

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 عمار تليجي بالأغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOuat

كلية العلوم

FACULTE DES SCIENCES

قسم علوم المادة

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Inorganique

Par : Boudellaa Isra

Thème

---

**Élaboration d'un capteur électrochimique à base de polymère conducteur**

---

*Soutenue publiquement devant le jury composé de :*

Mr. Sebiane Sofiane	MAA	Président
Mme. Hamdi Fatima Zohra	MCB	Examinatrice
Mr. Doulache Merzak	Professeur	Encadreur
Mr. Saidat Boubaker	Professeur	Co-Encadreur

Année Universitaire : 2023/2024

## Remerciements

Ce travail de mémoire a été réalisé au sein de Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux (LPCM) – Faculté des Sciences- Université d’Amar Telidji -Laghouat.

Mes vifs remerciements vont au Professeur **Taouti Mohamed**, directeur du Laboratoire " LPCM" pour m’avoir accueilli au sein de laboratoire « LPCM ».

J’adresse mes vifs remerciements à mon encadreur le Professeur **Doulache Merzak** et mon co-encadreur le Professeur **Saidat Boubaker**, qui m’ont accueillie au sein du Laboratoire « LPCM ». Je les remercie tout particulièrement pour leur intérêt, leur conseils et pour leur aides durant ce mémoire.

Toute ma gratitude va également aux membres du jury qui ont accepté d’évaluer ce travail, Je remercie sincèrement Monsieur **Sebiane Sofiane**, Maître de conférences « B » à l’UATL de m’avoir fait l’honneur de présider le jury et de juger mon travail, ainsi qu’à Madame **Hamdi Fatima Zohra**, Maître assistant « A » à l’UATL, d’avoir accepté d’examiner ce travail.

Je tiens à témoigner mon extrême gratitude à **Dr. Keciba Amina**, pour ses précieux conseils, son aide, ses orientations et ses encouragements durant toute la période du travail de recherche et d'expérimentation.

Je voudrais également adresser mes remerciements à tous les enseignants du département des Sciences de la Matière pour les connaissances acquises, et les conseils prodigués au cours de ces années.

## Sommaire

Liste des abréviations.....	I, II
Liste des figures.....	III, IV
Liste des tableaux.....	V
Introduction générale.....	1,2

### Partie I : Étude bibliographique

I .1. Définition et principe de fonctionnement des capteurs électrochimiques.....	3
I .2. Type de capteurs électrochimiques .....	3
I .2.1. Capteurs potentiométriques .....	4
I .2.2. Capteurs ampérométriques .....	5
I .2.3. Capteurs conductimétriques .....	5
I.3. Validation d'une méthode analytique .....	5
I.3.1. Limite de détection et de quantification .....	6
A) Limite de détection .....	6
B) Limite de quantification .....	6
I.3.2. Fidélité (précision) .....	6
A) Répétabilité .....	6
B) Reproductibilité .....	7
I.3.3. Sensibilité .....	7
I.3.4. Linéarité .....	7
I .4. Description des techniques électrochimiques utilisées .....	7
I .4.1. La Voltamétrie cyclique (CV) .....	7
I .4.2. Voltamétrie à ondes carrées .....	8
I .4.3. La chronoampérométrie.....	9
I.5. Propriétés des polymères conducteurs.....	10
I.6. Applications des polymères conducteurs.....	12
I .7. Synthèse des polymères conducteurs .....	12
I .7.1. Les méthodes de synthèse .....	12
I.7.2. Synthèse par voie électrochimique .....	13
I .7. 3.Électropolymérisation d'un monomère conjugué .....	14
(a)Le mode potentiodynamique .....	14

(b)Le mode potentiostatique.....	15
(c)Le mode intentiostatique (ou galvanostatique) .....	15
I .8. Glycine .....	15
I .8.1. Introduction .....	15
I .8.2. Synthèse .....	16
I .9. Amlodipine .....	18

## **Partie II : Méthodologie expérimentale, résultats et discussions**

II.1. Produits chimiques et appareillages utilisés.....	19
II.1.1. Produits chimiques .....	19
II.1.2. Appareillage et montage électrochimique.....	19
II.1.2.1. Cellule électrochimique .....	19
II.1.2.2. Les électrodes.....	19
a) Electrode de référence (ER).....	19
b) Electrode auxiliaire (EA).....	20
c) Electrode de travail (ET) .....	20
II.2. Préparation de principe actif.....	21
II.3. Préparation de l'état de surface de l'électrode GCE.....	21
II.4. Préparation de l'électrode modifiée Poly (Gly)/GCE .....	21
II.5. Résultats et discussion.....	23
II.5.1. Activité électrocatalytique de Poly(Gly)/GCE vis-à-vis de l'oxydation de l'AML.....	23
II.5.2. Optimisation des paramètres du dépôt Poly(Gly).....	25
II.5.2.1. Optimisation de la réponse de capteur en fonction du temps d'électropolymérisation..	25
II.5.2.2. Optimisation de la réponse de capteur en fonction de la concentration de Gly.....	26
II.5.3. Effet du pH.....	27
II.5.4. Effet de la vitesse de balayage du potentiel (v).....	28
II.5.5. Performance analytique de Poly(Gly)/GCE vis-à-vis de l'AML.....	31
Conclusion générale.....	33

## Liste des abréviations

### A

AML Amlodipine

### B

BBC Bloqueurs de canaux calciques

### C

CCB Bloqueurs de canaux calciques

CE Electrode auxiliaire

CR Radicaux cations

CV Voltamétrie cyclique

(CV %) Coefficient de variation (en%)

### D

1,4-DHP 1,4-Dihydropyridine

$\Delta E_p$  Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$

### E

ECM Electrode Chimiquement Modifiée

ENH Électrode normale à Hydrogène

$E_p$  Potentiel de pic

$E_{pa}$  Potentiels de pic anodique

$E_{pc}$  Potentiel de pic cathodique

$E_{pa}/2$  Potentiels à mi-hauteur des pics anodiques

$E_{pc}/2$  Potentiels à mi-hauteur des pics cathodiques

ER Electrode de référence.

ET Electrode de travail

### G

GCE Electrode de carbone vitreux (en anglais : Glassy Carbon)

Gly Glycine

## **H**

HTA      Hypertension artérielle

## **I**

$I_p$       Intensité de pic

$I_{pa}, I_{pc}$       Courants de pic anodique et cathodique

## **L**

LOD      Limite de détection

LOQ      Limite de quantification

## **P**

(PA)      poly-acétylène

(PANI)      Poly-aniline

PC      Polymère Conducteur

Poly (Gly)      Poly-glycine

(PPy)      poly-pyrrole

## **S**

SWV      Voltamétrie à ondes carrées (en anglais : square wave voltammetry)

## Liste des figures

<b>Figure I .1.</b> Principe de fonctionnement des capteurs chimiques illustrés .....	3
<b>Figure I .2.</b> Schéma de principe de la mesure potentiométrique .....	4
<b>Figure I .3.</b> Schéma de principe de la transduction ampérométrique.....	5
<b>Figure I .4. (A) :</b> Variation du potentiel au cours Du temps Lors d'un Voltamétrie cyclique. (B) Allure générale de la courbe voltampérométrie et ses grandeurs caractéristiques.....	8
<b>Figure.I.5. (A)</b> Variation du potentiel au cours Du temps Lors d'un voltamètre a vague carré. (B) Réponse en courant potentiel lors d'un voltamètre a vague carré.....	9
<b>Figure I.6. (A)</b> Signal appliqué pendant la Chronoampérométrie (B) Chronoampérogramme (la réponse courant en fonction du temp de forme de vague).....	9
<b>Figure I .7.</b> Structure du polyacétylène.....	10
<b>Figure I .8.</b> Représentations des formes neutre, polaronique et bipolaronique du polyacétylène avec les structures de bandes associées.....	11
<b>Figure I.9.</b> Conductivité (en S/cm) des PCs dans leurs états neutres ou dopés par rapport à celles de quelques matériaux isolants, semi-conducteurs ou conducteurs.....	11
<b>Figure I.10.</b> Illustration schématique des applications des polymères conducteurs .....	12
<b>Figure I.11.</b> Illustration schématique des différentes méthodes de synthèses des polymères conducteurs .....	12
<b>Figure I.12.</b> Principales classes de polymères conducteurs.....	13
<b>Figure I .13.</b> Électropolymérisation d'un monomère conjugué .....	14
<b>Figure I .14.</b> Le mode potentiodynamique.....	15
<b>Figure I .15.</b> Le mode potentiostatique.....	15
<b>Figure I .16.</b> Le mode intentiostatique (ou galvanostatique).....	15
<b>Figure II .17.</b> Structure et modèle 3D de Glycine.....	16
<b>Figure I .18.</b> Illustration schématique de la méthode Miller-Urey.....	18

<b>Figure I .19.</b> Structure et modèle 3D de l'amlodipine .....	18
<b>Figure II.1.</b> ER(ECS) .....	20
<b>Figure II.2.</b> Electrode auxiliaire en platine .....	20
<b>Figure II.3.</b> ET (GCE) .....	20
<b>Figure II.4.</b> Voltammogrammes cycliques de GCE dans 0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	21
<b>Figure II.5.</b> Chronoampérométrie de GCE dans 0.04M glycine(40s).....	22
<b>Figure II.6.</b> Mécanisme de l'électropolymérisation de Glycine sur l'électrode de GCE.....	23
<b>Figure II.7.</b> Voltampérogrammes à vague carrée des électrodes GCE et Poly(Gly)/GCE dans une solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1 M ; pH 1,0) en présence de 0,1 mM d'AML .....	24
<b>Figure II.8.</b> Voltammogrammes cycliques avec l'électrode Poly(Gly)/GCE dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1 M, pH 1,0) en absence et en présence de 0,1 mM d'AML à une vitesse de balayage 50 mV s <sup>-1</sup> .....	25
<b>Figure II.9.</b> (A) Voltampérogrammes à vague carrée dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1M) en présence d'AML (0,1 mM) sur l'électrode modifiée Poly(Gly)/GCE préparée à différents temps de déposition (10- 60s), (B) Variation de I <sub>p</sub> en fonction de t <sub>d</sub> . .....	26
<b>Figure II.10.</b> (A) Voltammogrammes à vague carrée en présence de 0,1 mM d'AML dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1 M ; pH 1,0) enregistrés sur différentes électrodes Poly(Gly)/GCE élaborées à différentes concentrations de Gly, (B) Effet de la concentration de Gly sur la détection de 0,1 mM d'AML.....	27
<b>Figure II.11.</b> (A) Voltammogrammes à vague carrée de 0.1 mM AML sur l'électrode Poly(Gly)/GCE dans différentes pH. (B) Variation de la réponse voltammétrique en fonction de pH en présence de 0.1mM AML sur l'électrode Poly(Gly)/GCE.....	28
<b>Figure II.12.</b> Voltammogrammes cycliques de Poly(Gly)/GCE en présence de 0,5mM d'AML à différentes vitesses de balayage (5 - 300 mVs <sup>-1</sup> ) dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1M).....	28
<b>Figure II.13.</b> (B) Variation de I <sub>p</sub> en fonction de la vitesse de balayage v (C) Variation de I <sub>p</sub> en fonction de la racine carrée v <sup>0.5</sup> .....	29
<b>Figure II.14.</b> Variation de E <sub>p</sub> en fonction du logarithme de la vitesse de balayage.....	30
<b>Figure II.15.</b> Mécanisme de l'oxydation de l'AML en milieu acide sur l'électrode modifiée.....	30
<b>Figure II.16.</b> (A) Voltammogrammes à vague carrée obtenus sur l'électrode modifiée Poly(Gly)/GCE dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1 M ; pH 1.0) contenant des concentrations d'AML variant de 1,0 à 500,0 µM, (B) Courbe d'étalonnage de la réponse du capteur (Poly(Gly)/GCE)...	31

## Liste des tableaux

<b>Tableau II.1.</b> Caractéristiques des produits utilisés dans la partie expérimentale.....	19
<b>Tableau II.2.</b> Comparaison des résultats obtenus par d'autres capteurs électrochimiques.....	32

## Introduction générale

L'électrochimie se présente notamment comme une méthode d'analyse intéressante qui relie des mesures électriques à des paramètres chimiques. L'exploitation analytique des lois de cinétique électrochimique a trouvé écho dans un grand nombre de domaines, comme l'environnement, l'agroalimentaire, l'industrie et l'analyse biomédicale [1]. En effet, les méthodes spectrométriques sont souvent coûteuses et nécessitent beaucoup de temps (prélèvement, transport et stockage des échantillons à analyser, coût du prétraitement et de l'équipement, personnel qualifié). Les méthodes électrochimiques présentent de nombreux avantages comparés aux méthodes spectrométriques, l'équipement étant moins coûteux et les mesures pouvant être réalisées directement et rapidement [2].

Le principe de base d'une mesure électrochimique repose sur le fait que certaines molécules ou ions peuvent échanger des électrons avec une électrode, ceci dans des conditions analytiques bien définies en particulier par le potentiel auquel cet échange a lieu [3].

Le développement d'électrodes modifiées et leurs applications en électroanalyse (les capteurs électrochimiques) est un enjeu important dans les recherches actuelles en électrochimie. Des composés organiques et inorganiques tels que des couples redox, des nanotubes de carbone, des oxydes métalliques et bimétalliques, des métaux nobles, ont été envisagés pour modifier les électrodes [4-9]. Des résultats prometteurs ont été notamment obtenus avec les polymères conducteurs [10, 11].

Les polymères conducteurs sont électroactifs et présentent des effets catalytiques vis-à-vis de certaines réactions redox. Ces films polymères ont été utilisés comme couches sensibles en utilisant directement leurs propriétés électrocatalytique.

Le polymère Poly-Glycine est doté de propriétés exceptionnelles qui sont : une facilité de synthèse électrochimique, une conductivité électrique élevée, une grande stabilité et une biocompatibilité. Les dépôts de films en Poly-Glycine sont électroactifs et présentent des effets catalytiques vis-à-vis de certaines réactions redox [12, 13].

Ce travail de mémoire est une contribution au développement de nouvelle électrode modifiée ayant de grandes performances analytiques par dépôt de couches minces de Poly-Glycine déposées sur un substrat de carbone vitreux. Son utilisation comme capteur électrochimique dédiés à la détection de substances d'intérêt pharmaceutique, telle que l'Amlodipine.

Ce mémoire s'articule en deux parties :

La première partie sera consacrée à une mise au point bibliographique sur les différents types de capteurs électrochimiques et leurs principes de fonctionnement. Nous présenterons également des généralités sur les polymères conducteurs électroactifs ayant des propriétés catalytiques et leurs applications. Dans cette partie, nous présenterons aussi les différentes techniques électrochimiques utilisées dans le cadre de ce travail.

Dans la deuxième Partie, l'interface modifiée sera d'abord appliquée à la détection de l'amlodipine (AML) afin de déterminer les performances analytiques du capteur (seuil de détection, domaine de linéarité, sensibilité etc...). Les résultats du capteur électrochimique seront comparés à ceux des principaux travaux rencontrés dans la bibliographie. Nous terminerons notre travail par une conclusion générale et nous présenterons quelques perspectives.

# **Partie I**

## **Étude bibliographique**

## Partie I : Étude bibliographique

### I.1. Définition et principe de fonctionnement

Un capteur chimique est un petit dispositif qui peut être utilisé pour mesurer directement l'analyte dans la matrice de l'échantillon. Idéalement, un tel dispositif est capable de répondre de manière continue et réversible et ne perturbe pas l'échantillon. En combinant les étapes de manipulation de l'échantillon et de mesure, les capteurs éliminent la nécessité de collecter et de préparer l'échantillon. Les capteurs chimiques sont constitués d'un élément de transduction recouvert d'une couche de reconnaissance chimique ou biologique. Cette couche interagit avec l'analyte cible et les changements chimiques résultant de cette interaction sont traduits par l'élément de transduction en signaux électriques [14].

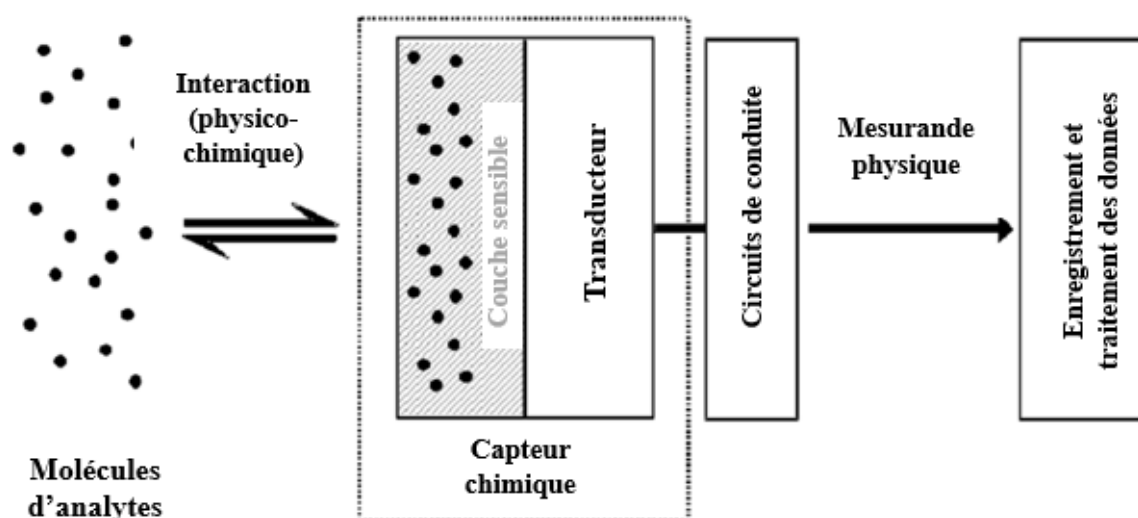


Figure I.1. Principe de fonctionnement des capteurs chimiques

Le développement de capteurs chimiques est actuellement l'un des domaines les plus actifs de la recherche analytique. Les capteurs électrochimiques représentent une sous-classe importante de capteurs chimiques dans lesquels une électrode est utilisée comme élément de transduction. Ces dispositifs occupent une place prépondérante parmi les capteurs actuellement disponibles, ont atteint le stade commercial et ont trouvé une vaste gamme d'applications importantes dans de nombreux domaines [14].

### I.2. Type de capteurs électrochimiques

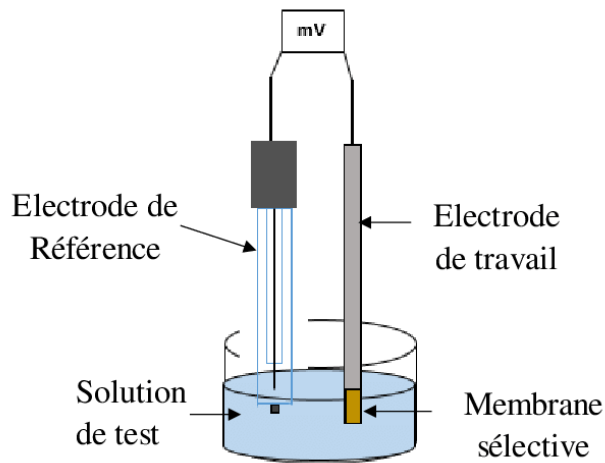
Il existe trois principaux types de capteurs électrochimiques qui sont classés selon leurs principes de fonctionnement.

### I .2.1. Capteurs potentiométriques

Les capteurs potentiométriques mesurent la différence de potentiel entre deux électrodes en l'absence de courant. Le potentiel mesuré peut ensuite être utilisé pour déterminer la quantité analytique d'intérêt, généralement la concentration d'un composant de la solution. Le signal d'un capteur potentiométrique général est basé sur l'équation de Nernst [15].

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad \text{Eq.I.1}$$

Où E est le potentiel (V), R est le coefficient de gaz (8,314 J/K), F est la constante de Faraday (96 500 C/mol), n est le nombre d'électrons et [Ox], [Red] est la concentration de l'oxydant et du réducteur respectivement, E° est le potentiel standard.

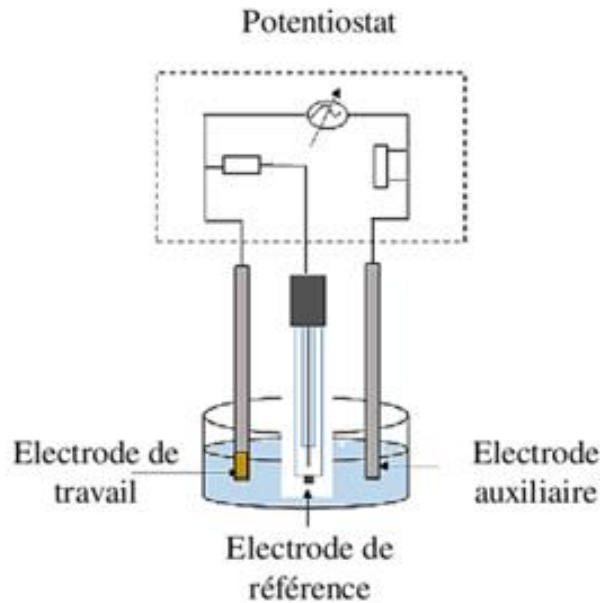


**Figure I .2.** Cellule de mesure potentiométrique

### I .2.2. Capteurs ampérométriques

Ces capteurs sont basés sur la mesure de l'intensité du courant issu d'une réaction d'oxydation ou de réduction des espèces électroactives sur la surface de l'électrode à un potentiel constant appliqué entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire.

L'intensité de courant mesuré dépend de la concentration des espèces oxydées ou réduites sur une électrode inductrice. À un potentiel constant, la réponse du courant peut être analysée en fonction du temps, et cette technique appelée chronoampérométrie [16].



**Figure I .3.** Schéma de principe de la transduction ampérométrique

### I .2. 3.Capteurs conductimétriques

La conductimétrie est une technique qui permet de mesurer la capacité d'une solution à conduire le courant entre deux électrodes[17].

Le principe d'un capteur conductimétrique est basé sur la mesure de la conductance électrique (G) d'un électrolyte, entre deux électrodes inattaquables de même nature et de même surface en leur appliquant une tension ou un courant alternatif, elle a pour expression :

$$G = \gamma \times \frac{S}{l} \quad \text{Eq.I.2}$$

Ou G est la conductance (S ou  $\Omega^{-1}$ ) ;  $\gamma$  est la conductivité spécifique de l'électrolyte ( $S \cdot Cm^{-1}$ ) , le rapport  $S/l$  est appelé la constante géométrique de la cellule (Cm).

### I.3.Validation d'une méthode analytique

La validation d'une méthode d'analyse est une procédure qui permet d'établir, par des études expérimentales, les critères de performance qui permettent de répondre aux exigences de l'usage auquel elle est destinée[18]. Rappelons que l'objectif principal d'une méthode analytique de dosage est de pouvoir quantifier le plus justement et le plus précisément possible chacune des quantités inconnues que l'analyste aura à évaluer. Tandis que l'objectif de la validation est de donner au laboratoire et aux autorités des garanties suffisantes que chacune des mesures qui seront réalisées en routine avec une méthode donnée seront proches de la vérité.

A ce stade, il est important de définir certains termes fréquemment rencontrés en validation :

### **I.3.1. Limite de détection et de quantification**

#### **A) Limite de détection**

La limite de détection (LOD) est la plus petite concentration ou quantité d'un paramètre ou d'un analyte, qui produit un signal détectable avec une fiabilité définie et statistiquement différent de celui produit par un blanc dans les mêmes conditions [18]. LOD est calculée selon :

$$LOD = \frac{3\sigma}{p} \quad \text{Eq.I.3}$$

Où  $\sigma$  est l'écart type résiduel de la droite d'étalonnage et  $p$  est la pente de la droite.

#### **B) Limite de quantification**

C'est la plus petite quantité d'une substance à examiner dans un échantillon pouvant être dosée dans les conditions expérimentales décrites avec un coefficient de variation du facteur de réponse acceptable [19]. La limite de quantification LOQ est calculée selon :

$$LOQ = \frac{10\sigma}{p} \quad \text{Eq.I.4}$$

### **I.3.2. Fidélité (précision)**

La fidélité exprime l'étroitesse de l'accord (degré de dispersion, coefficient de variation) entre une série de mesures provenant des multiples prises d'un échantillon homogène dans les conditions prescrites. Elle est généralement exprimée par le coefficient de variation (CV en%) qui est obtenu en effectuant le rapport entre l'écart type ( $\sigma$ ) des résultats d'essais et la moyenne ( $m$ ) des réponses observées [20].

$$CV (\%) = \frac{\sigma}{m} \times 100 \quad \text{Eq.I.5}$$

Les mesures quantitatives de la fidélité dépendent de façon critique des conditions stipulées. Peuvent être distinguées selon certaines conditions :

#### **A) Répétabilité**

Ce sont les conditions où les résultats d'essais indépendants sont obtenus par la même méthode sur des échantillons d'essais identiques dans le même laboratoire, par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps [20]. Il s'agit en fait de mesurer la variabilité des résultats d'une même série c'est à- dire la mesure de la variabilité intra-groupe.

#### **B) Reproductibilité**

Ce sont les conditions où les résultats d'essais indépendants sont obtenus par la même méthode sur les échantillons d'essais identiques dans différents laboratoires, avec différents opérateurs et utilisant des équipements différents. Il s'agit d'une étude inter-laboratoires [20].

### **I.3.3. Sensibilité**

La sensibilité d'une procédure d'analyse peut être définie comme étant le rapport de la variation de la réponse de la méthode d'analyse à la variation de la quantité d'analyte[20]. Une procédure est dite sensible si une faible variation de la concentration ou de la quantité d'analyte entraîne une variation significative de la réponse.

### **I.3.4. Linéarité**

L'intervalle de linéarité représente le domaine de concentration exploré lors de la validation des méthodes. Celui-ci doit prendre en considération tous les résultats futurs possibles. En effet, si lors de l'utilisation en routine de la méthode, les quantités inconnues que le laboratoire aura à doser se trouvent en dehors de l'intervalle de dosage, les résultats fournis ne pourront être considérés comme fiables. La linéarité d'une procédure analytique est sa capacité à l'intérieur d'un certain intervalle de dosage, d'obtenir des résultats directement proportionnels à la concentration en analyte dans l'échantillon[20].

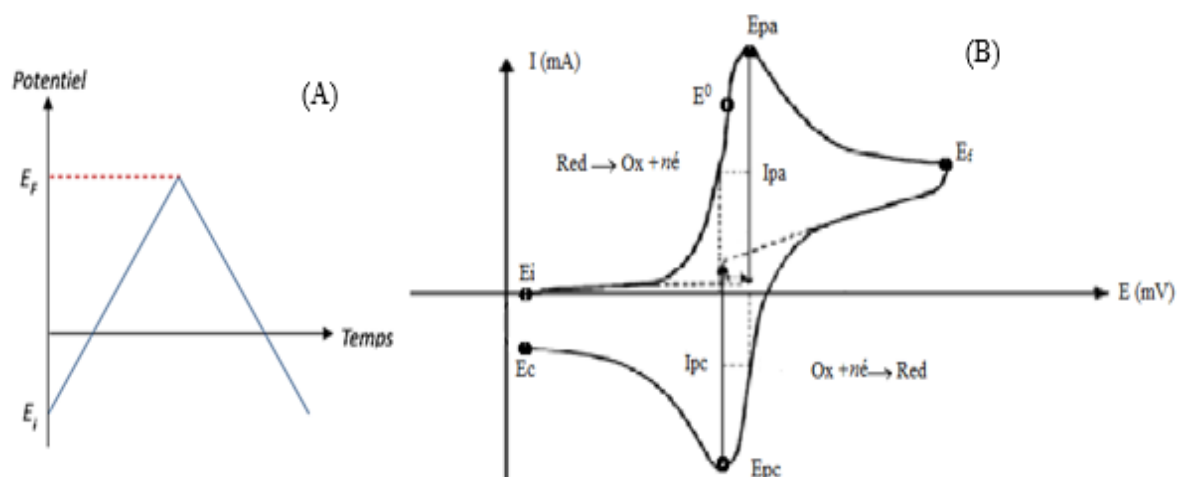
## **I.4. Description des techniques électrochimiques utilisées**

Les techniques de Voltamétrie se basent sur l'étude de la relation qui s'établit entre le potentiel d'électrode  $E$  et le courant  $i$  qui parcourt une cellule électrochimique lorsque ce potentiel est imposé. Le courant mesuré reflète le mécanisme et le taux des différentes réactions associées à un processus d'électrode, et permet une détermination qualitative ou quantitative des paramètres caractéristiques (thermodynamiques et cinétiques) associés lorsqu'un modèle théorique du processus est disponible[21].

### **I.4.1. La Voltamétrie cyclique (CV)**

En Voltamétrie Cyclique (CV), le potentiel imposé est une fonction linéaire du temps à taux constant (vitesse de balayage), et dans une même expérience, il est varié d'abord dans une direction (généralement vers les potentiels négatifs), et ensuite dans la direction inverse. Le balayage permet d'observer facilement le comportement du système à différents potentiels et ainsi d'identifier les différentes espèces électroactives. L'inversion de la direction de variation du potentiel permet d'observer à la fois le comportement électrochimique des réactifs et des produits, et donc la réversibilité des réactions. De plus, la vitesse de balayage offre un moyen direct de contrôle du régime cinétique des réactions (régime réversible, quasi-réversible, irréversible) et sa variation permet d'observer les réactions sous différents régimes et de diagnostiquer leur mécanisme. La technique de Voltamétrie cyclique est généralement applicable à tous types d'électrodes et

électrolytes[21].



**Figure I.4. (A) :** Variation du potentiel au cours du temps lors d'un voltamétrie cyclique.

**(B)** Allure générale de la courbe voltampérométrie et ses grandeurs caractéristiques.

**Avec :**

$I_{pa}, I_{pc}$  : Courants de pic anodique et cathodique

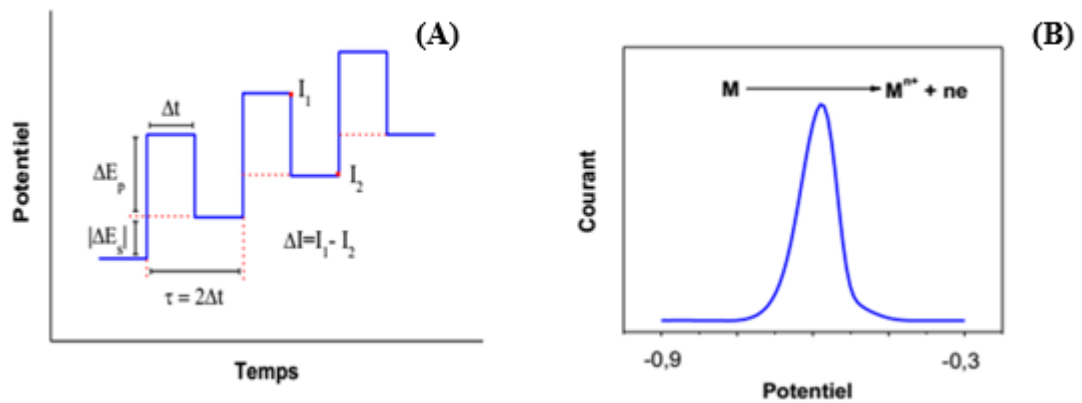
$E_{pa}, E_{pc}$  : Potentiels de pic anodique et cathodique

$E_{pa}/2, E_{pc}/2$  : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

$\Delta E_p$  : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$

#### I .4.2. Voltamétrie à vague carrées

La Voltamétrie à vague carrée (ou SWV pour l'anglais square Waves voltammetry) utilise des impulsions rectangulaires de potentiel d'amplitude constante et de durée égale à la moitié de la période de la « vague ». La hauteur de l'impulsion de la vague ou amplitude est notée  $A$ . La hauteur du pas de potentiel qui correspond à la différence de hauteur entre deux impulsions consécutives s'écrit  $\Delta E$ . Le courant est mesuré à la fin de l'impulsion ( $I_1$ ) et avant l'impulsion suivante ( $I_2$ )[22].

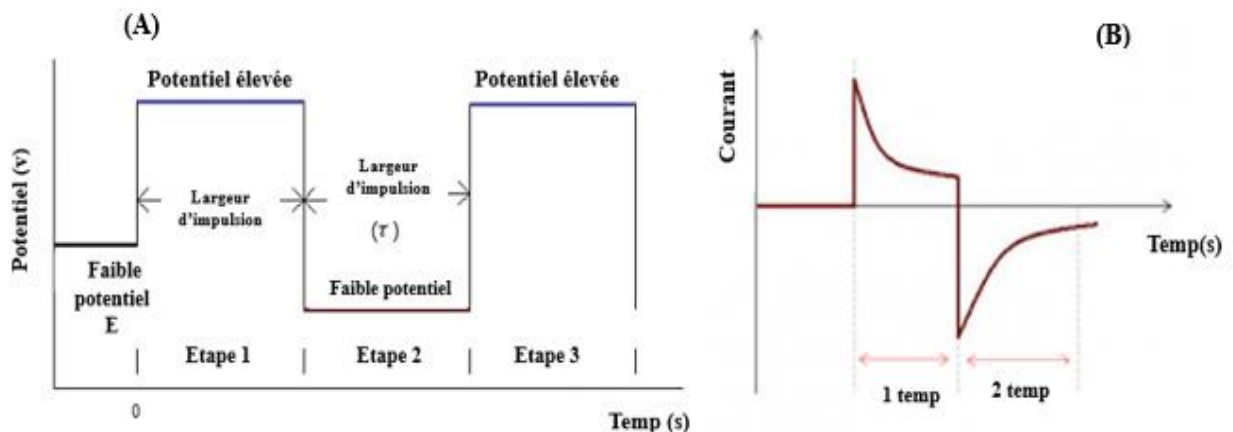


**Figure I.5.**(A) Variation du potentiel au cours du temps lors d'un voltamètre à vague carré.  
 (B) Réponse en courant potentiel lors d'un voltamètre à vague carré.

### I .4.3. La chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique électrochimique dans laquelle la tension de l'électrode de travail passe d'une valeur initiale à une valeur finale, et le courant résultant, qui se produit à cette électrode à partir de processus faradiques, est mesuré au cours du temps[23].

La chronoampérométrie est utilisée pour déterminer certains paramètres, tels que le coefficient de diffusion ou le processus de diffusion, la cinétique et les mécanismes de la réaction, la croissance et d'autres comportements des films formés à la surface des électrodes.

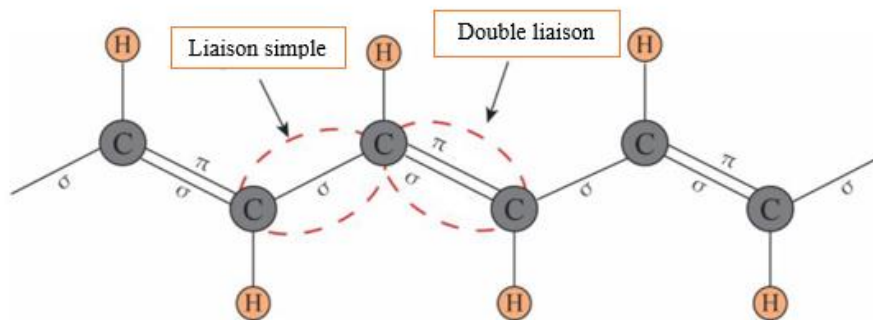


**Figure I.6.** (A) Signal appliqué pendant la Chronoampérométrie  
 (B) Chronoampérogramme (Réponse en courant temp lors d'une chronoampérométrie)

## I.5. Propriétés des polymères conducteurs

Les polymères utilisés dans les dispositifs de détection participent dans le mécanisme de détection. Une nouvelle classe de polymères intrinsèquement conducteurs (PC) ou polymères conjugués électroactifs présentent des propriétés électriques intéressantes, qui n'étaient observées que dans les systèmes inorganiques[24].

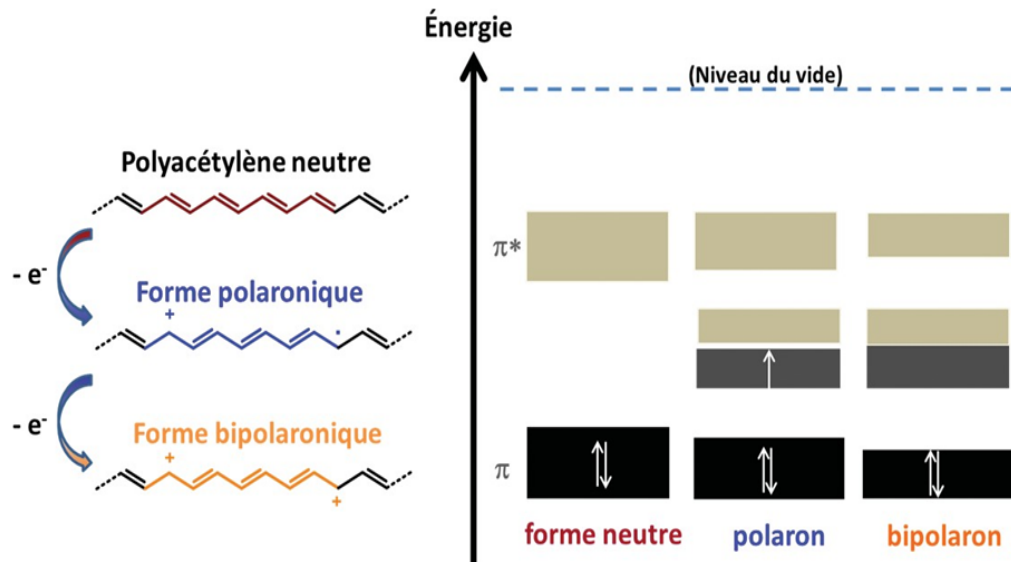
Un polymère conducteur intrinsèque ou polymère conducteur électronique (PCE) est un matériau associant le caractère macromoléculaire des polymères et le caractère de conduction électronique des métaux. À la base, un polymère conducteur intrinsèque est une macromolécule  $\pi$ -conjuguée contrairement aux macromolécules usuelles. Bien que la nature conductrice des polymères  $\pi$ -conjugués tels la polyaniline (PANI) et le polypyrrole (PPy) ait été mise en évidence par une équipe française [25], les recherches se sont développées à partir des travaux de Shirakawa, MacDiarmid et Heeger sur le polyacétylène (PA) rendu conducteur après exposition à la vapeur d'iode [26]. Le polymère  $\pi$ -conjugué le plus simple est le polyacétylène (**figure II.7**) qui, idéalement, est constitué d'une alternance régulière de simples et de doubles liaisons. La conjugaison entraîne la fusion des niveaux énergétiques, conduisant à une structure de bandes similaire à celle des semi-conducteurs inorganiques. Cette structure de bandes explique le comportement singulier des PC. Semi-conducteurs à l'état neutre, ils deviennent conducteurs électroniques en présence d'un oxydant ; on dit alors qu'ils sont dopés positivement (p)[27].



**Figure I .7.** Structure du polyacétylène

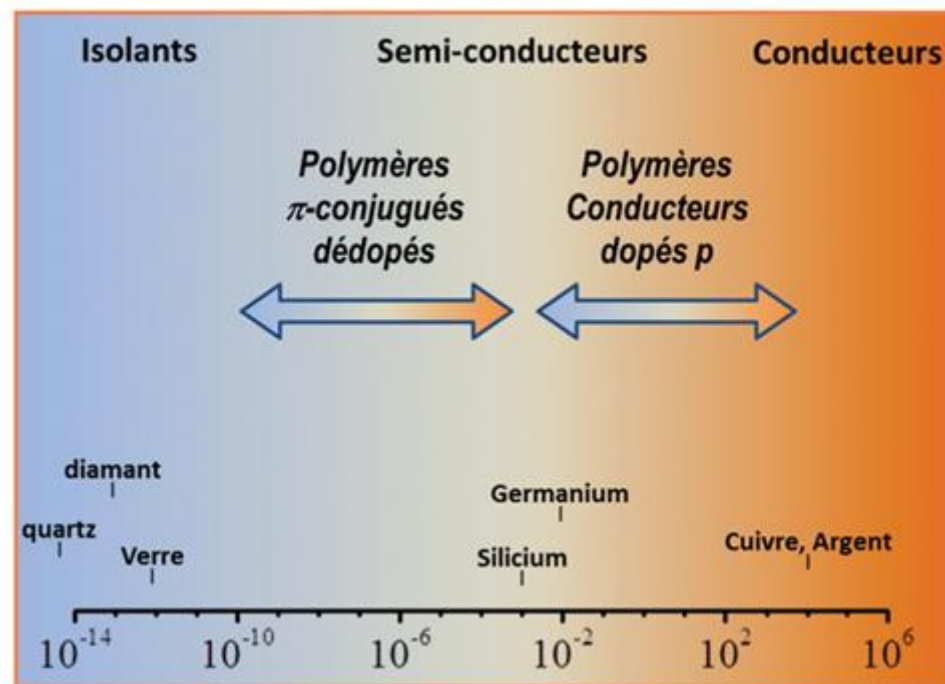
Sur la figure I .8, on note que lors de l'oxydation du polyacétylène, la perte d'un électron conduit à la formation d'un polaron (cation radical), alors que la perte d'un second électron conduit à celle d'un bipolaron (dication). L'aptitude à passer d'un état neutre à un état oxydé (dopage) et inversement (dédopage) est la signature de cette famille de polymères.

Il en est de même quand il passe de l'état neutre à l'état réduit après traitement du polymère neutre par un réducteur (dopage n)[27].



**Figure I.8.** Représentations des formes neutre, polaronique et bipolaronique du polyacétyle avec les structures de bandes associées.

La figure **I.9.** Représente une échelle de conductivité permettant de comparer la conductivité des PCs selon leur état d'oxydation à celles de quelques matériaux inorganiques.



**Figure I.9.** Conductivité (en S/cm) des PCs dans leurs états neutres ou dopés par rapport à celles de quelques matériaux isolants, semi-conducteurs ou conducteurs.

Les PCs offrent les avantages de la diversité chimique, de la faible densité, de la flexibilité, de la résistance à la corrosion, la forme et la morphologie faciles à contrôler, et une conductivité réglable par rapport à leurs homologues inorganiques existants[28].

## I.6. Applications des polymères conducteurs

Les PCs sont largement utilisés dans les supercondensateurs, les batteries, la catalyse, les cellules solaires, les applications biomédicales [29].

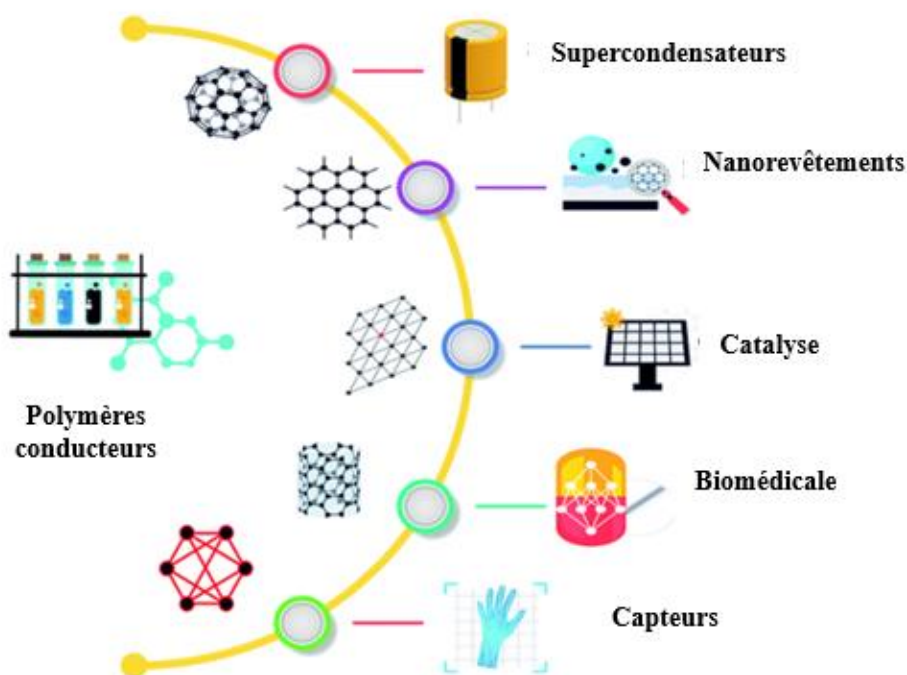


Figure I.10. Illustration schématique des applications des polymères conducteurs

## I.7. synthèse des polymères conducteurs

### I.7.1. Les méthodes de synthèse

Les méthodes de synthèses des PCs les plus courants sont résumées dans la figure II.11[29]:

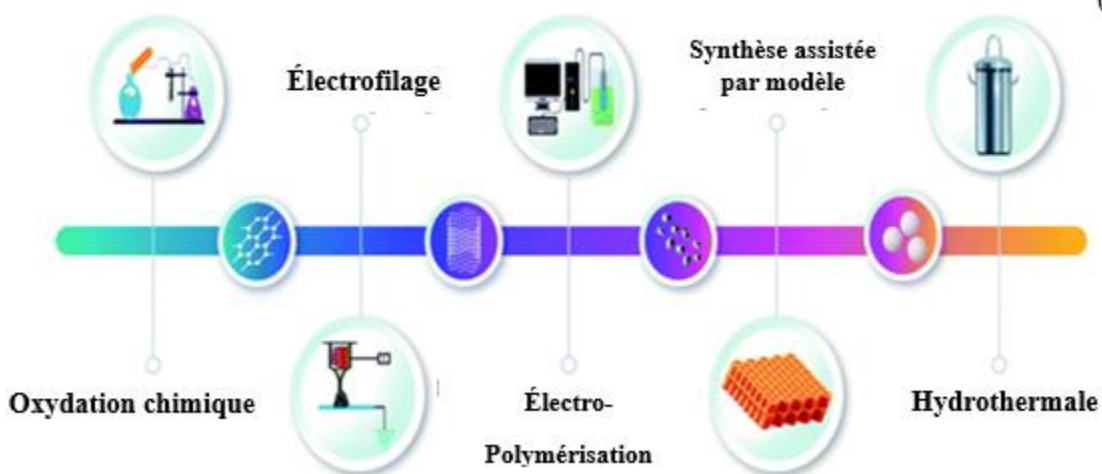
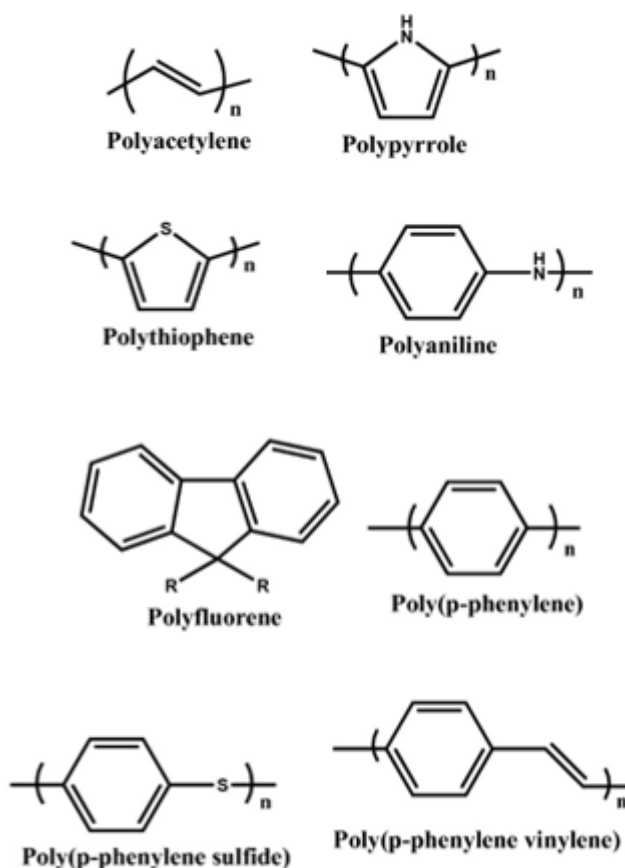


Figure I.11. Illustration schématique des différentes méthodes de synthèses des polymères conducteurs

La plupart des PC ont été synthétisés en modifiant les structures présentées dans la Figure I.12:



**Figure I.12.** Principales classes de polymères conducteurs.

### I .7. 2.Synthèse par voie électrochimique

La polymérisation électrochimique est une méthode de dépôt rapide d'un film polymère conducteur sur la surface de l'électrode de travail. L'électropolymérisation est lieu généralement sur des électrodes d'or, platine et de carbone vitreux. Elle est considérée comme une méthode de polymérisation verte en chimie, car l'oxydation du monomère est basée uniquement sur une tension ou un courant induit qui produit des films de polymères conducteurs très purs, plutôt que d'utiliser des oxydants toxiques[30]. En effet, cette technique présente les avantages suivants :

- Relative facilité de mise en œuvre.
- Obtention des films d'épaisseur et de structure contrôlées et reproductibles.
- Adhérence et homogénéité des films greffés.
- Possibilité d'étude de la croissance et caractérisation des films par des techniques électrochimiques[31].

### I.7.3.Électropolymérisation d'un monomère conjugué

Dans un montage à trois électrodes, l'électropolymérisation consiste à appliquer à l'électrode de travail, un potentiel supérieur au potentiel d'oxydation du monomère (génération de radicaux cations CR). Les couplages CR-CR successifs vont entrainer le dépôt du polymère sur l'électrode par précipitation[32].

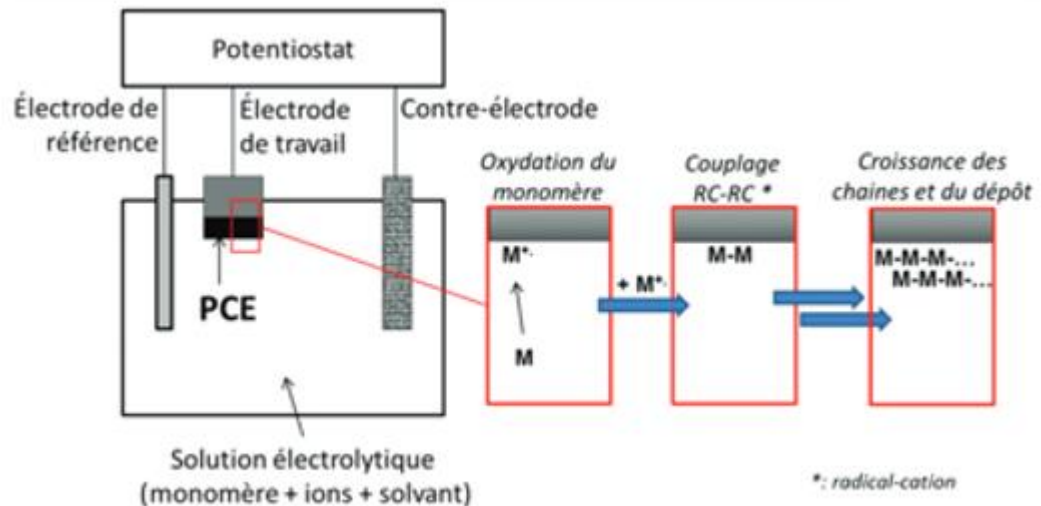


Figure I.13. Électropolymérisation d'un monomère conjugué

Trois modes principaux d'électropolymérisation peuvent être mis en œuvre :

#### (a)Le mode potentiodynamique

Consiste à faire varier, de manière cyclique, le potentiel de l'électrode sur laquelle est déposé le polymère dans un domaine de potentiel à l'intérieur duquel le monomère est oxydé et progressivement transformé en polymère qui va s'oxyder plus facilement[32].

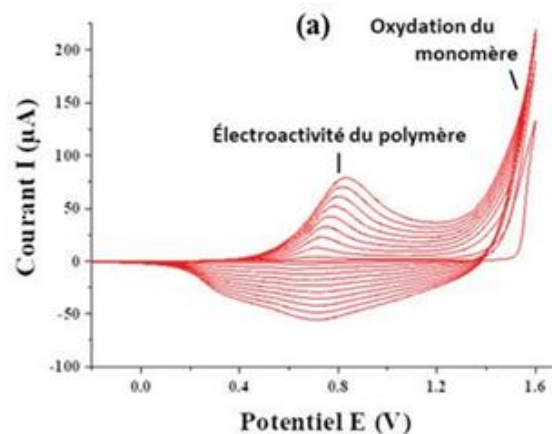


Figure I.14. Le mode potentiodynamique

### (b) Le mode potentiostatique

Consiste à imposer un potentiel constant légèrement supérieur au potentiel d'oxydation du monomère pour effectuer sa polymérisation. On suit alors la variation du courant en fonction du temps et on met en évidence la croissance 2D et la croissance 3D du polymère [32].

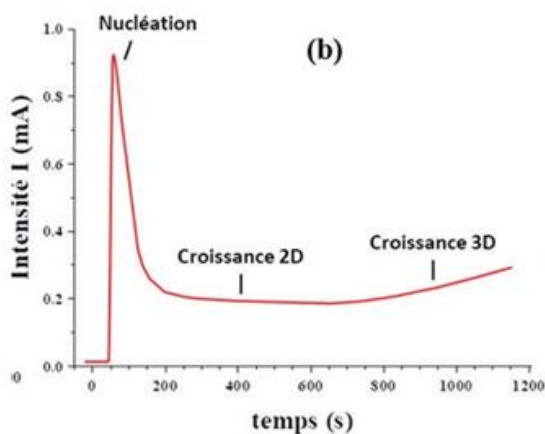


Figure I.15. Le mode potentiostatique

### (c) Le mode intentiostatique (ou galvanostatique)

Consiste à imposer un courant anodique constant pour oxyder et polymériser le monomère. On suit alors la variation en fonction du temps du potentiel de l'électrode sur laquelle est déposé le polymère [32].

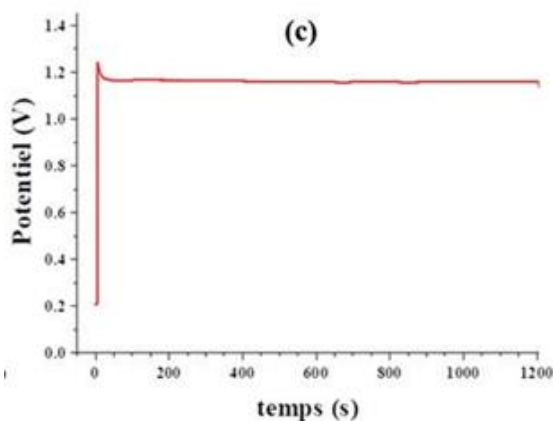


Figure I.16. Le mode intentiostatique (ou galvanostatique)

## I.8. Glycine

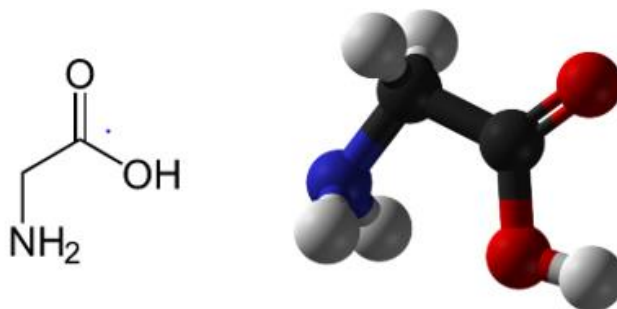
### I.8.1. Introduction

Les acides aminés sont des composés organiques contenant des groupes fonctionnels amine et carboxyle qui leur permettent d'interagir avec diverses molécules. Récemment, l'électropolymérisation des acides aminés a été mise en avant car ils forment des polymères électroactifs

avec leurs propres groupes fonctionnels et leur biocompatibilité. Leur capacité à attirer les biomolécules par voie électrostatique et à lier les molécules ioniques portant des charges opposées est favorable aux applications biomédicales[33].

La glycine est l'acide aminé le plus simple avec seulement deux atomes de carbone, et une masse molaire de 75 g/mol[34].

C'est l'un des acides aminés protéinogènes et sa électropolymérisation est bien connue.

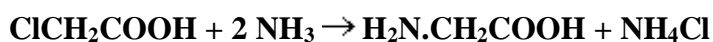


**Figure II.17.** Structure et modèle 3D de Glycine

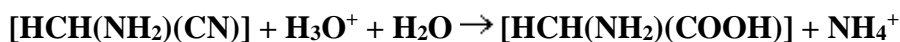
### I .8.2. Synthèse

La glycine peut être obtenue de trois manières différentes[34] :

En laboratoire, l'acide chloroéthanoïque réagit avec l'ammoniaque en formant de la glycine (au froid, il faut quelques jours pour que la réaction soit complète).



Une autre voie est la synthèse classique de Strecker (1850), une voie due à Adolf Strecker (1822-1871). Traiter le méthanal avec du KCN et de l'ammoniaque aqueuse ; la réaction forme un intermédiaire, un  $\alpha$ -aminoalcool, puis une imine, qui peut être convertie en nitrile. Ce dernier peut être hydrolysé avec de l'acide minéral dilué pour donner l'acide aminé[30].



Deuxièmement, il y a la biosynthèse. La glycine est un acide aminé « non essentiel », car elle est synthétisée dans le corps humain. Dans la plupart des organismes, elle est fabriquée à partir d'un autre acide aminé, la sérine, dans une réaction où le groupe méthylène supplémentaire de la sérine est transféré au tétrahydrofolate, dans une réaction catalysée par l'enzyme sérine hydroxy méthyltransférase[34].

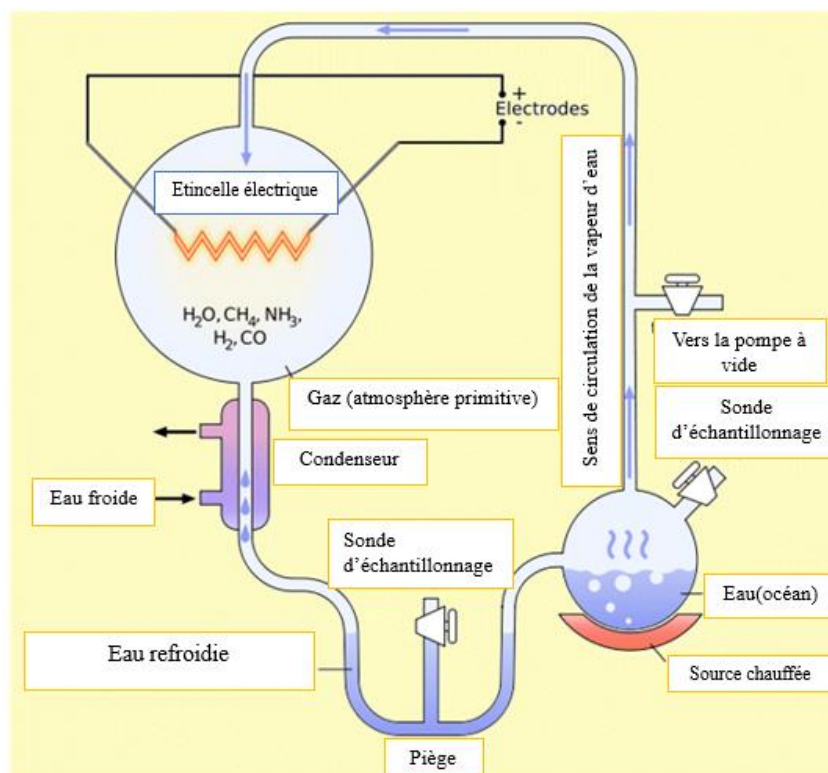
### **Serine + tétrahydrofolate → glycine + N<sup>5</sup>, N<sup>10</sup>-methylene tétrahydrofolate**

Dans le foie des vertébrés, l'enzyme glycine synthase peut catalyser la synthèse de la glycine à partir du dioxyde de carbone et du N<sup>5</sup>, N<sup>10</sup>-methylene tétrahydrofolate, les ions ammonium étant la source du groupe amine. Il s'agit d'une réaction réversible[35].

### **Et la troisième voie : La méthode Miller-Urey**

En 1951, le lauréat du prix Nobel Harold Urey a donné une conférence sur l'origine possible de la vie sur Terre. Plus d'un an plus tard, un étudiant diplômé nommé Stanley Miller, qui avait entendu la conférence, a demandé à Urey s'il était possible de tenter des expériences en utilisant un mélange de gaz que l'on pensait être présent dans l'atmosphère prébiotique de la Terre. L'expérience la plus simple consistait à utiliser un mélange de vapeur d'eau, de méthane, d'ammoniac et d'hydrogène, traversé par une décharge électrique. La glycine a été détectée par chromatographie sur papier après quelques jours ; après une semaine, le liquide présent était devenu brun et un certain nombre d'autres acides aminés ont été détectés en plus de la glycine. Cette importante recherche a été immédiatement soumise pour publication dans la revue Science[36].

Après la mort de Miller en 2007, il est apparu qu'il conservait des échantillons résultant de toutes les expériences qu'il avait menées. Son ancien étudiant Jeffrey Bada les a soigneusement analysés à l'aide de techniques analytiques modernes telles que la CLHP et la spectrométrie de masse. Il s'est particulièrement intéressé aux expériences au cours desquelles de la vapeur était ajoutée au mélange soumis à l'étincelle, ce qui pourrait imiter la formation de molécules autour d'une éruption volcanique. Au total, 22 acides aminés ont été détectés, soit plus que ce que Miller avait noté, y compris des acides aminés hydroxylés, qui n'avaient pas été détectés auparavant. Mais la glycine est le principal acide aminé produit par cette réaction [36].

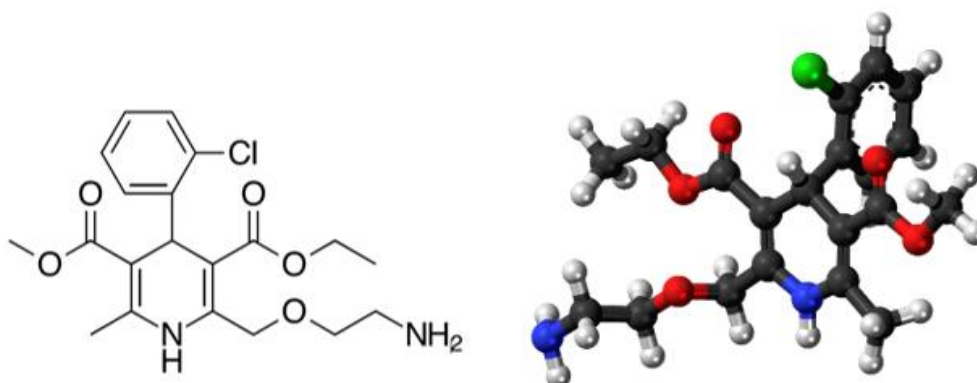


**Figure I.18.** Illustration schématique de la méthode Miller-Urey

### I.9. Amlodipine

L'amlodipine est un médicament vendu sous la marque Norvasc[37]. (AML), est un inhibiteur calcique dihydropyridinique à longue durée d'action (CCB), il est couramment utilisé dans les cas suivants :

- L'hypertension artérielle (HTA)
- Coronaropathie, qui est un type de maladie cardiaque
- Angine de poitrine, qui est un type de douleur thoracique



**Figure I.19.** Structure et modèle 3D de l'amlodipine

# **Partie II**

**Méthodologie expérimentale,  
résultats et discussions**

## Partie II : Méthodologie expérimentale, résultats et discussions

### II.1. Produits chimiques et appareillages utilisés

#### II.1.1. Produits chimiques

Les produits que nous avons utilisés dans notre étude sont listés dans le (tableau II-1) :

Nom du produit	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Producteur
Glycine	$C_2H_5NO_2$	75,07	Shanghai Biochemical Institute (Germany)
Acide sulfurique	$H_2SO_4$	98.079	SIGMA-ALDRICH
Acide borique	$H_3BO_3$	61.83	SIGMA-ALDRICH
Amlodipine	$C_{20}H_{25}ClN_2O_5$	408.879	Kocak Pharm. (Istanbul, Turquie)
Hydroxyde de sodium	NaOH	39.997	SIGMA-ALDRICH
Acide phosphorique	$H_3PO_4$	82	SIGMA-ALDRICH
Acide acétique	$CH_3COOH$	60.052	SIGMA-ALDRICH

**Tableau II.1.** Caractéristiques des produits utilisés dans la partie expérimentale.

#### II.1.2. Appareillage et montage électrochimique

Toutes les expériences électrochimiques, sont réalisées à l'aide d'un **Potentiostat/Galvanostat** (modèle **PGZ402** de marque **Radiometeranalytical**) piloté par le logiciel **Volta-master 4**, et d'une cellule électrochimique constituée de trois électrodes.

##### II.1.2.1. Cellule électrochimique

Toutes les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule électrochimique en verre, de volume 50 ml, à trois électrodes : une électrode de travail (ET), une électrode de référence (ER) et une contre-électrode (CE).

##### II.1.2.2. Les électrodes

###### a) Electrode de référence (ER)

Une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCl (ECS ;  $E = 0.242 \text{ V /ENH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ).

Elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail dans le but de minimiser la chute

ohmique que peut provoquer la résistance de l'électrolyte qui est compris entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.



**Figure II.1.** Electrode de référence

**b) Electrode auxiliaire (EA)**

La contre électrode utilisée tout au long de notre travail est un fil de platine de 1 cm de long et de 1 mm de diamètre. C'est une électrode inerte placée à l'anode de notre cellule d'électrolyse. Son rôle est de protéger l'électrode de référence d'un courant qui la traversait en son absence, et permet par la suite d'assurer la liaison électrique avec l'électrode de travail.



**Figure II.2.** Electrode auxiliaire

**c) Electrode de travail (ET)**

L'électrode de travail qui sert comme support de dépôt est un disque de carbone vitreux d'une surface  $0.07 \text{ cm}^2$ .

Caractéristiques d'électrode GCE :

Une bonne conductivité, une stabilité chimique élevée, un faible coefficient de dilatation thermique, une texture dure, une bonne étanchéité à l'air, une large plage d'application de potentiel (de -1 à 1V, par rapport à l'électrode de calomel saturée)

Peut également être utilisé comme électrode chimiquement modifiée.



**Figure II.3.** Electrode de carbone vitreux

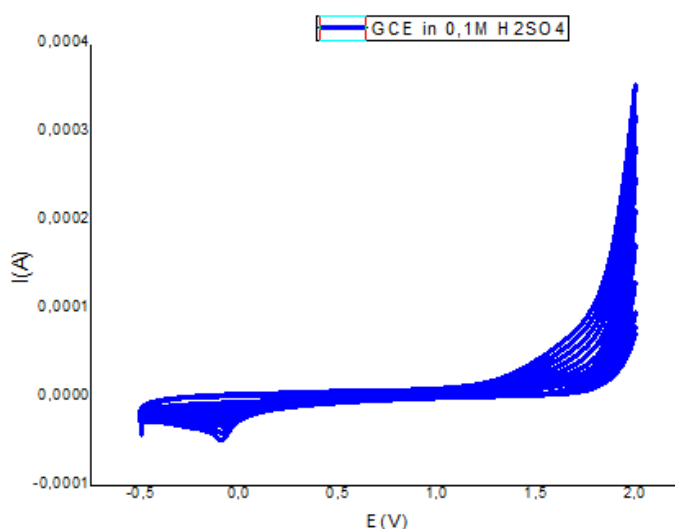
## II.2. Préparation de principe actif

AML ( $1 \times 10^{-3}$  M) a été préparée dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.1M) et il est mis au réfrigérateur pour rester frais.

## II.3. Préparation de l'état de surface de l'électrode GCE

Avant la procédure de modification, l'électrode GCE a été nettoyée mécaniquement sur une fine couche humide, soigneusement rincés à l'eau distillée

L'activation de l'électrode GCE a été réalisée dans une solution d'acide sulfurique (0.1M) en faisant un balayage cyclique en continu sur plusieurs cycles jusqu'à l'obtention d'une superposition des voltampérogrammes. L'intervalle de potentiel a été varié de -0,5 à 2 V par rapport à l'électrode de référence. La vitesse de balayage a été de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . L'activation des électrodes a été réalisée à la température ambiante  $24 \text{ }^\circ\text{C}$ .

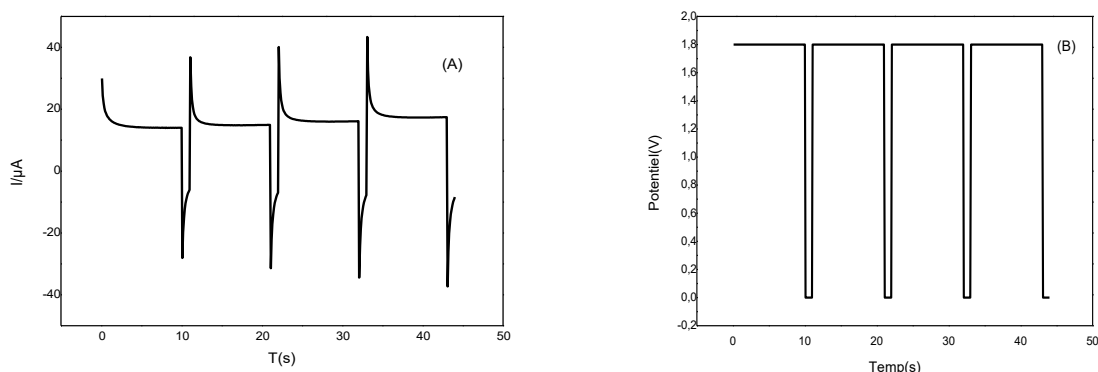


**Figure II.4.** Voltammogrammes cycliques de GCE dans 0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  .

## II.4. Préparation de l'électrode modifiée Poly (Gly)/GCE

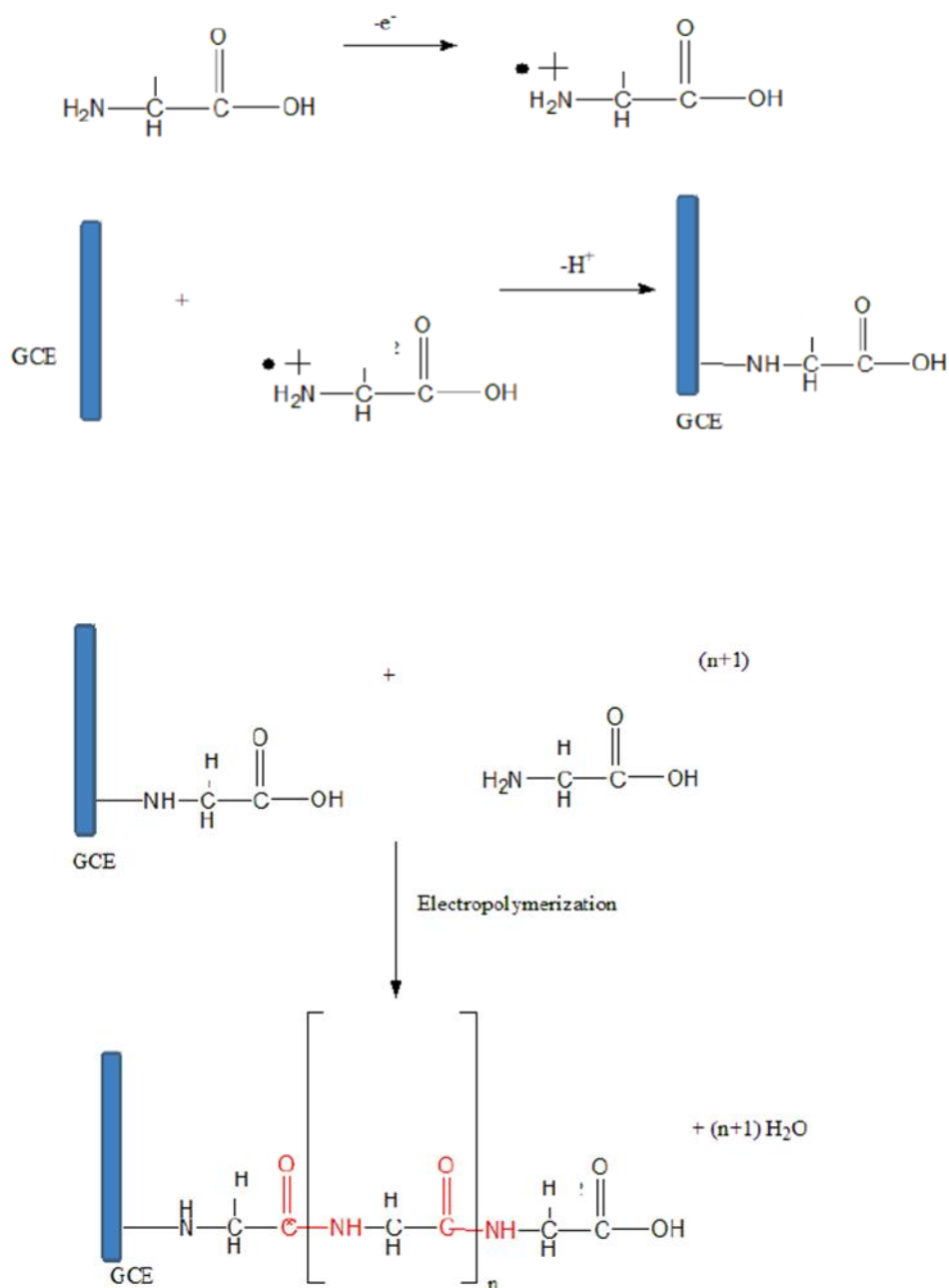
L'électropolymérisation de la glycine au GCE a été réalisée dans une solution aqueuse contenant 0,04 M de glycine et 0,05 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (pH 5,25) en utilisant la méthode de l'ampérométrie multipulse. Un potentiel de 1,8 V a été appliqué à l'électrode pendant 10 s, puis il est passé à 0 V pendant 1 s. Ce protocole a été répété pendant une durée totale de 40 s [12].

L'activation de l'électrode modifié Poly (Gly)/GCE a été réalisée dans une solution d'acide sulfurique (0.1M) en faisant un balayage cyclique (5cycles), l'intervalle de potentiel a été varié de -0,5 à 1,8.



**Figure II.5.** Chronoampérométrie de GCE dans 0.04M glycine (40s) : **(A)** évolution de Courant en fonction de temp **(B)** évolution de potentiel en fonction du temp.

Le mécanisme d'électropolymérisation de la glycine a déjà été rapporté [38]. Le groupe aminé de la glycine s'oxyde en un radical-cation par application d'un potentiel proche du potentiel d'oxydation du monomère. Les radicaux-cations peuvent former des liaisons carbone-azote à la surface de l'électrode de carbone [39,40]. Par la suite le radical carboxyle du monomère se lie au radical aminé de monomère suivant par une liaison peptide. Le mécanisme se poursuit par le couplage entre le radical carboxyle du dimère et le radical aminé du monomère suivant pour donner le trimère correspondant puis le tétramère et ainsi de suite jusqu'à ce que le polymère formé de « n » unités monomériques devienne insoluble et précipite au niveau de l'électrode. La figure II.6 représente le mécanisme de l'électropolymérisation de la glycine sur la surface de GCE.

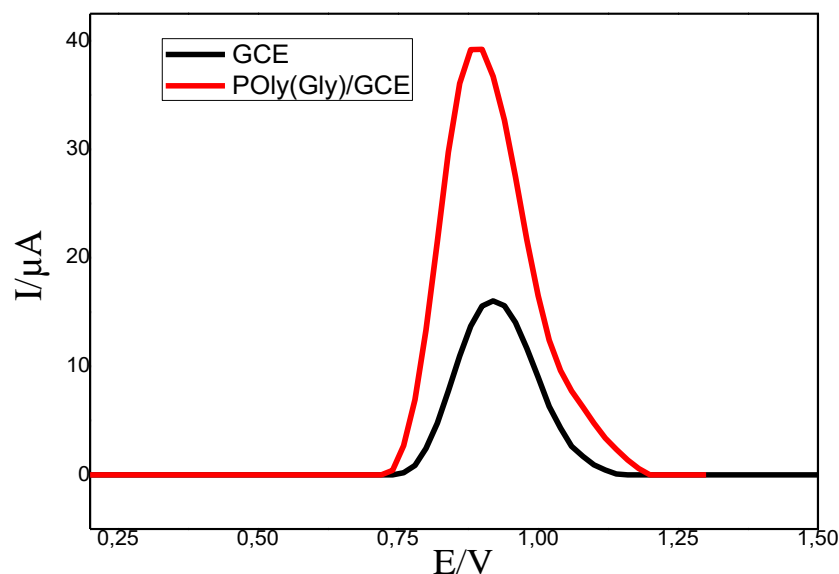


**Figure II.6.** Mécanisme de l'électropolymérisation de Glycine sur l'électrode de GCE

## II.5. Résultats et discussion

### II.5.1. Activité électrocatalytique de Poly(Gly)/GCE vis-à-vis de l'oxydation de l'AML

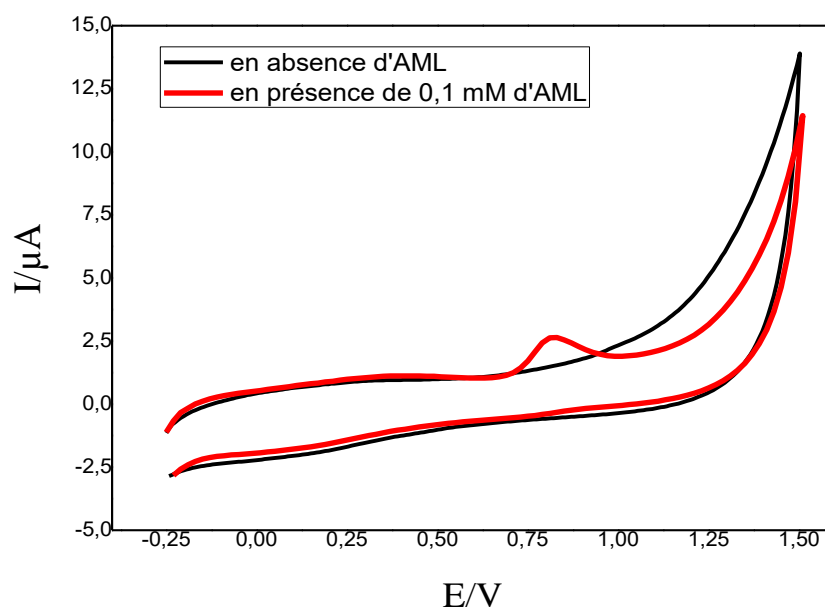
Une étude électrochimique sur le comportement électrochimique de Poly(Gly)/GCE vis à-vis de l'oxydation de l'AML a été effectuée. La figure (II.7) représente les voltampérogrammes à vague carrée des électrodes GCE et Poly(Gly)/GCE dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1 M ; pH 1,0) en présence de 0,1 mM d'AML.



**Figure II.7.** Voltampérométrie à vague carrée des électrodes GCE et Poly(Gly)/GCE dans une solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1 M ; pH 1,0) en présence de 0,1 mM d'AML

Sur l'électrode non modifiée, une vague anodique correspondant à l'oxydation de l'AML est observée au potentiel de 0,92 V avec une réponse de courant égale à 15,93  $\mu\text{A}$ . En revanche, sur l'électrode modifiée Poly(Gly)/GCE, le pic anodique se déplace vers des potentiels plus négatifs (0,88 V) et une réponse de courant est obtenue à 39,37  $\mu\text{A}$  avec une amélioration de la réponse de courant 2 fois plus importante que celle de l'électrode non modifiée. Cette amélioration est due à l'augmentation de la quantité d'AML oxydé à la surface de l'électrode. En effet, l'électrode modifiée avec le Poly(Gly) offre une surface active plus importante, et il est doté d'une bonne conductivité électrique.

La figure (II.8.) représente les voltammogrammes cycliques de l'électrode modifiée Poly (Gly)/GCE dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1 M ; pH 1,0), en absence et en présence de 0,1 mM d'AML enregistrée à une vitesse de balayage de 50  $\text{mV s}^{-1}$ .



**Figure II.8.** Voltammogrammes cycliques avec l'électrode Poly(Gly)/GCE dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1 M, pH 1,0) en absence et en présence de 0,1 mM d'AML à une vitesse de balayage  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

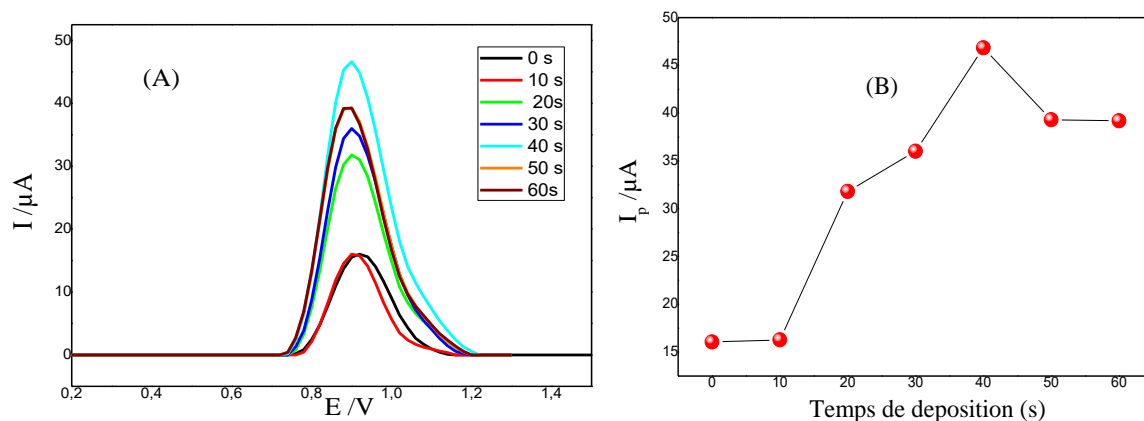
Le voltammogramme enregistré montre un pic d'oxydation de l'AML et aucun signal de réduction n'est observé lors du balayage retour, confirmant ainsi que le système est irréversible.

## II.5.2. Optimisation des paramètres du dépôt Poly(Gly)

Les paramètres de dépôt peuvent avoir une influence sur les performances analytiques du capteur électrochimique, notamment au niveau de la sélectivité et de la sensibilité. Dans cette étude, nous nous intéresserons à l'effet de la concentration du monomère, du potentiel et du temps d'électropolymérisation.

### II.5.2.1. Optimisation de la réponse de capteur en fonction du temps d'électropolymérisation

L'épaisseur du film de Poly(Gly) déposé sur l'électrode de carbone vitreux a également un effet sur la détermination de l'AML. Dans le but de trouver le meilleur temps de polymérisation, une série d'électrodes a été préparée en faisant varier le temps de polymérisation. Les temps de déposition sont compris entre 10 et 60 s. Les films ainsi préparés ont été caractérisés en présence de 0,1 mM AML dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1 M). Les voltampérogrammes obtenus sont représentés sur la figure (II.9).



**Figure II.9.** (A) Voltampérogrammes à vague carrée dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1M) en présence d'AML (0,1 mM) sur l'électrode modifiée Poly(Gly)/GCE préparée à différents temps de dépôt (10- 60s), (B) Variation de  $I_p$  en fonction de  $t_d$ .

L'analyse des résultats obtenus a révélé que la meilleure intensité du courant de détermination de l'AML a été obtenue à un temps de polymérisation de 40 s (Figure II.9.). Au-delà de 40 s, l'intensité du courant de l'AML diminue. Cette diminution peut s'expliquer comme suit : pour des films plus épais, le transfert électronique entre l'analyte (AML) et l'électrode modifiée lors de la réaction d'oxydation se produit plus lentement à travers le film jusqu'au substrat. Nous avons noté que la réponse électrochimique observée est plus faible. Par conséquent, l'électrodéposition des films épais entraîne une diminution de la conductivité du dépôt électrocatalyseur [41,42]. Par conséquent, un temps de polymérisation de 40 s est donc choisi comme temps optimal pour l'électrodéposition du film de Poly (Gly).

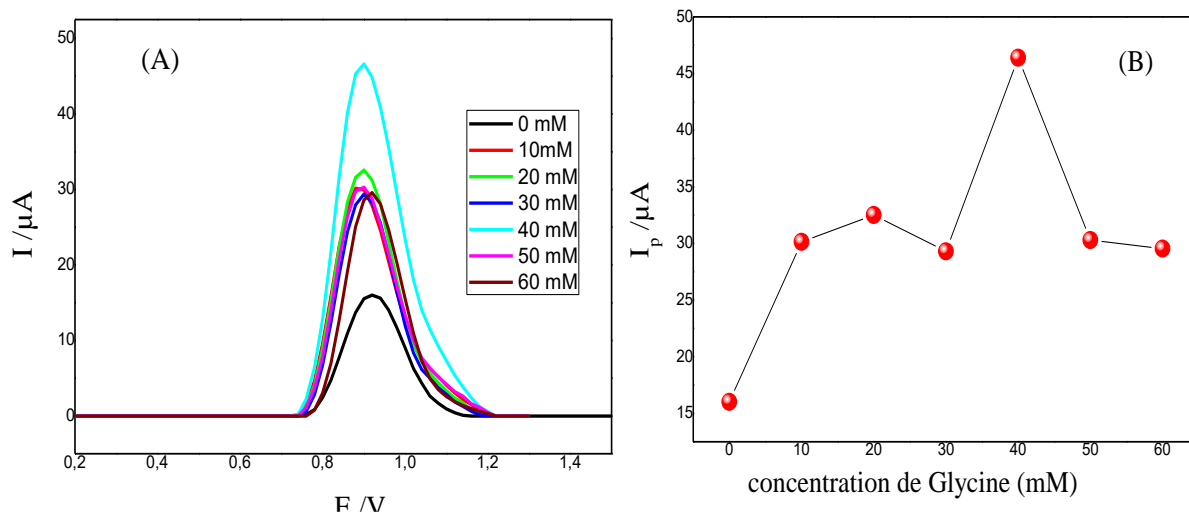
### II.5.2.2. Optimisation de la réponse de capteur en fonction de la concentration de Gly

La bibliographie montre que la conductivité électrique et la morphologie des polymères conducteurs dépendent des conditions opératoires de synthèse, notamment la concentration du monomère [43]. Afin d'évaluer l'influence de ce paramètre sur les performances du capteur, plusieurs électrodes modifiées ont été élaborées dans 0.05M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , avec des concentrations en monomère comprises entre 10 et 60 mM.

L'activité électrocatalytique de ces électrodes modifiées est par la suite testée vis-à-vis de l'oxydation de l'AML.

La figure (II.10.A) rassemble les voltammogrammes à vague carrée en présence d'AML (0,1 mM) en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1 M ; pH 1.0). Les courbes de voltammogrammes à vague carrée montrent que les réponses voltammétriques les plus élevées sont obtenues avec les films de polymères synthétisés dans les solutions les moins concentrées en monomères. En effet, la réponse de courant d'oxydation de l'AML augmente lorsque la concentration en monomère est comprise entre 10 et

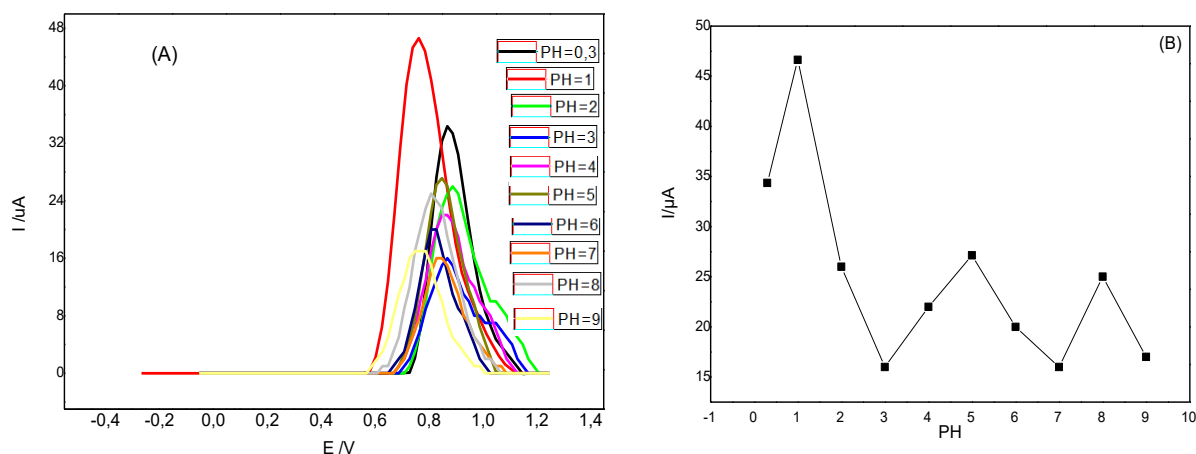
40 mM (Figure II.10.B). Ceci peut être expliqué qu'avec des solutions faiblement concentrées en Gly, les films de Poly(Gly) présentent une meilleure cohésion et des conductivités électriques plus élevées [44]. Par conséquent, une concentration modérée de Gly de 40 mM a été choisie pour la fabrication de l'électrode modifiée Poly(Gly)/GCE.



**Figure II.10.** (A) Voltammogrammes à vague carrée en présence de 0,1 mM d'AML dans une solution de  $H_2SO_4$  (0,1 M ; pH 1,0) enregistrés sur différentes électrodes Poly(Gly)/GCE élaborées à différentes concentrations de Gly, (B) Effet de la concentration de Gly sur la détection de 0,1 mM d'AML.

### II.5.3. Effet du pH

L'activité électrocatalytique de l'électrode modifiée Poly(Gly)/GCE dépend aussi des conditions environnementales et en particulier du pH. Afin d'examiner l'influence de ce paramètre sur les performances analytiques du capteur, nous avons examiné par SWV les réponses électrochimiques obtenues avec une concentration de 0,1 mM d'AML dans différentes solutions tampon de pH compris entre 0,3 et 9 . (Figure II.11.A).

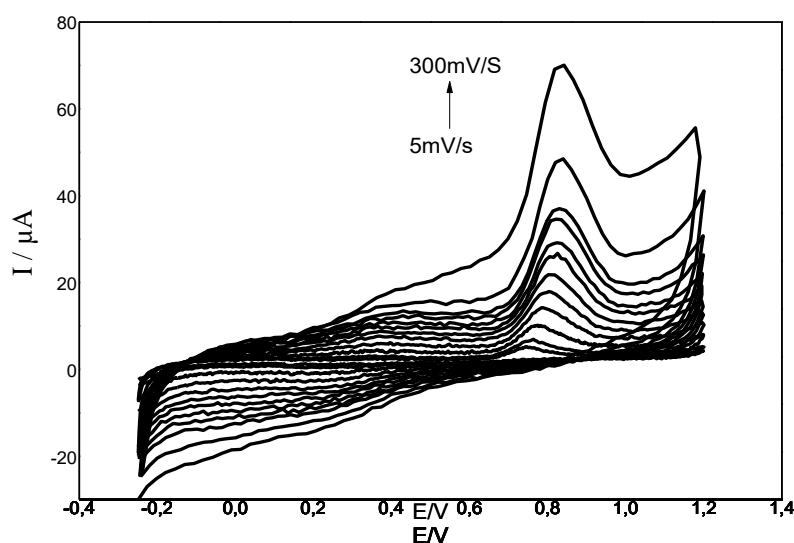


**Figure II.11.** (A) Voltammogrammes à vague carrée de 0.1 mM AML sur l'électrode Poly(Gly)/GCE dans différents pH. (B) Variation de la réponse voltammétrique en fonction de pH en présence de 0.1 mM AML sur l'électrode Poly(Gly)/GCE.

Comme le montre la figure (II.11), la réponse du capteur vis-à-vis du pic d'oxydation de l'AML est remarquablement influencée par les valeurs de pH dans la gamme étudiée. En effet, la meilleure réponse est observée à un pH égal à 1 qui correspond à 0,1 M d'acide sulfurique, ce pH est choisi pour les études suivantes.

#### II.5.4. Effet de la vitesse de balayage du potentiel (v)

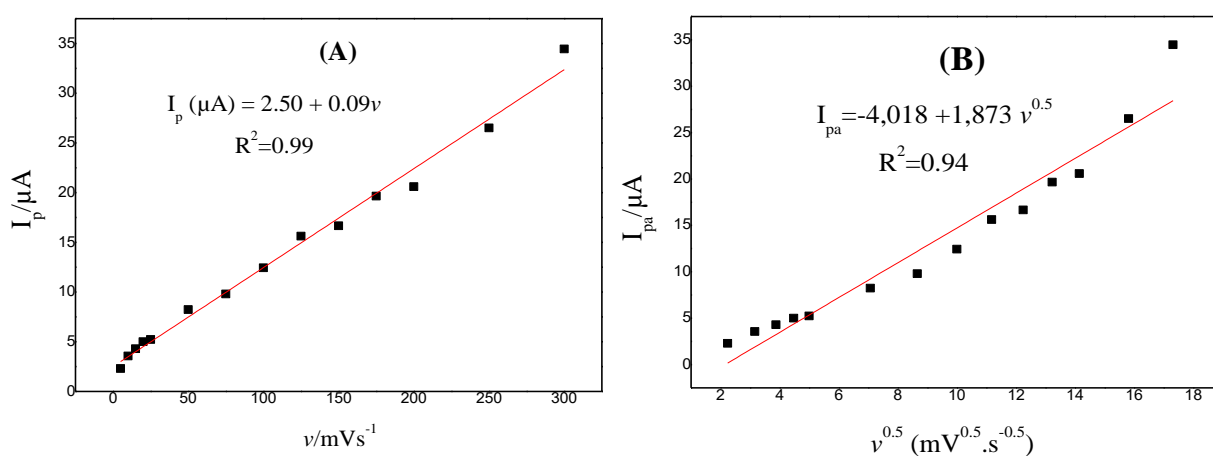
L'influence de la vitesse de balayage (v) des potentiels sur le pic de courant d'oxydation apporte des informations sur les phénomènes impliqués lors de la réaction au niveau de l'électrode. La figure (II.12) illustre les voltammogrammes cycliques obtenus avec l'électrode Poly(Gly)/GCE dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 M ; pH 1,0) contenant 0,5 mM d'AML pour des vitesses de balayage comprises entre 5 et 300 mV s<sup>-1</sup>.



**Figure II.12.** Voltammogrammes cycliques de Poly(Gly)/GCE en présence de 0,5 mM d'AML à différentes vitesses de balayage (5 - 300 mVs<sup>-1</sup>) dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1M).

L'ensemble des courbes illustrées dans la figure (**Figure II.12**) est caractérisé par des pics d'oxydation de l'AML. Nous constatons aussi un déplacement du pic d'oxydation vers les potentiels anodiques avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

L'analyse des courbes  $I_p = f(v)$  et  $I_p = f(\sqrt{v})$  montre que le courant du pic anodique n'est pas proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage (cas d'une diffusion) (**Figure II.13.B**), mais plutôt il était proportionnel à la vitesse de balayage qui correspond à une cinétique d'adsorption pure (**Figure II.13.A**). Ces résultats indiquent clairement que la réaction d'oxydation de l'AML sur la surface de l'électrode Poly(Gly)/GCE est contrôlée par un phénomène d'adsorption [45].



**Figure II.13.** (A) Variation de  $I_p$  en fonction de la vitesse de balayage  $v$  (B) Variation de  $I_p$  en fonction de la racine carrée  $v^{0.5}$ .

Pour les systèmes irréversibles, le potentiel du pic  $E_p$  varie avec la vitesse du balayage en potentiel. Pour une oxydation,  $E_p$  se déplace vers les potentiels cathodiques. Cette variation, donnée par l'équation II.1 [46], permet de calculer la valeur de «  $\alpha n$  » :

$$E_{pa} = E^0 + \frac{2.303RT}{\alpha nF} \log v \quad \text{Eq. II.1}$$

Où :

$E^0$  : potentiel standard du couple rédox,

$A$  : coefficient de transfert de charge,

$n$  : nombre d'électrons transférés lors de la réaction,

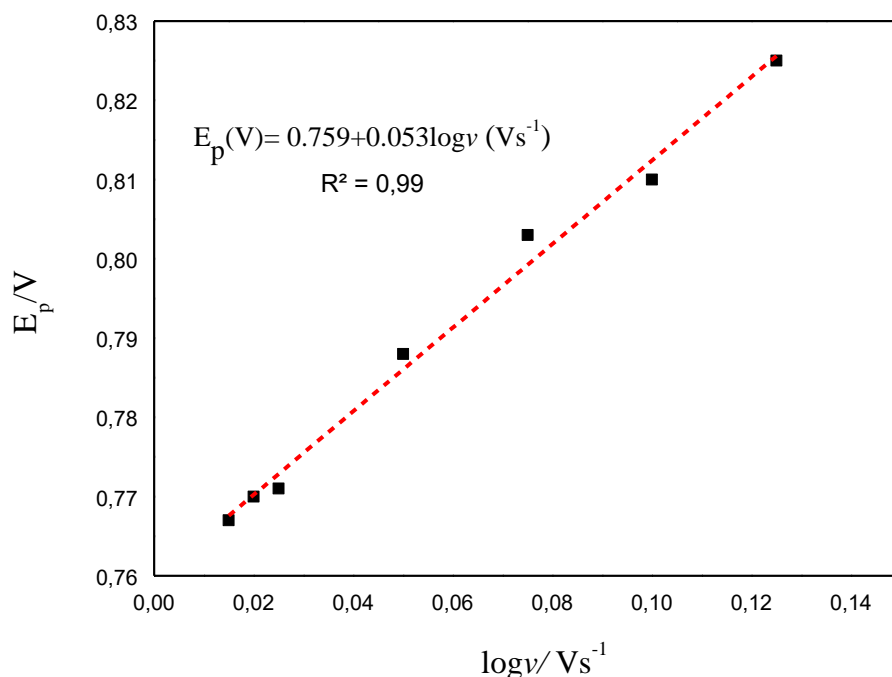
$F$  : la constante de Faraday (96480 C.mol<sup>-1</sup>),

$v$  : vitesse de balayage (V.s<sup>-1</sup>),

$R$  : constante des gaz (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>),

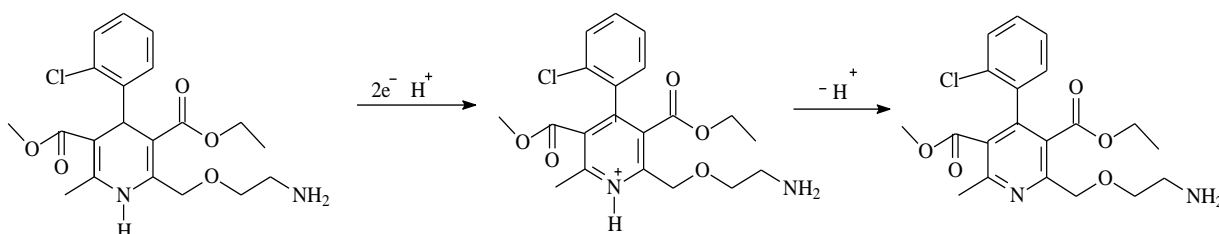
$T$  : température en (K).

Dans le cas de notre travail, la valeur de  $\alpha n$  vaut 1,11. Cette valeur, a été calculée en remplaçant la pente (0,053) de la relation linéaire entre  $E_p$  et  $\log v$ , extraite du graphe reporté dans la figure (II.14) par sa valeur dans la relation (1). Ainsi, en posant un coefficient de transfert de charge  $\alpha$  égal à 0,5, pour les systèmes irréversibles [47, 48], nous obtenons le nombre d'électrons transférés lors de la réaction qui est égale à 2 électrons.



**Figure II.14.** Variation de  $E_p$  en fonction du logarithme de la vitesse de balayage.

D'après nos résultats, le mécanisme proposé au cours de l'oxydation électrochimique de l'AML sur l'électrode Poly(Gly)/GCE est donnée par la figure (II.15) :



**Figure II.15.** Mécanisme de l'oxydation de l'AML en milieu acide sur l'électrode modifiée.

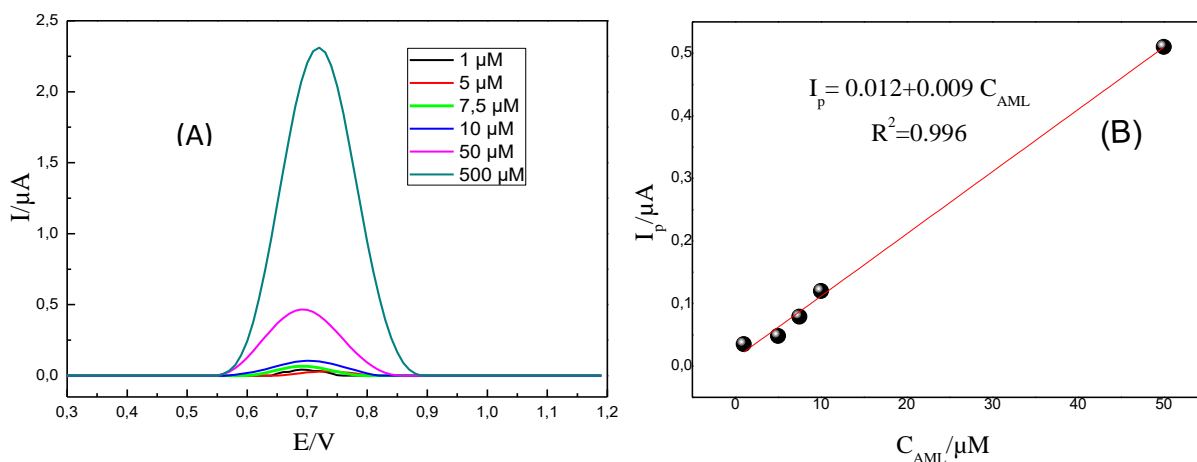
Par conséquent, la réaction d'électrode de l'AML sera probablement suivie par l'oxydation du cycle 1,4-DHP dans un premier temps via un transfert de deux électrons et d'un proton pour former un cation pyridine. Le proton lié à l'atome N du cycle 1,4-DHP est responsable du mécanisme d'oxydation. Dans une deuxième étape, un cycle pyridine aromatique pourrait être formé par

transfert d'un proton à partir du cation pyridine. Dans l'ensemble, l'AML subit un processus anodique qui comprend deux électrons et deux protons et produit le dérivé de pyridine correspondant. De plus, cette affirmation est en bon accord avec le résultat rapporté pour le processus d'oxydation de l'AML sur GCE [49].

### II.5.5. Performance analytique de Poly(Gly)/GCE vis-à-vis de l'AML

Une fois les paramètres d'électropolymérisation optimisés, les performances analytiques (sensibilité, domaine de linéarité et seuil de détection) du capteur Poly(Gly)/GCE peuvent être déterminées. Rappelons que cette électrode modifiée a été obtenue par le mode potentiostatique ( $E_d = 1.8$  V durant 40 s), à partir d'une solution de  $H_3BO_3$  0.05 M contenant le monomère glycine 40 mM.

La figure (II.16) représente les voltammogrammes à vague carré enregistrés sur l'électrode Poly(Gly)/GCE dans une solution  $H_2SO_4$  (0,1 M) en présence de différentes concentrations d'AML variant de 1,0 à 500  $\mu$ M. Nous remarquons que l'intensité du pic d'oxydation augmente graduellement avec l'augmentation progressive de la concentration de l'AML.



**Figure II.16.** (A) Voltammogrammes à vague carrée obtenus sur l'électrode modifiée Poly(Gly)/GCE dans une solution de  $H_2SO_4$  (0,1 M ; pH 1.0) contenant des concentrations d'AML variant de 1,0 à 500,0  $\mu$ M, (B) Courbe d'étalonnage de la réponse du capteur (Poly(Gly)/GCE).

Après traitement de l'ensemble des courbes voltammétriques, l'évolution du pic de courant est tracée en fonction de la concentration de l'AML. La courbe d'étalonnage est illustrée par la figure II.16. (B) Le capteur a une réponse linéaire dans la gamme de concentrations en AML variant entre 1,0 et 50  $\mu$ M avec une limite de détection (LOD) et quantification (LOQ) de 2,4  $\mu$ M et 8,2  $\mu$ M, respectivement. Ces valeurs ont été obtenues pour un rapport signal/bruit égal à 3 pour LOD et 10 pour LOQ [18]. La sensibilité de capteur est approximativement de 0,009 ( $\mu$ A. $\mu$ M<sup>-1</sup>).

Le tableau **II.2.** Rassemble les performances analytiques du capteur issues de cette étude ainsi que celles obtenues par les méthodes électrochimiques. Même si les performances analytiques de Poly(Gly)/GCE sont moins bonnes que celle de l'électrode diamant dopée au bore[51], ce capteur reste intéressant en termes de domaine de linéarité. Ce capteur est intéressant sur le plan économique par le fait que l'électrode proposée est moins onéreuse. En effet, les produits utilisés sont beaucoup moins chers, le temps de réponse est plus court, et sa mise en place est plus simple.

<b>Electrode</b>	<b>Technique</b>	<b>Linéarité μM</b>	<b>LOD μM</b>	<b>Référence</b>
MWCNT/ électrode d'or	SWASV	24–34 μM	4.2 μM	[49]
ZrO <sub>2</sub> /GCE	DPV	10–200 μM	2 μM	[50]
Electrode diamant dopée au bore	DPV	6–38 μM	0.07 μM	[51]
Poly(Gly)/GCE	SWV	1-50 μM	2.4	Ce travail

**Tableau II.2.** Comparaison des résultats obtenus par d'autres capteurs électrochimiques.

## Conclusion générale

Dans cette étude, nous avons montré l'intérêt d'une procédure électrochimique simple basée sur la déposition de films minces en Poly(Gly) sur une électrode de carbone vitreux (Poly(Gly)/GCE) pour l'élaboration d'un capteur électrochimique permettant la détection de l'AML.

Le comportement électrochimique du Poly(Gly)/GCE vis-à-vis de l'oxydation de l'AML a révélé qu'il possède une excellente activité électrocatalytique par rapport à l'électrode non modifiée. En utilisant la voltamétrie à vague carrée et dans les conditions expérimentales optimisées ( $E_d = 1.8$  V durant 40 s, une solution de  $H_3BO_3$  0.05 M contenant le monomère glycine 40 mM, un pH égal à 1 qui correspond à 0,1 M d'acide sulfurique), l'électrode modifiée Poly(Gly)/GCE a montré de bonnes performances analytiques pour la détermination de l'AML avec une basse limite de détection ( $2.4 \mu M$ ) et une large gamme de linéarité (1 - 50  $\mu M$ ). Ce travail nous a permis de réaliser un capteur électrochimique à moindre coût, très simple à élaborer et sensible.

En perspectives, l'étude menée avec ce capteur, dont les premiers résultats sont prometteurs, mais reste à finaliser.

Dans un premier temps, le renouvellement de surface et la stabilité de réponse de l'électrode modifiée doivent être évalués pour confirmer la fiabilité de ce capteur développé. Ensuite, le domaine de détection d'amlodipine doit être étendu dans les échantillons pharmaceutiques et biologiques. Cela permettra de mieux apprécier ce capteur développé, afin d'offrir une perspective favorable dans la fabrication de capteur électrochimique pour quantifier ce médicament dans les milieux réels.

## Références

- [1] J. Castillo, S. Gáspár, S. Leth, M. Niculescu, A. Mortari, I. Bontidean, V. Soukharev, S. Dorn eanu, A.D. Ryabov, E. Csöregi, *J. Sensors & Actuators, B: Chemical*, vol.102,2004,p179-194.
- [2] M.L. Tercier, J. Buffle, F. Graziottin, *J.Electroanalysis.*, vol.10,1998 ,p355-363.
- [3] P. Brossier L. Authier, M. Dequaire, C. Grossiord, F. Vienney, *J.Immuno-analyse & Biologie spécialisée*, vol.19 ,2004 ,p121-125.
- [4] M. Doulache, S. Irem Kaya, A. Cetinkaya, N. K. Bakirhan, M. Trari, S.A. Ozkan, *Microchemical Journal* ,vol.170, 2021 ,106717.
- [5] M. Doulache, M. Trari, *Russian Journal of Electrochemistry*,vol.56, 2020,p615-625.
- [6] M. Doulache, B. Saidat, and M. Trari, *Journal of Chemical Sciences*, 2018, 130:110.
- [7] M. Doulache, B. Saidat, and M. Trari, *Journal of Analytical Chemistry*,vol.72, 2017,p333-341.
- [8] M. Doulache, B. Saidat, M. Trari, *Russian Journal of Electrochemistry*, vol.53,2017,p461-468.
- [9] M. Doulache, N. K. Bakirhan, BengiUslu, B. Saidat, M. Trari, S. A. Ozkan, *J.Sensors & Actuators, B: Chemical*, vol.251 ,2017 ,p572-582.
- [10] M. Zaabal, N. K Bakirhan, M. Doulache, S. Kaddour, B. Saidat, S. A. Ozkan, *J.Sensors and Actuators B: Chemical*, vol.323, 2020, 128657.
- [11] M. Zaabal, M. Doulache, N. K. Bakirhan, S. Kaddour, B. Saidat, and S. A. Ozkan, *J.Electroanalysis* ,vol.31, 2018, p1279-1290.
- [12] M. Doulache, N. K. Bakirhan, B. Saidat, and S. A. Ozkan, *J.Electrochemical Society*, vol.167 ,2020 ,027511
- [13] Y. Li, X. Liu, W. Wei, *J.Electroanalysis* ,vol.23,2011,p2832-2838.
- [14] J. Wang , *Analytical Electrochemistry*, John Wiley & Sons Inc Pub ,2000,chap6, p171
- [15] M.S. Cosio, S. Benedetti, *Electronic noses and tongues*, International Frequency Sensor Association Pub,2012 ,Chap8 ,p219-247.
- [16] C. Dehchar, thèse de doctorat développement d'électrodes modifiées à base de films minces électroactifs application à la détection électrocatalytique , université Badj Mokhtar-Annaba, option génie chimique ,2017.
- [17] J. Pezard, thèse de doctorat (synthese d'électrodes carbonees pour la detection electrochimique et insertion dans un système micro-fluidique), ecole doctorale électronique, électrotechnique et automatique, 2015.
- [18] S.A. Ozkan, *Electroanalytical Methods in Pharmaceutical Analysis and Their Validation*,

HNB Pub, 2011, p350-309.

- [19] E. Ezan, J. M. Grognet, *J. Immuno-analyse & Biologie spécialisée*, Vol.9, 1994, p153.
- [20] M.M.W.B. Hendriks, H.J. Boer, A.K. Smilde, *Data handling in science and technology*, Elsevier Science Pub, 1996, Vol.19, p1
- [21] C. Burgess, *Valid analytical method and procedures*, The Royal Society of Chemistry Pub, 2000, p1-14.
- [22] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications*, Wiley & Sons Inc Pub, chapitre.7, p275
- [23] M.F.R.Pinto, B.Oliveira, S.Falcão, *Direct Alcohol Fuel Cells for Portable Applications*, Elsevier Ltd, 2018, p113-155
- [24] G. Deffo, T. N.T. Flavien, L.M. Dongmo, S. L. Z. Jiokeng, R. C. T. Temgoua, *Encyclopedia of Solid-Liquid Interfaces*, Elsevier, 2023, p409-417.
- [25] P.H. Aubert, C. Plesse, F. Vidal, C. Chevrot, *Source : L'Actualité chimique n° 422-423*, 2017, p105-114
- [26] M. Hughes, G.Z. Chen, M.S. Shaffer, D.J. Fray, A.H. Windle, *J. Chemistry of Materials*, Vol.28, 2002, p1610-1613.
- [27] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, Vol.16, 1977, p578-580.
- [28] E. Mullins, *Statistics for the quality control chemistry laboratory*, The Royal Society of Chemistry Pub, 2003,
- [29] K. Namsheer, S.R. Chandra, *The Royal Society of Chemistry*, Vol.11, 2021, 5659
- [30] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, John Wiley & Sons Inc Pub, 2000, Chap4, p118.
- [31] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, *Chemical Society Reviews*, Vol.29, 2000, p283.
- [32] B. Winther-Jensen, K. West, *Macromolecules*, Vol.37, 2004, p4538-4543.
- [33] O. Gilbert, B.E. Kumara, U. Chandra, B.S. Sherigara, *Journal of Electroanalytical Chemistry* Vol.636, 15 November 2009, p80-85.
- [34] F. G. Mann, B. C. Saunders, *Practical Organic Chemistry*, American Chemical Society Pub, 1960, p128-129.
- [35] A. I. Vogel, B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. Smith, A. R. Tatchell, *Textbook of Practical Organic Chemistry*, Longman Scientific & Technical Pub, 1989, pp 752-754.
- [36] J. L. Bada, A. Lazcano, "Perceptions of Science: Prebiotic Soup - Revisiting the Miller Experiment", *Science Pub*, 2003, Vol.300, p745-746.

- [37] M. Amiri , H. Imanzade, Iranian Journal of Pharmaceutical Research, Vol.15,2016, p303 .
- [38]B. M. Amrutha, J. G. Manjunatha, A. S. Bhatt, N. Hareesha, Abdullah ,A. Al-Kahtani, A.M. Tighezza, N. Ataollahi, Topic in Catalysis ,2022.
- [39]Y. Zhao, Y. Du, D. Lu, L. Wang, D. Ma, T. Ju, M. Wu, Analytical Methods ,Vol.6 ,2014, p1753-1758.
- [40]N. Hareesha, J. G. Manjunatha, Journal of Science: Advanced Materials and Devices,Vol.5 ,2020, p502–511.
- [41] B. Alshammary, F. C. Walsh, P. Herrasti, C. Ponce de Leon, Journal of Solid State Electrochemistry,Vol.20,2016, p839.
- [42] L. Li, C. Huang. Journal of the American Society for Mass Spectrometry,Vol.18,2007,p919.
- [43] T. Patois , B. Lakarda, N. Martin, P. Fievet, Journal of Synthetic Metals,Vol.160 ,2010, p2180.
- [44] A. Yussuf , M. Al-Saleh, S. Al-Enezi, G. Abraham, International Journal of Polymer Science,2018.
- [45] D. K. Gosser, Cyclic Voltammetry. Wiley-VCH Pub,1994.
- [46] E. Laviron, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Vol.101, 1979,p19-28.
- [47] A. J. Bard, L.R. Faulker, Electrochemical Methods, 2nd edition. Wiley, 2001.
- [48] D. K. Gosser, Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms, John Wiley & Sons, Inc Pub, 1993.
- [49] Z. Stoiljković , M. Avramov Ivić, SD. Petrović, D. Mijin , S. Stevanović , U. Lačnjevac, A. Marinković , International Journal of Electrochemical Science, 2012, 7:2288 – 2303
- [50] N.Mohammad izadeh, SZ. Mohammadi, M. Kaykhaii ,Analytical and Bioanalytical Electrochemistry, 2017 , 9:390–399
- [51] LU. Švorc, K. Cinková ,J. Sochr ,M. Vojs ,P. Michniak , M. Marton , Journal of Electroanalytical Chemistry, 2014, 728:86–93.

خصصت هذه الدراسة لتحضير قطب من الكربون الزجاجي المعدل بطبقة رقيقة من البولي جليسين (Poly-Glycine)، حيث تم دراسة سلوكه الكهروكيميائي إزاء أكسدة دواء مضاد لضغط الدم (Amlodipine) في محلول حمض الكبريتيك تركيزه 0.1 مول/ل. تمت دراسة الخصائص الكهروكيميائية لهذا القطب المعدل بإستعمال تقنية قياس الجهد الحلقي، قياس الجهد دو الإشارة المربعة. النجاعة الكهروتحفيزية لهذا القطب تمت دراسته بأكسدة الدواء. التحليل الكهروكيميائي بإستعمال القطب المعدل اثبت نجاعة تحليلية لهذا الدواء من ناحية المجال الخطي لتركيز الدواء و كذلك القيمة الدنيا للكشف.

**كلمات مفتاحية:** القطب المعدل، بولي جليسين، التحليل الكهروكيميائي، دواء ضغط الدم (Amlodipine).

---

### Résumé

Une électrode modifiée à base de Poly-Glycine, destinée au dosage de l'Amlodipine (AML) a été réalisée. La modification de l'électrode a consisté la déposition sur la surface du carbone vitreux (GCE) un film mince de Poly-Glycine. Le comportement électrochimique de cette électrode vis-à-vis de l'oxydation d'AML a été étudié par voltammétrie cyclique (CV) et voltammétrie à vague carrée (SWV). Le but recherché par cette modification est l'amélioration des performances analytique de l'électrode indicatrice pour la détection de l'AML.

**Mots clés :** électrode modifiée, Poly-Glycine, électroanalyse, Amlodipine.

---

### Abstract

In this study, an electrochemical sensing platform was prepared to determine of Amlodipine (AML) on Poly-Glycine modified glassy carbon electrode (Poly(Gly)/GCE) using square wave voltammetric (SWV) technique. The electrooxidation of AML was totally irreversible reaction and governed by adsorption process which is pH dependent. According to the oxidation mechanism study, two electrons were required for electrochemical oxidation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in a 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Using SWV mode, a significant improvement in the response signal of AML was registered on the surface of Poly(Gly)/GCE as compared to bare GCE. The Poly(Gly)/GCE could be successful sensor for the sensitive determination of AML.

**Keywords:** Modified electrode, Poly Glycine film, Electroanalysis, Amlodipine drug.