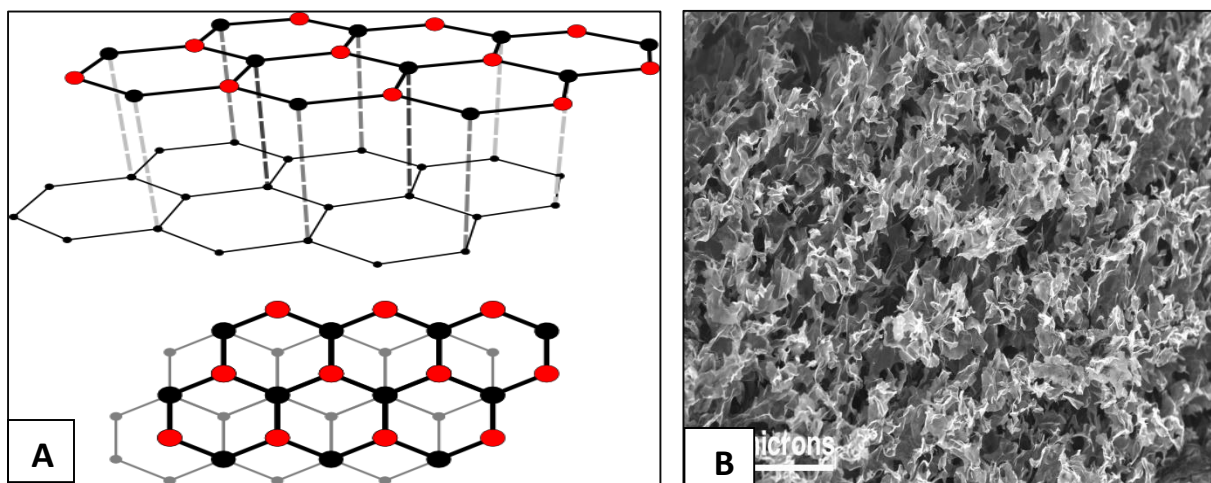


Figure 2: Structure de graphite (A), Microstructure de graphite (B).

- **Propriétés physiques**

Le graphite est la forme stable du carbone à température et à pression ordinaires.

L'apparence du graphite est celle d'un solide noir à l'éclat submétallique ; sa dureté est faible, entre 1 et 2 sur l'échelle de Mohs.

En raison de sa structure en feuillets, toutes les propriétés physiques du graphite sont anisotropes. En particulier, la conductivité électrique est très différente dans le plan des feuillets et dans la direction perpendiculaire.

- **Carbone vitreux**

Le carbone vitreux, appelé communément GC de l'anglais "GlassyCarbon" ; est un carbone non graphitisable.

Le carbone vitreux est l'électrode de carbone la plus couramment utilisée pour l'électroanalyse. Il est disponible dans une variété d'architectures, y compris des tiges, des disques et des plaques.

- **Structure**

Les premiers modèles structurels supposaient que des atomes liés à la fois sp^2 et sp^3 étaient présents, mais il est maintenant connu que le carbone vitreux est à 100% sp^2 . [10]

- **Propriétés**

Contrairement au graphite, le GC est dur et microstructurellement isotrope. Il est imperméable aux gaz et aux liquides et a une conductivité électrique et thermique en quelque sorte faible. [11]

La densité de GC (environ $1,5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) est inférieure à celle du graphite ($2,26\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), ce qui indique que le matériau contient un certain espace vide (nanoporosité). Étant donné que le matériau est imperméable aux gaz et aux liquides, les vides sont petits et non connectés. [11]

L'électrode de carbone vitreux (ou GlassyCarbon Electrode : GCE) dans les solutions aqueuses est considérée comme une électrode inerte pour la réduction des ions hydronium (H_3O^+). [11]

- **Travaux sur les électrodes en carbone vitreux et leur activation**

L'activation des électrodes en carbone vitreux par différents types de polissage, de traitement thermique et de méthodes électrochimiques permet d'augmenter les taux de transfert d'électrons. La caractérisation de différentes surfaces de carbone vitreux par spectroscopie

photoélectronique aux rayons X montre que les surfaces polies et prétraitées électrochimiquement contiennent plus d'oxygène à la surface que les surfaces non activées ; une grande partie de cet oxygène est associée à des groupes phénoliques. Les causes d'activation, la caractérisation du carbone vitreux par des méthodes spectroscopiques et le rôle de la propreté des surfaces sont résumés. En raison d'un faible courant résiduel sur une plage d'environ + 1 V dans les milieux aqueux [11,12], et d'une plage encore plus étendue dans les solutions micellaires aqueuses [13,14] et dans les solvants organiques [13,15], le carbone vitreux a été largement utilisé comme électrode indicatrice.

De nombreux articles concernant les électrodes en carbone vitreux ont abordé la haute sensibilité des taux apparents de réactions redox vers l'état de la surface des électrodes. Dans la plupart des cas, les résultats électrochimiques dépendent de la nature et de la reproductibilité du procédé de préparation des électrodes [15,16], ainsi que de l'histoire antérieure de l'électrode.

Le carbone vitreux a été préparé pour la première fois par Yamada et Sato [17] en 1962, à partir de résines phénoliques. Généralement, le carbone vitreux est formé au moyen d'un chauffage soigneusement contrôlé de la résine polymère (phénolformaldéhyde) dans une atmosphère inerte [18]. À des températures supérieures à 300 ° C, un processus de carbonisation démarre, dans lequel l'oxygène et l'azote sont éliminés (300-500 ° C). Cette procédure doit se dérouler lentement pour garantir la diffusion des produits gazeux à la surface. Entre 500 et 1200 ° C, l'hydrogène est éliminé, laissant derrière lui du carbone vitreux. Dans leur article, van der Linden et Dieker [11] ont discuté en détail de la structure du carbone vitreux et des aspects chimiques et électrochimiques des interfaces carbone vitreux / électrolyte dans différentes solutions. Depuis lors, beaucoup de travail a été fait, reliant les résultats observés aux électrodes de carbone vitreux (GCE) à l'état de surface de l'électrode. De nombreux chercheurs sont impliqués dans des tentatives pour obtenir des résultats reproductibles en utilisant différentes procédures de préparation de la surface des électrodes, ainsi que dans la compréhension de l'état de surface du GCE, des groupes fonctionnels à la surface et d'une éventuelle électrocatalyse par ces groupes de surface. Le but de cette activation est d'augmenter la vitesse apparente de réaction des électrodes, diminuant ainsi la surtension et la largeur du pic, et améliorant la sensibilité et la résolution.

Le carbone vitreux a été appliqué pour la première fois comme électrode de travail à l'électrochimie par Zittel et Miller [19] en 1965. Un inconvénient majeur du carbone vitreux comme électrode voltampérométrique est l'extrême sensibilité du taux apparent de transfert

d'électrons de nombreuses réactions redox à l'état de surface de l'électrode ; les surfaces GCE fraîchement préparées subissent une oxydation dans l'air et des changements irréversibles dans les solutions à la fois à circuit ouvert et à circuit fermé [19,20]. Les oxydations électrochimiques au niveau des GCE peuvent impliquer une catalyse par des groupes fonctionnels sur la surface [21, 23,20]. Une augmentation du taux de transfert d'électrons aux GCE a été rapportée [24,25] avec des méthodes de prétraitement de surface impliquant un polissage de la surface avec des abrasifs de taille micrométrique ou submicrométrique, parfois suivis d'une oxydation électrochimique, d'une réduction ou d'autres traitements. L'hexacyanoferrate (II) / (III) est souvent choisi comme système redox de la sonde car son transfert d'électrons hétérogène a été largement étudié [26,27] et serait une simple réaction de la sphère externe [27]. De plus, le taux de transfert d'électrons pour l'hexacyanoferrate (II) / (III) aux GCE s'est révélé très sensible à l'état de la surface des électrodes en carbone vitreux [28-31].

Dans le Tableau 1 nous présentons une comparaison des données de la littérature sur la constante de vitesse hétérogène apparente du couple l'hexacyanoferrate (II) / (III).

Tableau 3 : comparaison des données de la littérature sur la constante de vitesse hétérogène apparente du couple l'hexacyanoferrate (II) / (III) [32]

<i>Electrolyte</i>	<i>Procédure de polissage</i>	<i>Autre traitement</i>	<i>K^o (cm.s⁻¹)</i>	<i>Réf</i>
1.0 M KCl	Granulométrie - SiC240,320,400,600 Pâte de diamond 30- ,6-,1(μm) Alumine 0.1 (μm)	/	0.07 ±0.01	[20] .
0.5 M KNO ₃	Granulométrie- SiC-400,600 Pâte de diamond0.25 (μm) Alumine 0.3 (μm)	oxydé dans l'air	0.002	[19] .
2.0 M KCl	Granulométrie- SiC300,600 papier émeri- 0000 Pâte de diamond1	Électrochimique	0.03	. [21]

	(μm) Alumine 1 (μm)			
1.0 M KCl	Granulomètre- SiC-600 Alumine en verre 1, 0.3, 0.05 (μm)	Électrochimique	0.14 ± 0.01	. [16]
0.05 M KNO_3	240,400,600- Granulométrie -SiC; Pâte de diamond6, 1, 0.25 (μm) Alumine 0.3, 0.05 (μm)	/	0.098 ± 0.045	[16]

D'après le tableau ci-dessus; avec un polissage soigneux, les électrodes en carbone vitreux fournissent une surface active qui présente une faible surtension reproductible pour l'oxydation des couples redox tels que l'ascorbate, les catéchols, la dopamine et les hydroquinones, et la réduction de l'hexacyanoferrate (III), de certains complexes de ruthénium et du tri (2, 2'-bipyridyl) cobalt (II). Pour les réactions de transfert d'électrons dans la sphère externe, l'élimination des impuretés adsorbées sur la surface vitreuse du carbone, qui peut provoquer une modification de la densité de charge, est un facteur important de l'activation. D'autres interactions non spécifiques telles que des changements dans les propriétés des semi-conducteurs et un éventuel couplage électronique entre l'électrode et le réactif peuvent être importantes. Les surfaces de carbone vitreux activées se dégradent avec le temps. Des études avec XPS ont montré qu'un composant majeur des groupes fonctionnels sur la surface vitreuse du carbone est de nature phénolique. Ces groupes contenant de l'oxygène peuvent catalyser des réactions électrochimiques telles que celles observées pour l'acide ascorbique. Le Tableau 2 présente les rapports oxygène / carbone obtenus à partir de XPS de quelques travaux.

Tableau 2: rapports oxygène / carbone obtenus à partir de XPS de quelques travaux [32]

<i>Procédure de polissage</i>	<i>Prétraitement</i>	<i>O/C</i>	<i>Réf</i>
Papier émeri 4/0 Alumine 0.3, 0.05 (μm)	Non traité	0.084	[28]
	Anodisé	0.22	
	Cathodisé	0.22	
300,600-grit-SiC; Papier émeri 0000 Pâte de diamond 1 (μm) Alumine 1 (μm)	Non traité	0.18	[21]
	Oxydation	0.49	
	Oxydation/Réduction	0.32	
420,600-papier grit-SiC; Alumine 1, 0.05 (μm)	Non traité	0.23	[28]
	Anodisé	0.40	

L'activité de l'électrode en carbone vitreux dépend de la méthode de prétraitement, du type de matériau utilisé pour activer la surface et de la quantité et du type d'oxygène à la surface.

La quantité d'oxygène observée sur les surfaces traitées électrochimiquement est supérieure à celle sur les surfaces polies. Cependant, l'activité observée sur les surfaces polies est supérieure à celle des surfaces traitées électrochimiquement, comme le montre la grande valeur de la constante de vitesse hétérogène du transfert d'électrons. Les données XPS et SIMS indiquent que les surfaces hautement polies ont de plus petites quantités d'autres éléments sur la surface que les surfaces partiellement polies. Les GCE hautement polis présentent également une activation plus importante que les GCE partiellement polis, ce qui suggère que la propreté de la surface (élimination des contaminants) est importante.

En conclusion, les auteurs que nous avons cités dans cette mise au point bibliographique avaient un objectif commun : développer une méthode reproductible pour "activer" le carbone vitreux, c'est-à-dire augmenter la vitesse apparente de la réaction de l'électrode, diminuant ainsi la surtension et la largeur du pic, et améliorant la sensibilité et la résolution. D'après les discussions qui précèdent, le succès a été atteint dans une certaine mesure. Lors du choix d'une méthode particulière, il est important de tenir compte du coût et de la durée de préparation des

électrodes avant l'expérience électrochimique, de la disponibilité du matériau de polissage et de l'applicabilité à une plus grande variété de réactions redox.

- **La solution électrolytique**

La solution contient le solvant (eau, sels fondus), un électrolyte support en grande concentration (par ex. : $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampon phosphate salin abrégéPBS de l'anglais Phosphate Buffered Saline) pour assurer le flux de courant dans la solution par transport de ses ions, et le (ou les) composé(s) à analyser (aussi appelé analyte) qui subit la réaction rédox à la surface de l'électrode de travail.[33]

Avant d'effectuer une mesure voltammétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz inerte (N_2 , Ar) afin d'éliminer l'oxygène dissous.[33]

À des fins d'analyse chimique, on s'intéressera dans ce projet à la voltampérométrie à balayage cyclique de potentiel.

3.3. Voltampérométrie à balayage cyclique de potentiel

On parle de voltampérométrie cyclique parce que le potentiel est varié, à vitesse constante, de façon répétée entre deux bornes, appelées "potentiels d'inversion". On appelle "cycle", un aller-retour entre les deux bornes. On montre souvent le résultat en traçant la réponse en courant en fonction du potentiel.

Un paramètre expérimental important est la vitesse à laquelle on fait varier le potentiel, appelée vitesse de balayage (qu'on exprime en V/s). [33]

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 3.

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.

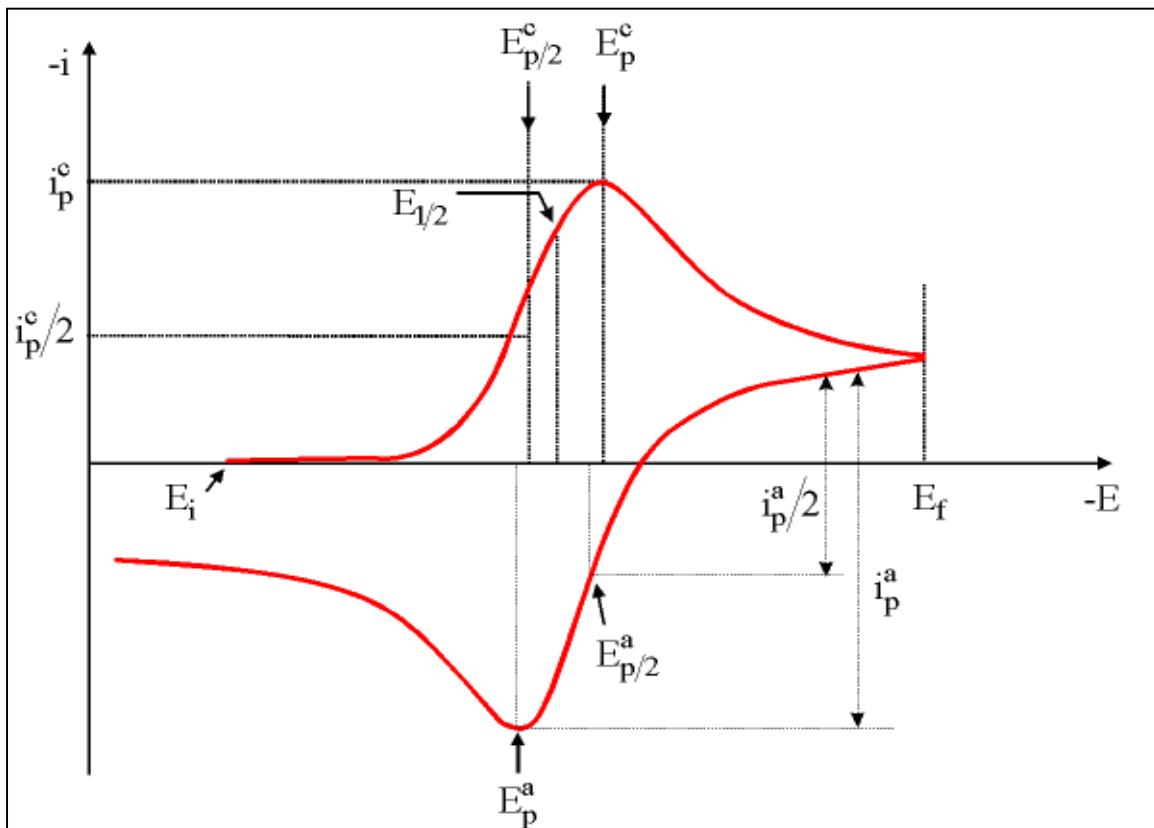


Figure3: Voltamogramme cyclique.

En voltampérométrie cyclique, l'équation de Randles – Sevcik décrit l'effet du taux de balayage sur le pic de courant I_p :

$$I_p = 0.4463 nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{1/2} \dots \dots \dots (\text{Éq 1})$$

Où si la solution est à 25 ° C :

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

$$I_p = (2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} AD^{1/2} v^{1/2} C \dots \dots \dots (\text{Éq 2})$$

Où :

I_p = maximum du pic anodique ou cathodique en Ampère.

n = nombre d'électrons transférés dans le système redox (généralement 1)

A = surface active de l'électrode en cm^2

F = constante de Faraday en $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$

D = coefficient de diffusion en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

C = concentration de l'espèce aumilieu de la solution en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

v = vitesse de balayage en $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$

R = Constante de gaz en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T = température en K

- La relation de Randles-Sevcik s'exprime pour un système électrochimiquement irréversible à par :

$$I_p = (2.99 \cdot 10^5) n^{3/2} \beta^{1/2} A D^{1/2} v^{1/2} C \dots\dots\dots(\text{Éq 3})$$

Où β est le coefficient de transfert de charge.

4. Paracétamol

Le paracétamol, aussi appelé N-acetyl-para-aminophénol (PAR), est un composé chimique utilisé comme antalgique (anti-douleur) et antipyrétique (anti-fièvre), qui figure parmi les médicaments les plus communs, utilisés et prescrits au monde. [34]

4.1. Structure

Le paracétamol est entièrement synthétique, sa formule brute est $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$.

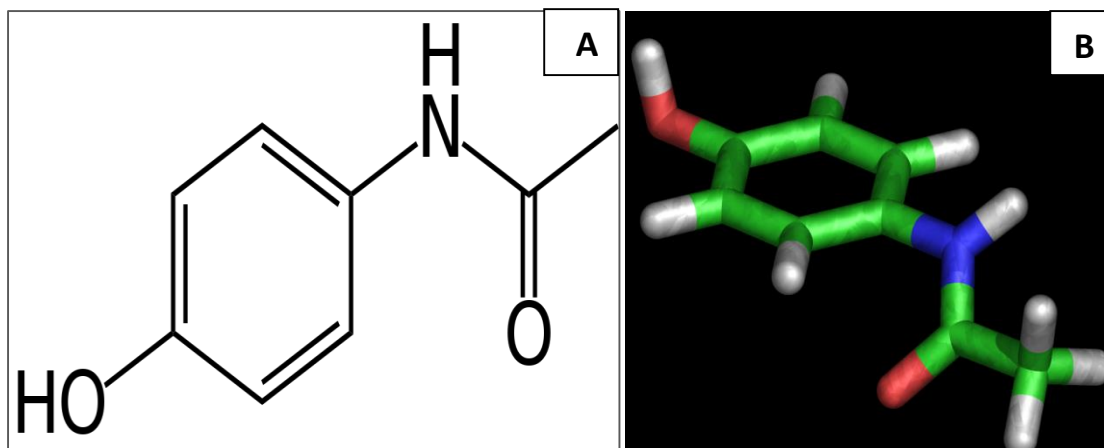


Figure4: Représentation plane(A), Représentation 3D (B).

La molécule paracétamol représentée sur la figure 4 est constituée d'un cycle benzénique, substitué par un groupe hydroxyle et par un groupe amide en position para. Le paracétamol ne comporte pas de carbone asymétrique et n'a pas de stéréoisomère. Un des deux doublets libres de l'atome d'oxygène du groupe hydroxyle, le cycle benzénique, le doublet libre de l'atome d'azote et l'orbitale p du carbone du carbonyle forment un système conjugué. Cette conjugaison réduit la basicité des oxygènes et de l'azote et rend le groupe hydroxyle plus acide (comme les phénols) car la délocalisation des charges s'effectue sur un ion phénolate.

4.2. Pharmacocinétique

Le paracétamol est métabolisé essentiellement au niveau du foie.

L'élimination du paracétamol est essentiellement urinaire : 90 % de la dose ingérée est éliminée par le rein en 24 heures, principalement sous forme glycuconjuguée (60 à 80 %) et sulfoconjuguée (20 à 30 %) et moins de 5 % est éliminé sous forme de paracétamol. La demi-vie d'élimination est d'environ 2 heures. [34]

CHAPITRE II

Procédures expérimentales

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons, les électrodes, la solution électrolytique, ainsi que l'équipement électrochimique utilisés dans toutes les mesures voltampérométriques.

2. Électrodes et solution électrolytique

2.1. Électrodes

- **Électrodes de travail:** Le carbone est le matériau d'électrode le plus couramment utilisé en chimie électroanalytique. Il est disponible dans une variété de microstructures, graphite, carbone vitreux, fibre de carbone, nanotube, poudres amorphes et diamant.

Les électrodes de travail utilisées sont : l'électrode en Carbone vitreux, crayon de maçon, et la tige de graphite.

- **Électrode en carbone vitreux :** L'avantage d'une électrode en carbone vitreux est qu'elle est une surface très homogène, la même électrode peut être utilisée encore et encore avec le polissage (surface calculée : 2mm^2). Pour nos mesures voltammétriques, l'électrode en carbone vitreux utilisée est fabriquée en Japan, commercialisée par BAS Inc (OD: 6mm, ID : 1.6 mm) (figure 5 : Électrode en carbone vitreux).



Figure 5: Électrode en carbone vitreux.

- **Prétraitement :** La surface du carbone vitreux (GC), comme les autres électrodes solides, est progressivement désactivée lors d'une exposition à l'atmosphère ou lors d'une utilisation électrochimique. Par conséquent, un prétraitement périodique est nécessaire, et pour des

raisons de reproductibilité l'électrode de travail subit avant chaque manipulation, un prétraitement.

De nombreuses procédures d'activation ont été rapportées dans la littérature que nous avons abordés en partie mise au point bibliographique. Un bon protocole à suivre est donc nécessaire, dans ce qui suit nous décrivons le protocole adopté dans le cadre de notre travail.

- **Protocole d'activation**

Pour activer l'électrode en GC, deux protocoles ont été testé au niveau du laboratoire, afin de sélectionner l'un des deux et le suivre dans le reste du travail :

- ✓ **Protocole I :**

Dans cette méthode, l'électrode est polie en utilisant de l'alumine en suspension ($0,3 \mu\text{m}$) sur une plaque enveloprants, en utilisant des mouvements circulaires avec une force à peine appliquée (80 tr / min). L'électrode est ensuite soigneusement nettoyée par rinçage à l'eau distillée à défaut de l'eau ultra pure et ultrasonication (figure 6 : Bain à ultrasons) dans le même milieu pendant environ 15 min. Le GC doit être placé dans un bécher propre, immergé dans de l'eau distillée et couvert pendant le nettoyage par ultrasons. [33]



Figure 6: Bain à ultrasons.

- ✓ **Protocole II :**

Avant l'activation électrochimique, l'électrode de travail a été polie mécaniquement à l'aide d'une polisseuse (figure 7: Polissage mécanique) avec de la de l'alumine ($0,3 \mu\text{m}$) sur un disque de polissage enveloprants (80 tr / min) (Figure 2 : [A] Alumine suspension ($0,3 \mu\text{m}$) et [B] Image agrandie du tissu de polissage), et a été soigneusement lavée avec du Toluène et de l'eau distillée.

Enfin, un aspect miroir devrait être obtenue, d'où le nom de carbone vitreux. L'activation électrochimique consiste à appliquer un potentiel anodique de 2,0 V pendant 60 s sous agitation magnétique (500 tr / min), au GCE immergé dans une solution PBS de 50 mmol/L. L'électrode activée (aGCE) a ensuite été directement utilisée pour les mesures.[35]



Figure 7: Polissage mécanique.

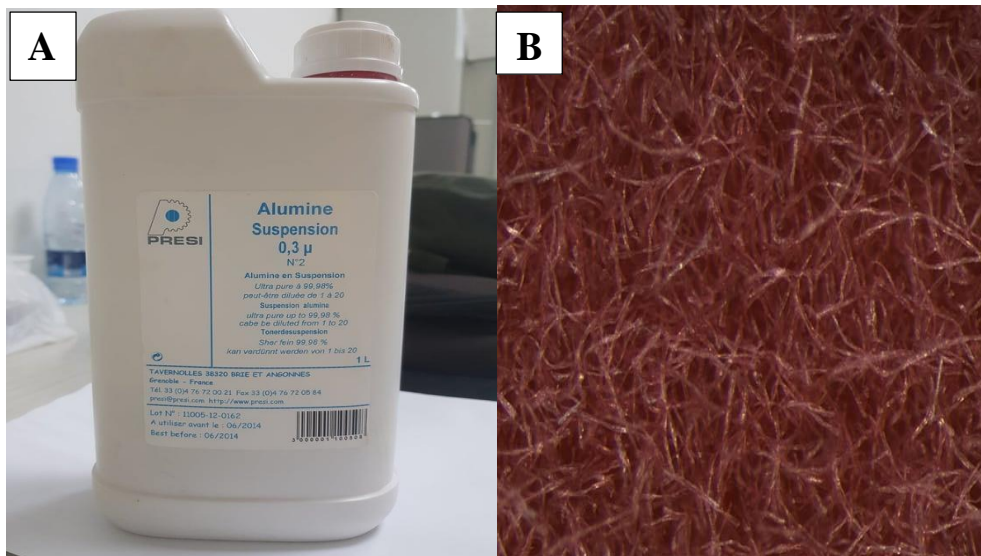


Figure 8 : Alumine en suspension (0.3µ) (A), Image agrandie du tissu de polissage (B)

Vu que le protocole d'activation reposant sur le polissage mécanique et le nettoyage par ultrasonication nécessite de l'eau ultrapure, et des conditions ultrapropres, ce qui n'est pas pratiquement faisable, donc l'activation électrochimique est réalisée avant chaque mesure voltampérométrique.

- **Crayon de maçon**

Le crayon de maçon est constitué essentiellement de la poudre de graphite.

- **Préparation de l'électrode**

Les extrémités du crayon sont dénudées (enlèvement de la plaquette en bois), la partie graphite nue a été soigneusement recouverte avec du Téflon afin d'avoir une surface de forme géométrique bien définie (surface calculée : 8.5 mm²). Un léger polissage mécanique a été effectué sur sa surface, la photo de la figure 9.



Figure9: Crayon de maçon préparé.

- **Tige de graphite**

La tige de graphite (surface calculée : 25.8 mm²) utilisée comme électrode en électroanalyse (figure 10 : tige de graphite) car la structure du graphite lui permet d'être un excellent conducteur.



Figure 10: Tige de graphite.

La tige de graphite n'a pas subi un traitement spécifique.

- **Électrode de référence**

L'électrode de référence (figure 11 : Électrode de référence au calomel saturé (ECS)) utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS) schématisée par la séquence électrochimique $Hg / Hg_2Cl_2 / KCl$ dont l'électrolyte est une solution de chlorure de potassium. La tension de l'électrode au calomel relative à l'électrode normale à dihydrogène est égale à 0,241 V / ENH à 25 °C lorsque la solution de KCl est saturée.

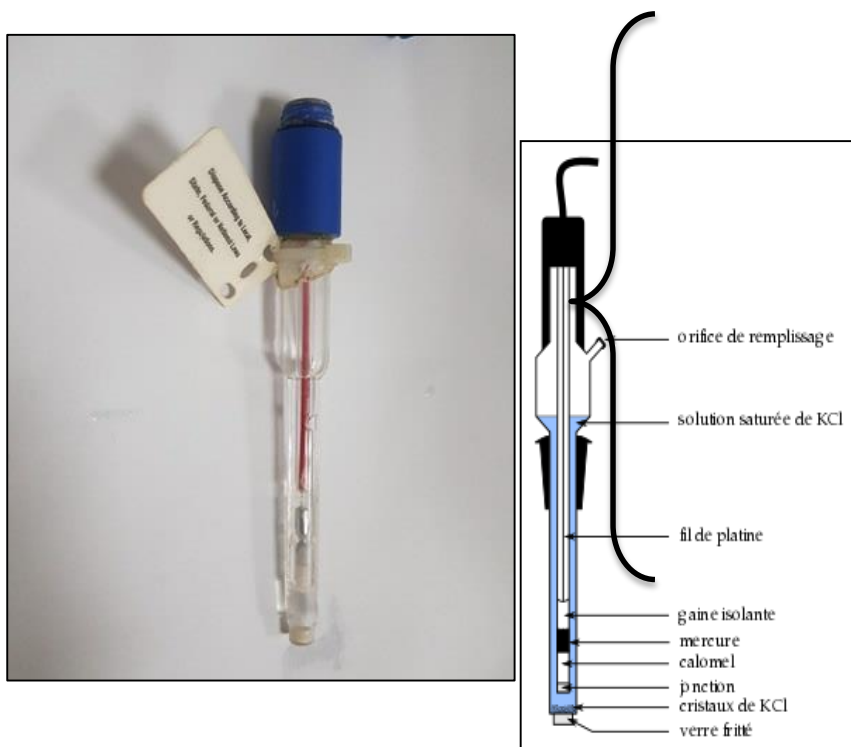


Figure 11 : Électrode de référence au calomel saturé (ECS).

- **Électrode auxiliaire**

L'électrode auxiliaire (ou contre électrode) utilisée est celle en platine (figure 12 : Contre électrode en platine), pour déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors des tracés voltampérométriques.



Figure12:Contre électrode en platine.

2.2. Solution électrolytique

À mesure que les électrons passent de l'électrode à l'analyte, les ions se déplacent en solution pour compenser la charge et fermer le circuit électrique. Un sel, appelé électrolyte support, est dissous dans le solvant pour aider à diminuer la résistance de la solution. Le mélange « analyte+ électrolyte" support est communément appelé « solutionélectrolytique ».

La solution PB (KH_2PO_4/K_2HPO_4) est utilisée comme électrolyte support, ainsi que pour maintenir approximativement le pH constant de la solution (pH \approx 7 voisin du pH physiologique).

Les réactifs utilisés pour préparer la solution électrolytique sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau4 : Les réactifs utilisés pour préparer la solution électrolytique

<i>Réactifs</i>	<i>Masse molaires (g/mol)</i>	<i>Pureté (%)</i>	<i>Producteur</i>
K_2HPO_4	174,2	≥ 99	SIGMA-ALDRICH
KH_2PO_4	136,086	98 – 100	SIGMA-ALDRICH
$C_8H_9NO_2$	151,163	99	SIGMA-ALDRICH

2.2.1. Préparation de l'électrolyte support

Lorsque l'on est en présence d'un mélange équimolaire de :

- KH_2PO_4 (0.1 M) avec une masse de 1.3609 g a été dissoute dans 100 ml d'eau distillée.
- K_2HPO_4 (0.1 M) avec une masse de 1.74 g a été dissoute dans 100 ml d'eau distillée.

La relation $pH = pKa + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$ devient $pH = pKa$.

2.2.2. Préparation de l'analyte

- Une solution mère de l'analyte (0.05 M) est préparée en dissolvant une masse de 1.889 g de paracétamol pur dans 250 ml d'eau distillée. Cette dernière est homogénéisée par agitation magnétique.

- Pour chaque concentration fille C_i (5.10^{-4} , 5.10^{-5} , 5.10^{-6} , 5.10^{-7} M) de paracétamol, un volume V_i est prélevé de la solution mère (5.10^{-2} M), puis complété à 100 ml d'eau distillée.
- À chaque mesure électrochimique, les proportions de l'analyte et de l'électrolyte support sont prises 3/4 (30 ml) et 1/4 (10 ml) respectivement dans une cellule électrochimique de 40 ml.

Le pH de la solution électrolytique est pris avant et après chaque mesure voltampérométrique à l'aide d'un pH mètre "Lutron modèle BPH-231", préalablement étalonné.

3. Équipement électrochimique

Les analyses voltampérométriques sont réalisées à l'aide d'un montage électrochimique classique à trois électrodes, un bécher en verre de contenance de 40mL en solution électrolytique, muni d'un couvercle en polystyrène troué à trois ouvertures afin d'y placer les trois électrodes : une électrode de référence au calomel saturé en cristaux de KCl , elle est située à proximité de l'électrode de travail dans le but de minimiser la résistance de la solution, une électrode auxiliaire en platine qui est placée en face de l'électrode de travail afin d'assurer une répartition homogène des lignes de courant et finalement, l'électrode de travail d'une surface définie est ouverte à l'électrolyte. Ce montage est connecté à un Potentiostat, de type SP-150 de la marque Bio-logic, ce qui a permis d'imposer ou varier un potentiel sur l'électrode de travail. Ce dernier est assisté par un micro-ordinateur et piloté par le logiciel (EC-LAB).

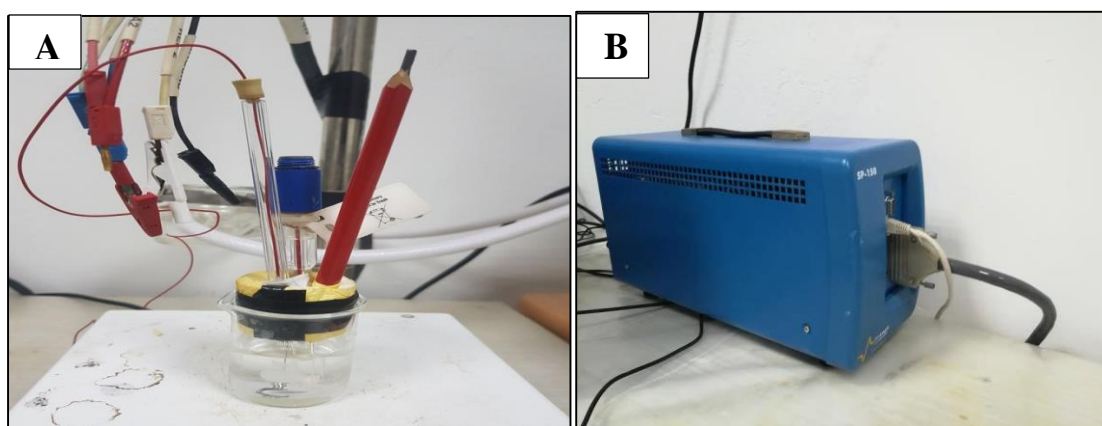


Figure 13: Cellule électrochimique (A) et Potentiostat (B).

CHAPITRE III

Résultats et interprétations

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposerons les résultats issus des mesures voltampérométriques cycliques, discuter les réponses des systèmes étudiés, et déterminer les paramètres expérimentaux, leur signification, ainsi que leur influence. Dans un premier temps, nous nous sommes penchés sur le choix de l'électrode de travail ; de ce fait nous avons testés trois électrodes au carbone ; à savoir : un crayon de maçon, une tige en graphite et du carbone vitreux.

2. Choix de l'électrode

Pour chaque électrode testée, nous avons tracé son voltamogramme cyclique, dans une solution électrolytique contenant du Paracétamol (PAR) comme analyte, du Tampon phosphate salin (PB) comme électrolyte support, et de l'eau distillée comme solvant.

- **Le crayon de maçon dans Paracétamol - Tampon phosphate salin**

Le voltamogramme cyclique (Figure 14) du système Paracétamol – Tampon phosphate salin / Crayon de maçon (PAR - PB / CM) est enregistré à une vitesse de balayage de 100 mV/s, dans une plage de tension [- 2.5 V ; +2 V].

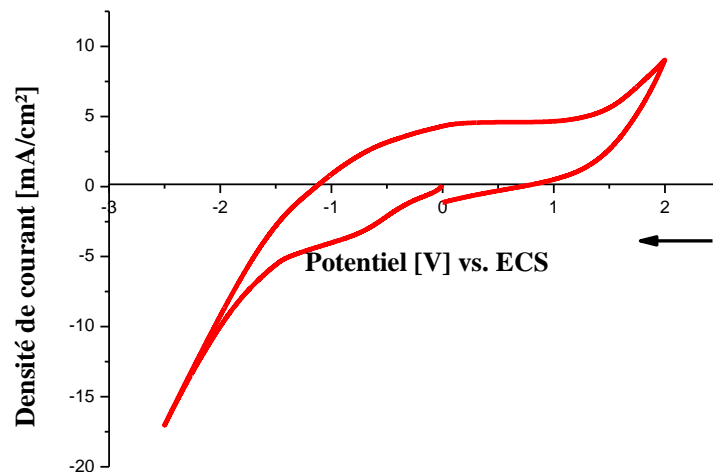


Figure 14: Voltamogramme cyclique du système PAR-PB/CM.

En présence du crayon de maçon comme électrode de travail dans une solution électrolytique (0.05 M) pour détecter la molécule PAR, le voltamogramme $i-E$ ne montre aucun pic lié à un système rédox lors du balayage cyclique.

Cela indique que la molécule PAR ne présente pas d'activité électrochimique sur la surface du CM comme électrode de travail.

- **Tige de graphite dans Paracétamol - Tampon phosphate salin :**

Le voltamogramme cyclique (Figure 15) du système PAR - PB / TG est enregistré à une vitesse de balayage de 100 mV/s, et une plage de tension comprise entre -2.5 V et $+2$ V.

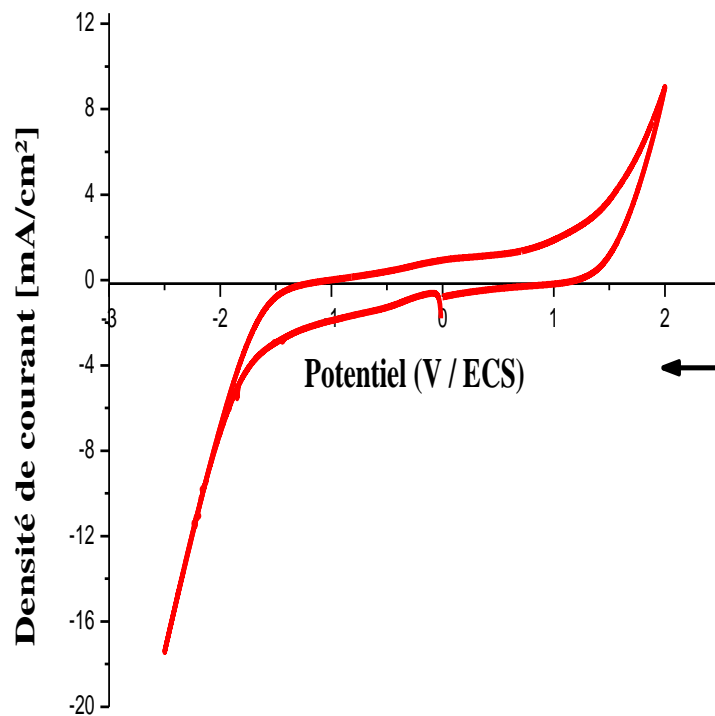


Figure 15: Voltamogramme cyclique du système PAR-PB/TG.

En présence de la TG, comme électrode de travail dans la solution électrolytique PAR-PB, aucun pic qui peut correspondre à une oxydoréduction n'apparaît.

Cela montre que la molécule PAR était non-électroactive en présence de la TG.

- **Carbone vitreux dans Paracétamol - Tampon phosphate**

- ✓ **Potentiel libre**

Lorsqu'aucune activation électrique n'est appliquée sur le système étudié, le suivi du potentiel libre en fonction du temps a permis d'atteindre l'état d'équilibre entre la solution électrolytique PAR-PB et l'électrode en Carbone vitreux(GC).

L'enregistrement successif des courbes $E-t$, (Figure16), ne montre pas une reproductibilité des résultats (la différence de E libre peut atteindre 150 mV dans les mêmes conditions de pH et de température) ce qui peut être attribué à l'instabilité de la surface de l'électrode en GC.

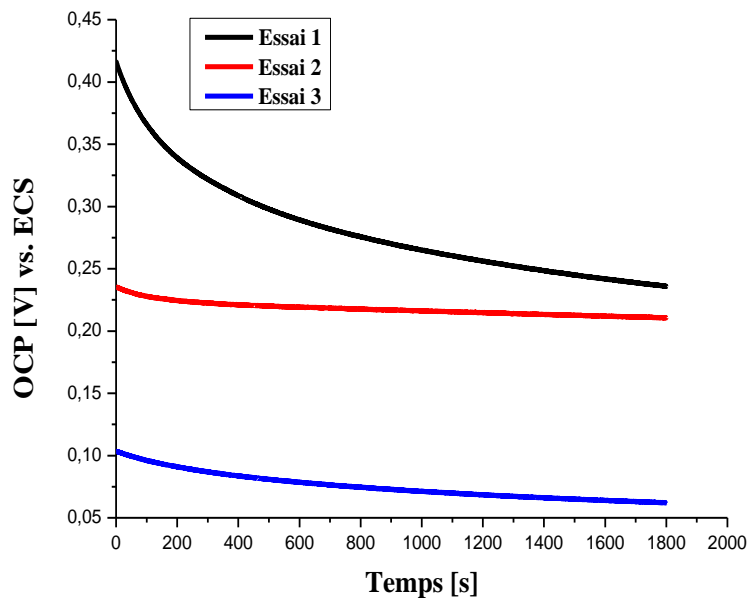


Figure 16:Potentiel libre du système PAR-PB/GC.

- ✓ **Voltampérométrie cyclique**

Le voltamogramme cyclique (figure 17) du système PAR - PB / GC est tracé à une vitesse de balayage de 100 mV/s, et une plage de tension compris entre $- 2.5$ V et $+2.5$ V.

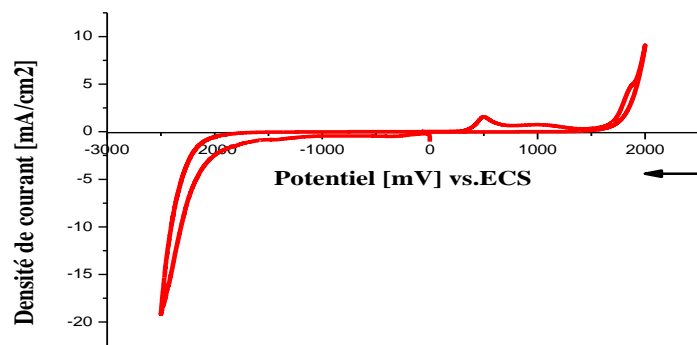


Figure 17: Voltamogramme cyclique du système PAR-PB/GC.

En présence du GC, contrairement aux CM et TG, le voltamogramme cyclique, montre un pic témoignant de la réponse d'un système rédox.

Dans le reste du travail, toute mesure voltampérométrique cyclique se limite à l'usage du GC comme électrode de travail, donc un prétraitement est nécessaire pour des raisons de stabilité, de reproductibilité et d'augmentation des pics anodique et cathodique de courant.

3. Electroanalyse après activation du GC

- Polissage mécanique

L'activation de l'électrode en GC par polissage mécanique nous a permis d'enregistrer le voltamogramme cyclique représenté dans la figure 18.

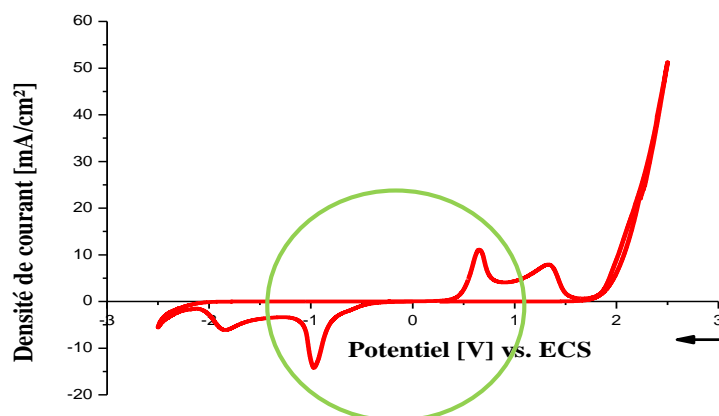


Figure 18: Voltamogramme cyclique du système PAR-PB/GC après traitement par polissage mécanique.

Les différents paramètres cinétiques déterminés à l'aide du logiciel EC-Lab sont regroupés dans le tableau suivant

Tableau 5 : Différents paramètres cinétiques de Protocol I

<i>Paramètres</i>	<i>I_a</i> [mA/cm ²]	<i>I_c</i> [mA/cm ²]	<i>I_a/I_c</i>	<i>E_a</i> [mV]	<i>E_c</i> [mV]	<i>ΔE_p</i> [mV]
<i>APAP-PB/GC</i>	0.218	-0.168	0.7928	682	-699	1380

Après traitement de l'électrode en GC par polissage mécanique et ultrasonication comme décrit dans le chapitre précédent, le voltamogramme cyclique a montré une augmentation des pics anodique et cathodique correspondant à une oxydoréduction de paracétamol.

Bien que ce protocole d'activation a montré une reproductibilité, une stabilité de l'électrode, mais il ne sera pas suivi dans le reste du travail, à cause de l'indisponibilité des produits (eau ultrapure).

- **Activation électrochimique**
- ✓ **Potentiel libre**

Le potentiel à courant extérieur nul est de nouveau suivi après activation électrochimique

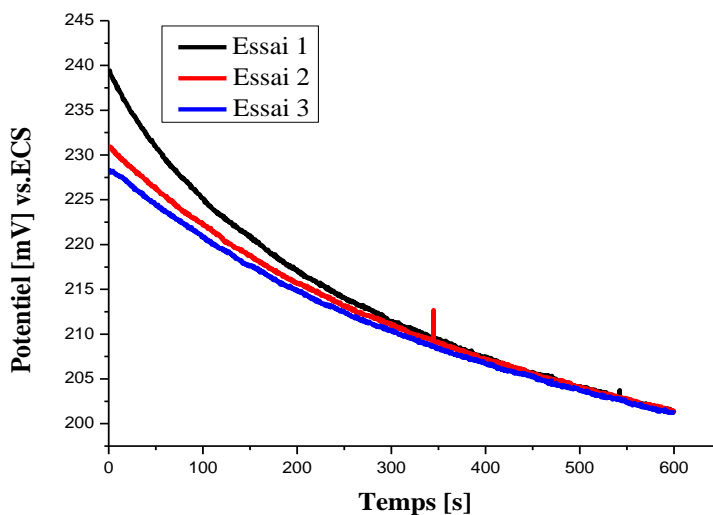


Figure 19 : Potentiel libre du système PAR-PB/GC après activation électrochimique.

Après activation électrochimique, l'enregistrement successif des courbes $E-t$ (voir la figure), et dans les mêmes conditions du pH et de température, le système a montré une reproductibilité, grâce à la stabilité de surface de l'électrode en GC.

✓ Voltampérométrie cyclique

Après activation électrochimique de l'électrode en GC, le voltamogramme cyclique enregistré du système étudié est montré sur la figure 20.

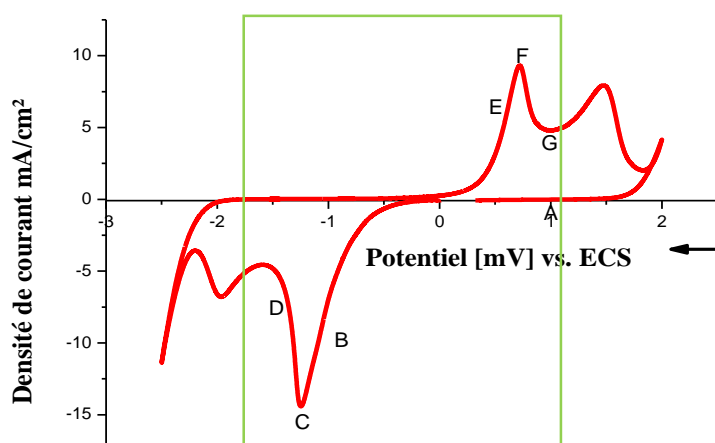


Figure 20: Voltamogramme cyclique du système PAR-PB/GC après activation électrochimique.

Les paramètres expérimentaux obtenus par voltampérométrie cyclique à l'aide du logiciel EC-Lab sont représentés dans le tableau suivant

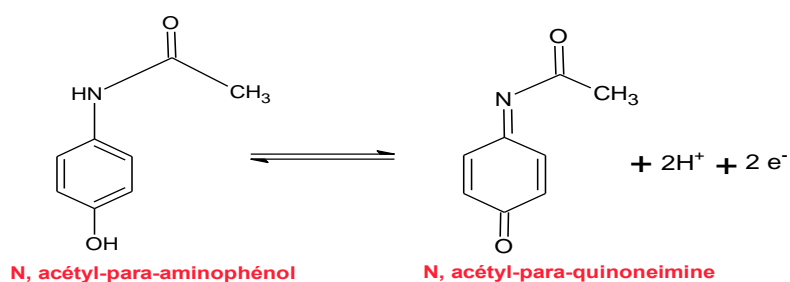
Tableau 6 : Différents paramètres cinétiques de Protocol II

<i>Paramètres</i>	<i>I_a [mA/cm²]</i>	<i>I_c [mA/cm²]</i>	$\frac{I_a}{I_c}$	<i>E_a [mV]</i>	<i>E_c [mV]</i>	ΔE_p [mV]
<i>APAP-PB/GC</i>	7.531	-10.835	0.695	527	-1189	662

Si le processus de réduction est chimiquement et électrochimiquement réversible, la différence entre les potentiels des pics anodique et cathodique, appelée séparation pic-à-pic (ΔE_p), est de 57 mV à 25 ° C ($2,22 \frac{RT}{F}$), en revanche et d'après le voltamogramme cyclique obtenu, les réactions de transfert d'électrons sont lentes et des potentiels plus négatifs étaient nécessaires pour observer les réactions de réduction, donnant lieu à des ΔE_p plus importants. Cela indique

qu'il existe une barrière élevée au transfert d'électrons c.-à-d. une irréversibilité électrochimique [35].

Comme le potentiel est balayé négativement (cathodiquement) du point A au point D (Figure 3), la concentration en N-acétyl-para-quinoneimine (NAPQI) ; produit de l'oxydation du paracétamol à pH 6.8 est régulièrement épuisé près de l'électrode car il est réduit en PAR selon la réaction d'oxydoréduction présentée ci-dessous. Au point C, où le pic de courant cathodique (*I_{pc}*) est observé, le courant est dicté par l'apport de NAPQI supplémentaire par diffusion à partir du sein de la solution.



La solution à la surface de l'électrode contenant le NAPQI réduit en PAR, appelé couche de diffusion, continue de croître tout au long du balayage. Cela ralentit le transport en masse du NAPQI vers l'électrode. Ainsi, lors du balayage vers des potentiels plus négatifs, le taux de diffusion de NAPQI du sein de la solution à la surface de l'électrode devient plus lent, entraînant une diminution du courant au fur et à mesure du balayage (C → D).

Lorsque le potentiel limite (Point D) est atteint, le sens de balayage est inversé et le potentiel est balayé dans le sens positif (anodique). Alors que la concentration de NAPQI à la surface de l'électrode était épuisée, la concentration de l'PAR à la surface de l'électrode a augmenté, satisfaisant l'équation de Nernst.

Le paracétamol présent à la surface de l'électrode est oxydé à nouveau en NAPQI lorsque le potentiel appliqué devient plus positif. Aux points B et E, les concentrations de NAPQI et de PAR à la surface de l'électrode sont égales, suivant l'équation de Nernst, $E = E_1 / 2$. Cela correspond au potentiel à mi-chemin entre les deux pics observés (C et F). Les deux pics sont séparés en raison de la diffusion de l'analyte vers et depuis l'électrode [35].

Des pics supplémentaires sont apparus sur le voltamogramme cyclique (voir la figure), alors que normalement l'électrolyte support PB est chimiquement et électrochimiquement inerte dans

les conditions de l'expérience. Ainsi que le solvant (l'eau distillée) est stable vis-à-vis de l'oxydation et de la réduction dans la plage de potentiel de l'expérience.

L'apparition de ces pics supplémentaires peut être expliquée par :

- ✓ La présence d'impuretés dans le solvant ; effectivement la surface devient très réactive du carbone vitreux après traitement ; elles peuvent préférentiellement s'adsorber sur la surface entraînant des modifications des voltammogrammes
- ✓ Des espèces qui peuvent s'adsorber sur la surface de l'électrode lors la procédure de polissage.
- ✓ La présence d'oxygène dissous dans la solution électrolytique, qui peut être réduit puis oxydé dans la plage de potentiel considérée [32].

Effet de la vitesse de balayage

La vitesse de balayage de l'expérience contrôle la vitesse à laquelle le potentiel appliqué est balayé.

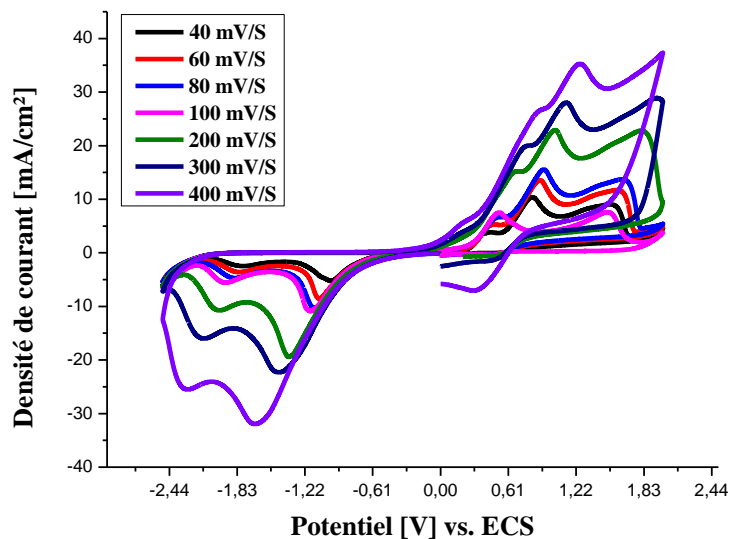


Figure 21: Voltammogrammes cycliques du système PAR-PB/GC à différents taux de balayage.

Selon les voltammogrammes cycliques enregistrés à une concentration fixe de l'PAR de 5.10^{-3} M et en faisant varier les vitesses de balayage, des vitesses plus grandes entraînent une diminution de la taille de la couche de diffusion; en conséquence, des courants plus élevés sont observés.

- **Étude de la diffusion de l'analyte**

L'équation de Randles-Sevcik décrite dans la partie bibliographique peut indiquer si un analyte diffuse librement en solution.

Pour les processus de transfert d'électrons électrochimiquement irréversibles, l'équation de Randles-Sevcik décrit la dépendance des courants des pics anodique et cathodique par rapport aux taux de balayage qui devraient être linéaires :

$$I_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} \nu A \Gamma^* \dots \dots \dots \text{(Éq 4)}$$

Où Γ^* est le recouvrement de surface des espèces adsorbées en mol / cm².

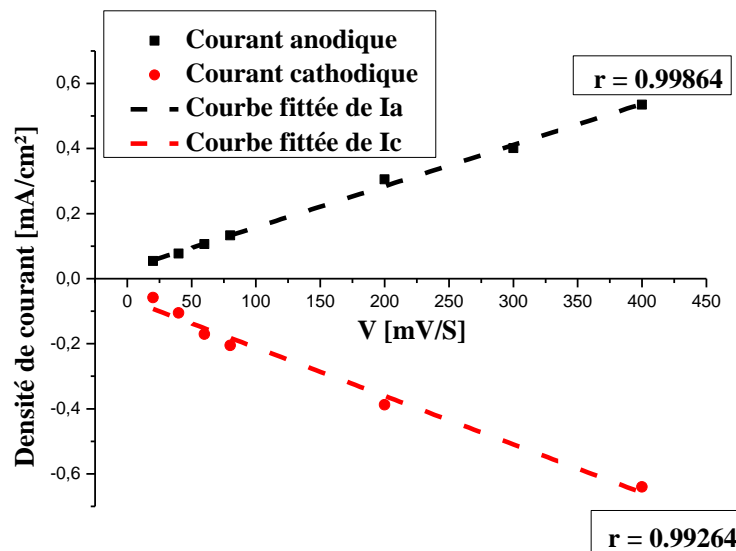


Figure 22: Courbes I_{pa} et I_{pc} en fonction de la vitesse de balayage.

On peut constater selon les tracés des I_{pa} et I_{pc} en fonction des taux de balayage que l'espèce à analyser ne diffuse pas librement dans la solution mais plutôt est adsorbée sur l'électrode en carbone vitreux.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce projet est d'adapter les techniques électrochimiques telle que la voltampérométrie à balayage cyclique de potentiel, dans la détection du paracétamol dans toutes ses formes, en environnement réels où ce médicament est utilisé et/ou en contact ; tels que les eaux usées, les urines humaines ainsi que le contrôle et l'entretien des produits pharmaceutiques. Pour ce faire, plusieurs électrodes en carbone sont testées pour détecter, quantifier la molécule paracétamol communément appelée PAR.

Dans un premier temps, nous avons testé l'électroactivité de trois électrodes dans le paracétamol pur : à savoir un crayon de maçon, une tige de graphite, et une électrode en carbone vitreux vis-à-vis de la molécule PAR comme analyte étudiée. Seule l'électrode en carbone vitreux a révélé une activité électrochimique, deux pics anodique ($I_a = 0.751 \text{ mA/cm}^2$) et cathodique ($I_c = -10.853 \text{ mA/cm}^2$) sont apparus sur le voltammogramme cyclique témoignant de la réponse du système rédox étudié.

Le problème majeur était la non reproductibilité des résultats issus de l'électroanalyse du paracétamol pur par voltampérométrie cyclique. Ce problème est attribué à l'instabilité de la surface de l'électrode en carbone vitreux. La littérature offre plusieurs procédés d'activation dans le but d'augmenter les performances du carbone vitreux ; soit par polissage mécanique, traitement thermique ou les méthodes électrochimiques ; suivant des travaux récents, nous avons opté pour un procédé d'activation électrochimique de l'électrode en carbone vitreux. Les résultats obtenus après activation sont forts satisfaisant ; les voltammogrammes ampérométrique présentent une bonne reproductibilité, et une meilleure sensibilité est atteinte.

Dans un second temps, l'électrode en carbone vitreux activée est utilisée comme électrode de travail dans une solution électrolytique contenant de PAR comme analyte (0.05 M). Le voltammogramme (i-E) enregistré à une vitesse de 100 mV/s dans une plage de potentiel de [-2.5 V ; 2 V/ECS] a montré que notre système est cinétiquement lent, cependant une polarisation très cathodique est nécessaires pour observer la réduction, donnant lieu à des ΔE_p plus importants ($\Delta E_p = 662 \text{ mV}$) ; ce qui signifie que le système est électrochimiquement irréversible, cela est due à l'adsorption de certaines espèces sur la surface du carbone vitreux .

L'effet de la vitesse de balayage cyclique sur le système électrochimique a été étudié ; les résultats montrent que l'augmentation de la vitesse de balayage entraîne un accroissement des

densités de courants anodique et cathodique suivant la relation de RandlesSevcik ; conséquence de la diminution de la couche de diffusion .

Ce travail nous a permis d'élaborer un protocole d'activation de l'électrode en carbone vitreux afin de déterminer des traces de paracétamol par voie électrochimique.

Enfin ce projet offre plusieurs perspectives, une opportunité de caractérisation qualitative et quantitative, même dans des conditions physiologiquement pertinentes, l'activation du carbone vitreux améliore considérablement sa sensibilité, et une bonne stabilité associées à une préparation très facile d'électrode en carbone vitreux, pour la conception d'un capteur électrochimique simple pour la détection quantitative du paracétamol. Ce travail établit et illustre, en principe, une approche simple et nouvelle pour le développement d'une nouvelle famille de capteursvoltampérométriques basés sur l'électrode de carbone vitreux et même leur donner une spécificité par modification. Ce travail peut être complété par l'utilisation de la voltampérométrie à ondes carrées qui offre une alternative à la voltampérométrie à balayage cyclique ; car elle est simple, rapide et améliore considérablement sa sensibilité.

Bibliographie

Bibliographie

1. Lourenção, B. C., Medeiros, R. A., Rocha-Filho, R. C., Mazo, L. H., & Fatibello-Filho, O. (2009). Simultaneous voltammetric determination of paracetamol and caffeine in pharmaceutical formulations using a boron-doped diamond electrode. *Talanta*, 78(3), 748-752.
2. Bosch, M. E., Sánchez, A. R., Rojas, F. S., & Ojeda, C. B. (2006). Determination of paracetamol: Historical evolution. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 42(3), 291-321.
3. Gupta, V. K., Prasad, R., Kumar, P., & Mangla, R. (2000). New nickel (II) selective potentiometric sensor based on 5, 7, 12, 14-tetramethyldibenzotetraazaannulene in a poly (vinylchloride) matrix. *Analytica Chimica Acta*, 420(1), 19-27.
4. Engin, C., Yilmaz, S., Saglikoglu, G., Yagmur, S., & Sadikoglu, M. (2015). Electroanalytical investigation of paracetamol on glassy carbon electrode by voltammetry. *Int J Electrochem Sci*, 10, 1916-1925.
5. Bouabi, Y. E., Farahi, A., Labjar, N., El Hajjaji, S., Bakasse, M., & El Mhammedi, M. A. (2016). Square wave voltammetric determination of paracetamol at chitosan modified carbon paste electrode: application in natural water samples, commercial tablets and human urines. *Materials Science and Engineering: C*, 58, 70-77.
6. Zoski, C. G. (Ed.). (2006). *Handbook of electrochemistry*. Elsevier.
7. Langhus, D. L. (2001). *Analytical Electrochemistry*, (Wang, Joseph).
8. Zawodzinski, T., Minter, S., & Brisard, G. (2006). Physical and analytical electrochemistry: The fundamental core of electrochemistry. *Interface-Electrochemical Society*, 15(1), 62-65.
9. GABRIELLI, C., & TAKENOUTI, H. (2010). Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion-Techniques stationnaires.
10. Kouetcha, D., Ramézani, H., & Cohaut, N. (2015, May). Etude structurale et détermination de la fonction de corrélation de paire du graphène et du graphite. In *Colloque Francophone du Carbone GFEC-2015*. Karellis, Savoie, France, May.
11. Van der Linden, W. E., & Dieker, J. W. (1980). Glassy carbon as electrode material in electro-analytical chemistry. *Analytica Chimica Acta*, 119(1), 1-24
12. Zittel, H. E., & Miller, F. J. (1965). A Glassy-Carbon Electrode for Voltammetry. *Analytical Chemistry*, 37(2), 200-203

13. Rusling, J. F., & Kamau, G. N. (1985). Electrocatalytic reactions in organized assemblies Part II. Electrocatalytic reduction of allylchloride by tris (2, 2'-bipyridyl) cobalt (II) in micelles of dodecylsulfate. *Journal of electroanalytical chemistry interfacialelectrochemistry*, 187(2), 355-359
14. Kamau, G. N., Leipert, T., Shukla, S. S., & Rusling, J. F. (1987). Electrochemistry of bipyridyl derivatives of cobalt in solutions of anionic and cationic micelles. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacialelectrochemistry*, 233(1-2), 173-187
15. Thornton, D. C., Corby, K. T., Spindel, V. A., Jordan, J., Robbat, A., Rutstrom, D. J., ...& Ritzler, G. (1985). Pretreatment and validation procedure for glassy carbon voltammetric indicator electrodes. *Analytical Chemistry*, 57(1), 150-155
16. Hu, I. F. (1986). *Activation and deactivation of glassy carbon electrodes* (Doctoral dissertation, The Ohio State University)
17. Yamada, S., & Sato, H. (1962). Some physical properties of glassy carbon. *Nature*, 193(4812), 261-262
18. Bokros, J. C. (1977). Carbon biomedical devices. *Carbon*, 15(6), 353-371
19. Rusling, J. F. (1983). Computerized method for mechanistic classification of one-electron potentiostatic current-potential curves. *Analytical Chemistry*, 55(11), 1713-1718
20. Kamau, G. N. (1988). Surface preparation of glassy carbon electrodes. *Analytica chimica acta*, 207, 1-16
21. Cabaniss, G. E., Diamantis, A. A., Murphy Jr, W. R., Linton, R. W., & Meyer, T. J. (1985). Electrocatalysis of proton-coupled electron-transfer reactions at glassy carbon electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 107(7), 1845-1853
22. Kamau, G. N., Willis, W. S., & Rusling, J. F. (1985). Electrochemical and electron spectroscopic studies of highly polished glassy carbon electrodes. *Analytical chemistry*, 57(2), 545-551
23. Engstrom, R. C. (1982). Electrochemical pretreatment of glassy carbon electrodes. *Analytical Chemistry*, 54(13), 2310-2314
24. Wightman, R. M., Deakin, M. R., Kovach, P. M., Kuhr, W. G., & Stutts, K. J. (1984). Methods to improve electrochemical reversibility at carbon electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 131(7), 1578
25. Galus, Z., & Adams, R. N. (1963). THE INVESTIGATION OF THE KINETICS OF MODERATELY RAPID ELECTRODE REACTIONS USING ROTATING DISK ELECTRODES I. *The Journal of Physical Chemistry*, 67(4), 866-871

26. Meyer, T. J., & Taube, H. (1968). Electron-transfer reactions of ruthenium amines. *Inorganic Chemistry*, 7(11), 2369-2379
27. Engstrom, R. C., & Strasser, V. A. (1984). Characterization electrochemically pretreated glassy carbon electrodes. *Analytical Chemistry*, 56(2), 136-141
28. Stutts, K. J., Kovach, P. M., Kuhr, W. G., & Wightman, R. M. (1983). Enhanced electrochemical reversibility at heat-treated glassy carbon electrodes. *Analytical Chemistry*, 55(9), 1632-1634
29. Nagaoka, T., Uchida, Y., & Ogura, K. (1989). Uptake of alkali and alkaline earth metal ions into electrochemically pretreated glassy carbon fibres by flow-through electrolysis. *Analytica Chimica Acta*, 220, 269-274
30. Deakin, M. R., Stutts, K. J., & Wightman, R. M. (1985). The effect of pH on some outer-sphere electrode reactions at carbon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 182(1), 113-122
31. Kamau, G. N. (1988). Surface preparation of glassy carbon electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 207, 1-16
32. Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197-206
33. Le Garrec, S., Burnat, P., & Gentes, P. (1994). Le paracétamol. *Lyon pharmaceutique*, 45(4), 227-242
34. Sundberg, K. M., Atanasoska, L., Atanasoski, R., & Smyrl, W. H. (1987). Oxygen reduction of glassy carbon in 0.1 M HCl: RDE and XPS study. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 220(1), 161-168.
35. Chiavazza, E., Berto, S., Giacomino, A., Malandrino, M., Barolo, C., Prenesti, E., ... & Abollino, O. (2016). Electrocatalysis in the oxidation of acetaminophen with an electrochemically activated glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, 192, 139-147.

RÉSUMÉ

L'objectif principal de cette étude est la détection de la molécule paracétamol par des techniques électrochimiques en utilisant des électrodes à base de carbone. Les électrodes utilisées sont : le carbone vitreux, crayon de maçon et une tige de graphite. La voltampérométrie à balayage cyclique de potentiel est adaptée pour déterminer la réponse de ces électrodes dans un milieu tamponné contenant du paracétamol. Les résultats obtenus révèlent que l'électrode en carbone vitreux offre la meilleure sensibilité. Cependant les performances de cette électrode dépendent de son mode d'activation. Deux protocoles d'activation sont testés ; par voie électrochimiques et par polissage mécanique. L'activation électrochimique a nettement augmenté les valeurs des courants ; deux pics anodique ($I_a = 0.751 \text{ mA/cm}^2$) et cathodique ($I_c = -10.853 \text{ mA/cm}^2$) sont apparus et par conséquent une meilleure détection du paracétamol même à des très faibles concentrations de l'ordre de 10^{-6} M .

Mots clés : Électrochimie, Voltammétrie cyclique, Électrode, Carbone vitreux, Graphite, Paracétamol.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو الكشف عن جزيء الاسيتيل شبه أمينوفينول (الباراسيتامول) بواسطة تقنيات كهروكيميائية باستخدام الاكترودات المصنوعة من الكربون. الاكترودات المستخدمة هي: الكربون الزجاجي وقلم رصاص (قلم البناء) وقضيب الجرافيت. سمح لنا استخدام تقنية الفولتامترية الحلقية لتحديد استجابة هذه الاكترودات الكهربائية في وسط منتظم يحتوي على الباراسيتامول. أظهرت النتائج أن قطب الكربون الزجاجي يوفر أفضل حساسية. ومع ذلك، يعتمد أداء هذا الاكترود على وضع التنشيط الخاص به. تم اختبار بروتوكولين للتنشيط؛ التنشيط الكهروكيميائي والتنشيط الميكانيكي. حسّن التنشيط الكهروكيميائي بشكل ملحوظ من قيم التيار الكهربائي بظهور قمتين للتيار: انودي $I_a = 0.751 \text{ mA/cm}^2$ و كاثودي ($I_c = -10.853 \text{ mA/cm}^2$) وبالتالي كشف أفضل للباراسيتامول حتى عند تراكيز ضئيلة جداً من رتبة الميكرومولاري.

كلمات مفتاحية: الكهروكيمياء، الفولتامترية الحلقية، الكترود، الكربون الزجاجي، الجرافيت، الباراسيتامول.

ABSTRACT

The main objective of this study is the detection of the Acetyl-para-Amin Phenol (paracetamol) molecule by electrochemical techniques using carbon-based electrodes. The electrodes used are glassy carbon, mason's pencil and a graphite rod. The cyclic scanning voltammetry is suited to determine the response of these electrodes in a buffered environment containing paracetamol. The results indicate that the glassy carbon electrode offers the best sensitivity. However, the performance of this electrode depends on its activation procedure. Two activation protocols were tested; Electrochemical and mechanical activation. The electrochemical activation markedly increased the values of the currents; two peaks anodic ($I_a = 0.751 \text{ mA/cm}^2$) and cathodic ($I_c = -10.853 \text{ mA/cm}^2$) are show. Consequently provides a better detection of paracetamol even at very low concentrations (10^{-6} M).

Keywords: Electrochemistry, Cyclic voltammetry, Electrode, Glassy carbon, Graphite, Paracetamol