

Mémoire

Méthode CUPRAC modifiée avec détection électrochimique pour la détermination de la capacité antioxydante de l'acide gallique

Maria Teresa Moreno (/chimie/search/%22Mar%C3%ADa%20Teresa%20Moreno%22-c/); Rafael Estévez Brito (/chimie/search/%22Rafael%20Est%C3%A9vez%20Brito%22-c/); José Miguel Rodriguez Mellado (/chimie/search/%22Jos%C3%A9%20Miguel%20Rodr%C3%ADguez%20Mellado%22-c/)

Comptes Rendus. Chimie, 2020, 23, non. 6-7, p. 395-401

[] (/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_395_0.pdf)

Résumé

Une méthode de capacité antioxydante réductrice cuivrique modifiée (CUPRAC) basée sur la surveillance électrochimique du signal de réduction des ions Cu (II) a été développée pour la détermination de la capacité antioxydante (AOC) de l'acide gallique. Différentes techniques électrochimiques ont été utilisées, à savoir la voltamétrie cyclique, la voltamétrie différentielle à impulsions et la voltamétrie à onde carrée (SWV). La méthode SWV est utilisée dans les modes de balayage direct et de balayage inverse. La technique utilisée est SWV en mode de balayage inverse en raison de la reproductibilité du signal, de la sensibilité de la technique et de l'absence d'interférences. L'AOC d'une molécule donnée peut être mesurée à partir de la diminution du signal de réduction après l'ajout d'un antioxydant. L'AOC relatif de l'acide gallique par rapport à l'acide ascorbique obtenu par ces mesures est de 1,9. Cette valeur est en accord avec celles obtenues à partir des méthodes spectrophotométriques CUPRAC (1.9) et de l'activité versus le radical 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (1.8), indiquant ainsi que la méthode proposée ici est valide. De plus, les mesures électrochimiques ne sont pas affectées par un excès ou un défaut dû à la turbidité ou à la couleur des échantillons ou au produit de la réaction (ou les deux) et sont effectuées dans des conditions quasi physiologiques (force ionique moyenne à élevée et absence de non -solvant aqueux).

Documents supplémentaires:

Le matériel supplémentaire pour cet article est fourni dans un fichier séparé: crchim-39-suppl.pdf (/chimie/article/CRCHIM_2020_23_6-7_395_0/attach/crchim-39-suppl.pdf) (/chimie/article/CRCHIM_2020_23_6-7_395_0/attach/crchim-39-suppl.pdf)

Métadonnées

Détail BibTeX Comment citer

Reçu le : 2020-05-11 Révisé le : 2020-06-15 Accepté le : 2020-07-04 Publié le : 2020-11-10

Texte intégral

1. Introduction

La partie aérobie du métabolisme des organismes vivants implique le processus essentiel connu sous le nom d' oxydation, qui consiste en le transfert d'électrons en présence d'oxygène. En conséquence, de l'énergie est produite sous forme d'adénosine triphosphate [1]. Dans ce processus, des radicaux libres, connus sous le nom d'espèces réactives de l'oxygène, sont générés. Ces espèces sont impliquées dans le soi-disant stress oxydatif, initiant une modification oxydative des lipides, des glucides, des protéines, de l'ADN, etc. Le stress oxydatif a été impliqué dans le développement de nombreuses maladies [2, 3]. Il fait partie d'un déséquilibre redox en fonction de la quantité d'antioxydants présents dans un organisme. Par conséquent, il est très important d'évaluer la capacité antioxydante (AOC) des produits chimiques, en particulier ceux qui sont des composants alimentaires. Plusieurs méthodes de mesure AOC ont été conçues sur la base de deux types fondamentaux de réactions: le transfert d'atome d'hydrogène (HAT) et le transfert d'un seul électron (SET). Les méthodes SET impliquent les réactions redox d'un antioxydant, tandis que la plupart des méthodes HAT consistent à surveiller la cinétique concurrentielle entre un générateur de radicaux synthétiques facilement oxydant et un antioxydant. Dans la plupart des cas, les résultats obtenus par les différentes méthodes sont difficiles à comparer les uns avec les autres, ce qui empêche la détermination de l'AOC «réel». En plus,

Le test de capacité antioxydante réductrice cuivrique (CUPRAC) [4] est conceptuellement similaire au test de pouvoir antioxydant réducteur ferrique. Ce dosage est basé sur la réduction de Cu (II) en Cu (I) en présence du ligand stabilisant Cu (I) néocuproïne (2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline). La cinétique de ce test est relativement rapide [4 , 5] (le temps d'incubation est typiquement de 1 h). De plus, l'AOC est lié à l'absorbance mesurée à 450 nm, qui est proportionnelle à la quantité de complexe formé entre Cu (I) et néocuproïne au moment de l'incubation. Les résultats sont exprimés en équivalents Trolox, sur la base d'une courbe d'étalonnage construite à l'aide de ce composé. Cela a également été appliqué aux matrices contenant des antioxydants hydrophiles et lipophiles [6]. Plusieurs méthodes spectroscopiques modifiées CUPRAC ont été décrites [7 , 8].

En général, les antioxydants agissent comme des agents réducteurs en solution; ils s'oxydent facilement à la surface d'une électrode. Sur cette base, des méthodes électrochimiques ont été proposées telles que celles basées sur l'oxydation du peroxyde d'hydrogène sur des électrodes de mercure [9, 10, 11]. Ces mesures sont effectuées dans des conditions non physiologiques. Des électrodes de carbone modifiées avec des polymères de phénazine conducteurs et des nanoparticules métalliques ont également été proposées [12, 13, 14].

La principale limitation de la plupart des dosages non électrochimiques survient lorsque les échantillons ou le produit de réaction (ou les deux) sont colorés ou lorsque le produit de réaction a tendance à précipiter, augmentant ainsi la turbidité de l'échantillon. Ces situations se traduisent par des erreurs par excès ou par défaut selon les échantillons. De plus, le temps d'incubation relativement élevé empêche la détermination de l'AOC pour les composés instables. Une autre limitation est due aux conditions non physiologiques utilisées. Pour CUPRAC, le pH de travail est d'environ 5,5 et une grande quantité de solvant non aqueux (éthanol) est nécessaire pour dissoudre la néocuproïne.

Récemment, des alternatives électrochimiques ont été proposées pour mesurer la concentration du complexe Cu (I) - neocuproine formé après le temps d'incubation: voltamétrie différentielle pulsée (DPV) [15] et voltamétrie cyclique combinée à la chronoampérométrie [16 , 17]. Dans les deux cas, des électrodes en carbone vitreux ont été utilisées. La sensibilité de la détection électrochimique dans la méthode CUPRAC s'est avérée comparable à celle de la méthode spectrophotométrique classique, mais toutes les conditions expérimentales (pH = 5,5, solvant non aqueux, faible force ionique d'environ 0,06 pour CUPRAC, et typiquement 1 h de temps d'incubation) est resté le même.

L'utilisation d'une électrode pour remplacer la néocuproïne comme indicateur peut surmonter toutes ces limitations. Dans ce cas, la couleur des échantillons n'a pas d'importance, le pH peut être fixé à pratiquement n'importe quelle valeur souhaitée (à condition qu'il n'y ait pas de précipitation de Cu ⁺ ou Cu ²⁺sels), et un milieu aqueux de force ionique élevée peut être utilisé. La force ionique du plasma sanguin est d'environ 0,3 M soit cinq fois supérieure à celle utilisée dans CUPRAC et bien supérieure à celle correspondant à l'activité par rapport au radical 2,2 diphényl 1 picrylhydrazyl (DPPH). Une très légère turbidité, qui peut provoquer une diffusion et, par conséquent, des erreurs

dans les mesures spectrophotométriques, n'affecte pas les mesures électrochimiques ou l'erreur obtenue est beaucoup plus faible. De plus, des réactions antioxydant-sonde se produisent dans la couche de diffusion près de la surface de l'électrode. Ces réactions sont beaucoup plus rapides que les mêmes réactions dans la solution en vrac.

Le but de cet article est d'abord d'établir si les antioxydants connus réagissent avec les intermédiaires produits dans la réduction du Cu (II) et d'autre part d'établir les conditions optimales pour relier une telle interaction avec l'AOC.

2. Experimental section

2.1. Matériaux

 $CuCl_2$, l'acide gallique, l'acide ascorbique, néocuproïne, et le Trolox ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich et le reste des réactifs ont été achetés chez Merck. Tous les produits chimiques ont été utilisés sans autre purification, et tous étaient au moins de qualité analytique.

2.2. Mesures électrochimiques

Une station de travail électrochimique CHI650A d'IJ Cambria a été utilisée pour les mesures électrochimiques. Une cellule en verre thermostatée de 15 ml a été utilisée. Les électrodes ont une électrode de carbone vitreux à partir IJ Cambria (zone = 7,5 mm²); une électrode de référence de Metrohm, 6.0733.100 Ag | AgCl | KCl (3 m); et une tige de platine utilisée comme électrode auxiliaire. Toutes les solutions ont été purgées en utilisant de l'azote purifié pendant au moins 10 minutes pour éliminer l'oxygène qui pourrait produire des réactions redox indésirables sur l'électrode.

Pour le conditionnement de l'électrode, avant chaque expérience, l'électrode de carbone vitreux a été polie avec des suspensions d'alumine (0,3 et 0,05 mm). Les résidus de polissage ont été éliminés de la surface de l'électrode par sonication dans un bain-marie pendant 15 min.

Une solution tampon de 0,1 M de CH ₃ COONH ₄ à pH 5,5 a été utilisé comme électrolyte de support. Il a été préparé en utilisant de l'eau ultrapure de type I (résistivité 18,2 MV·cm à 298 K) obtenue à partir d'un système Millipore Milli-Q. La force ionique a été fixée à 0,5 M en utilisant du KNO ₃ solide .

2.3. Analyses spectrophotométriques de la capacité antioxydante

2.3.1. Dosage de piégeage des radicaux DPPH

L'action d'un antioxydant entraîne une diminution de l'intensité de la bande d'absorption UV-visible du DPPH $\dot{}$, dont la longueur d'onde maximale est de 515–518 nm. L'AOC mesure l'inverse de la «concentration efficace» EC $_{50}$, c'est-à-dire la quantité d'antioxydant qui diminue la concentration du radical à 50% de la concentration initiale.

Différentes concentrations d'antioxydants ont été ajoutées à des solutions méthanoliques de 5×10^{-5} M DPPH⁺ et ont été incubées à 25 [°] C pendant 90 min. La concentration de DPPH⁺ restante a été calculée à partir de l'absorbance mesurée à 517 nm.

2.3.2. Dosage CUPRAC

A 1,0 ml d'une solution 1 M de tampon d'acétate d'ammonium à pH 5,5 , on a ajouté 1 ml de 0,01 M CuCl ₂ solution d'eau, 1,0 ml de 7,5 × 10 ⁻³ M néocuproïne solution éthanolique, et des volumes variables d'extraits; le volume a été complété à 4,1 ml avec de l'eau. Les courbes d'étalonnage ont été construites en utilisant des volumes variables de 2,5 x 10 ⁻⁴ M solutions mères de Trolox dans l'éthanol. Les échantillons ont été incubés dans l'obscurité pendant 60 min à 25 ° C, et l'absorbance a été mesurée à 450 nm. L'absorbance à concentration nulle a été soustraite. Les AOC ont été exprimés en équivalents Trolox.

Des mesures ultraviolettes ont été effectuées à température ambiante sur un spectrophotomètre PerkinElmer Lambda 750S à double faisceau avec des cuvettes de quartz Hanna d'une longueur de trajet de 1 cm.

3. Résultats et discussion

Tout d'abord, un nettoyage électrochimique a été effectué après le nettoyage mécanique de l'électrode de travail, qui est décrit dans la section 2. Pour cela, une voltamétrie cyclique a été réalisée de +1,1 à -1,1 V pendant trois cycles à 0,1 V·s⁻¹, vérifiant que la surface de l'électrode était parfaitement propre. Par la suite, un voltamogramme cyclique a été enregistré de +1,0 à -1,0 V à la même fréquence de balayage pour surveiller les signaux des pics de réduction et d'oxydation du système Cu (II) –Cu (I).

Comme on peut le voir sur la figure 1, le balayage direct montre deux pics, A et B, correspondant aux processus de réduction Cu (II) \rightarrow Cu (I) et Cu (I) \rightarrow Cu (0), respectivement. Le pic C apparaissant dans le balayage inverse correspond à l'oxydation du Cu (0) déposé sur la surface de l'électrode.



(/chimie/article/CRCHIM_2020_23_6-7_395_0/jpg/src/tex/figures/fig01.jpg)

Figure 1.

Voltammogramme cyclique d'une solution de 2,26 mM CuCl $_2$ dans le tampon NH $_4$ Ac à pH = 5,5, V = 0,1 V·s $^{-1}$. La flèche indique le potentiel initial et la direction du balayage.

Aux potentiels correspondant au pic A, le processus est le même que celui utilisé dans la méthodologie CUPRAC; pour cette raison, ce signal a été choisi pour tester la méthode électrochimique modifiée. Les premiers essais préparés en ajoutant des antioxydants ne donnent pas de résultats concluants car l'effet des antioxydants sur les signaux de réduction était faible. Cela a été attribué à la concentration élevée de Cu (II) utilisée.

Les caractéristiques du processus se produisant aux potentiels du pic A ont été étudiées par voltamétrie à balayage linéaire (LSV) et DPV à une concentration de 0,1 mM (voir les figures S1-S4 dans les informations supplémentaires). Les résultats correspondent à un processus typique à un électron compliqué par des processus d'adsorption se déroulant sur la surface de l'électrode à des valeurs élevées de taux de balayage (LSV) et d'amplitude d'impulsion (DPV). Les valeurs 0,1 V·s ⁻¹ et 0,025 V ont été définies comme la fréquence de balayage optimale et l'amplitude d'impulsion pour LSV et DPV, respectivement.

Les voltamogrammes à balayage linéaire obtenus n'étaient pas complètement reproductibles. Il a été observé que lorsque la surface de l'électrode n'était pas nettoyée après chaque mesure, l'intensité du voltamogramme diminue au fur et à mesure que les différentes mesures sont effectuées (figure S5). Lorsque le nettoyage mécanique a été effectué entre les mesures en utilisant de l'alumine B, une meilleure reproductibilité a été obtenue bien que les pics de réduction ne soient pas complètement reproductibles (figure S6). Pour évaluer la reproductibilité, il s'est avéré pratique d'utiliser la technique du DPV, qui est plus sensible. Certains résultats sont présentés dans la figure S7.

Pour obtenir une bonne reproductibilité, l'électrode a été polie par la pâte de diamant et les deux types d'alumine. Puis il a été nettoyé électrochimiquement en utilisant une gamme de potentiels de +1,5 V à -1,2 V. Ce nettoyage a été réalisé avant chaque mesure. Les résultats ainsi obtenus étaient plus reproductibles que ceux observés pour le LSV, mais une variation de 5% à 7% a été trouvée dans les enregistrements.



Voltammogrammes à onde carrée: pas d'impulsion 2 mV, amplitude 20 mV et fréquence 25 Hz. Les nombres correspondent aux nettoyages successifs de l'électrode. Six à quatorze expériences ont été reproductibles et ont été réalisées dans les conditions indiquées dans le texte. La flèche indique le potentiel initial et la direction du balayage.



Voltammogrammes carrés à différentes teneurs en éthanol. La flèche indique le potentiel initial et la direction du balayage.



Voltammogrammes à onde carrée de solutions d'acide gallique 0,01 M après incubation pendant 1 h. Les quantités sont les volumes d'acide gallique dans 8 ml de solution d'incubation d'échantillon. Le volume final dans la cellule est de 50 ml. (A) SWV à balayage direct et (B) SWV à balayage inverse. Les flèches indiquent les potentiels initiaux et les directions de balayage.

Une fois ce niveau de reproductibilité atteint, il a été décidé d'utiliser la technique de voltampérométrie à onde carrée (SWV), qui fournit des pics de plus grande intensité et donc plus sensible à tout changement. Le but de l'utilisation de cette méthode était d'établir une procédure garantissant que le signal soit aussi reproductible que possible. Plusieurs paramètres de la technique, tels que la fenêtre de potentiel de +0,3 à -0,3 V, le potentiel de pas 2 mV, l'amplitude d'impulsion 20 mV et la fréquence d'impulsion 25 Hz, ont été optimisés. Il a été possible d'éliminer la phase de nettoyage électrochimique et il a été décidé de réaliser un nettoyage mécanique à l'alumine B avant chaque mesure. Dans ces conditions, il a été vérifié que le signal obtenu était reproductible et constant comme on peut le voir sur les figures 2 et S8. À partir des études sur la concentration optimale de CuCl ₂, une valeur de 1 × 10⁻³ M a été fixée pour ce paramètre.

Une variété d'antioxydants, y compris le Trolox, doit être solubilisée dans l'éthanol. Pour cette raison, l'effet de la présence de ce solvant dans le milieu doit être considéré comme dans d'autres méthodes électrochimiques de détermination de l'AOC [18]. Comme on peut le voir sur la figure 3, le signal de réduction de Cu (II) diminue d'environ 3% pour chaque 1% d'EtOH supplémentaire ajouté au milieu. Cet effet doit être pris en compte et corrigé lorsque des teneurs en éthanol supérieures à 0,2% sont utilisées.

Les conditions ci-dessus ont été utilisées pour étudier l'effet de l'ajout d'un antioxydant. La figure 4 A montre la diminution du courant de crête du voltamogramme carré de Cu (II) causée par l'ajout de concentrations croissantes d'acide gallique. L'expérience a été menée dans les mêmes conditions que celles du CUPRAC. Autrement dit, les échantillons ont été préparés en utilisant 5,5 ml de NH ₄ Ac 1 M avec pH 5,5, 0,5 ml de CuCl ₂ 10 mM et des volumes variables d'acide gallique 10 mM (allant de 100 à 1000 μ L) et complétant le volume à 8 ml avec de l'eau. Ces échantillons ont été incubés pendant 1 h puis dilués à 50 ml avec une solution tampon de NH ₄ Ac à pH 5,5.

Comme on peut le voir, aux potentiels initiaux du balayage, les voltamogrammes montrent un signal dont l'intensité augmente à mesure que la concentration d'acide gallique augmente. Ce pic est dû à la réduction de l'acide gallique, dont le voltampérogramme a un potentiel de crête d'environ 0,2 V au pH mesuré [18]. Cela a été confirmé expérimentalement et est illustré sur la figure S9. Le potentiel de réduction de Trolox est encore plus faible; son voltammogramme différentiel à impulsions a un potentiel de crête proche de 0,15 V. Pour cette raison, l'interférence dans le cas du Trolox devrait être plus importante. Ce pic supplémentaire interfère avec la mesure car l'interaction avec les ions Cu (I), qui fait l'objet de la détermination, est compliquée par la réduction d'acide gallique qui a lieu aux potentiels les plus positifs. Pour éviter cette situation, l'analyse a été exécutée de -0,3 V à +0,3 V, c'est-à-dire que SWV inversé a été utilisé. Dans ce cas, à mesure que le potentiel appliqué change, le signal de réduction de l'acide gallique n'est significatif qu'à des potentiels nettement supérieurs au potentiel de crête du signal Cu (II) comme on peut le voir sur la figure 4B. Par conséquent, les intensités de pic mesurées ne sont pas modifiées par le processus d'oxydation de l'antioxydant et des valeurs plus fiables sont obtenues.

La même interférence a été observée sur les voltamogrammes à onde carrée à balayage direct lorsque l'acide ascorbique a été étudié. La figure 5 montre les voltammogrammes à onde carrée inverse correspondant à l'addition de quantités croissantes d'acide ascorbique. Comme on peut le voir, lorsque la concentration en acide ascorbique augmente, le signal diminue de la même manière que dans le cas de l'acide gallique.



Voltammogrammes à ondes carrées à balayage inverse de solutions d'acide ascorbique 0,01 M après incubation pendant 1 h. Les quantités sont les volumes d'acide ascorbique dans 8 ml de solution d'incubation d'échantillon. Le volume final dans la cellule est de 50 ml. La flèche indique le potentiel initial et la direction du balayage.

A partir des données ci-dessus, les AOC relatifs des acides gallique et ascorbique peuvent être obtenus en traçant le pourcentage de diminution du courant de crête par rapport à la concentration ajoutée de l'antioxydant. Ceci est illustré à la figure 6.



Pourcentage de diminution des courants de pointe par rapport à la concentration de l'antioxydant ajouté.

Le rapport entre les concentrations d'antioxydants qui conduisent à un pourcentage de diminution donné (généralement 10%) est égal au rapport des AOC [10, 12, 18, 19, 20]. Le rapport entre les AOC de l'acide gallique et de l'acide ascorbique obtenu à partir des variations représentées sur la figure 6 est de 1,9. Les AOC obtenus à partir des mesures du CUPRAC, comme décrit dans la section 2, sont 3,0 pour l'acide gallique et 1,6 pour l'acide ascorbique, tous deux en équivalents Trolox. De plus, les AOC respectifs obtenus à partir des mesures DPPH sont de 2,0 et 1,1, respectivement. Par conséquent, les AOC relatifs des acides gallique et ascorbique obtenus par ces mesures sont respectivement de 1,9 (CUPRAC) et 1,8 (DPPH). Les valeurs obtenues par SWV inverse sont en bon accord avec ces valeurs.

4. Conclusions

La méthode présentée dans cet article permet de mesurer les AOC de la même manière que les méthodes spectrophotométriques «classiques». Les principaux avantages des mesures électrochimiques sont les suivants: (i) les mesures ne sont pas affectées par un excès ou un défaut dû à la couleur des échantillons ou au produit de la réaction (ou aux deux); (ii) les mesures sont effectuées dans des conditions quasi physiologiques (force ionique élevée et absence de solvant non aqueux).

Bibliographie

[1] KJ Davies Stress oxydatif: le paradoxe de la vie aérobie, Bio Chem. Soc. Symp., Volume 61 (1995), pp. 1-31

[2] BM Hybertson; B. Gao; SK Bose; JM McCorda **Stress oxydatif dans la santé et la maladie: le potentiel thérapeutique de l'activation de Nrf2**, *Mol. Aspects Med.*, Volume 32 (2011), pp. 234-246 | Article (https://doi.org/10.1016/j.mam.2011.10.006)

[3] Z. Liu; T. Zhou; AC Ziegler; P. Dimitrion; L. Zuo **Stress oxydatif dans les maladies neurodégénératives: des mécanismes moléculaires aux applications cliniques**, *Oxid. Med. Cellule. Longev.*, Volume 2017 (2017), 2525967

[4] R. Apak; K. Guclu; M. Ozyurek; SE Karademir Nouvel indice de capacité antioxydante totale pour les polyphénols alimentaires et les vitamines C et E utilisant leur capacité de réduction des ions cuivriques en présence de néocuproïne: méthode CUPRAC, *J. Agric. Food Chem.*, Volume 52 (2004), pp. 7970-7981 | Article (https://doi.org/10.1021/jf048741x)

[5] R. Amorati; L. Valgimigli **Avantages et limites des méthodes de test courantes pour les antioxydants** , *Free Radic Res.* , Volume 49 (2015), pp. 633-649 | Article (https://doi.org/10.3109/10715762.2014.996146)

[6] R. Apak; M. Ozyurek; K. Guclu; E. Çapanoglu Mesure de l' **activité / capacité antioxydante. 1. Classification, principes physico-chimiques, mécanismes et dosages basés sur le transfert d'électrons (ET)**, *J. Agric. Food Chem.*, Volume 64 (2016), pp. 997-1027 | Article (https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b04739)

[7] M. Özyurek; K. Güçlü; R. Apak Les principales méthodes de mesure des antioxydants du CUPRAC et modifiées , *Tr. Anal. Chem.* , Volume 30 (2011), pp. 653-664 | Article (https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.11.016)

[8] M. Özyurek; K. Strong; E. Tütem; S. Président; E. Erçag; E. Çelik; S. Baki; L. Yıldız; S. Karaman; R. Apak **Un** examen complet de la méthodologie CUPRAC, *Anal. Méthodes*, volume 3 (2011), p. 2439-2453 | Article (https://doi.org/10.1039/c1ay05320e)

[9] S. Ž. Gorjanović; MM Novaković; PV Vukosavijević; FT Pastor; VV Tešević; D. Ž. Dosage **polarographique de** Sužnjević **basé sur l'** élimination **du peroxyde d'hydrogène dans la détermination de l'activité antioxydante des boissons alcoolisées fortes**, *J. Agric. Food Chem.*, Volume 58 (2010), pp. 8400-8406 | Article (https://doi.org/10.1021/jf101158j)

[10] A. Palma; MR Montoya; JF Arteaga; JMR Mellado **Détermination de l'activité antioxydante des épices et de leurs principes actifs par voltampérométrie différentielle à impulsions**, *J. Agric. Food Chem.*, Volume 62 (2014), pp. 582-589 | Article (https://doi.org/10.1021/jf404578a)

[11] RE Brito; JMR Mellado; A. Palma; MR Montoya; JF Arteaga **Mécanisme d'électrooxydation du mercure en présence de peroxyde d'hydrogène et d'antioxydants**, *J. Electrochem. Soc.*, Volume 161 (2014), p. H854 | Article (https://doi.org/10.1149/2.1061412jes)

[12] P. Rivas; JMR Mellado **A la recherche d'une électrode fiable pour la surveillance de la réduction du peroxyde d'hydrogène en présence d'antioxydants**, *Electrochim. Acta*, volume 171 (2015), p. 150-155 | Article (https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.026)

[13] J. Agrisuelas; JJ García-Jareño; P. Rivas; JM Rodríguez-Mellado; F. Vicente **Electrochimie et électrocatalyse** d'un nanocomposite hybride Pt @ poly (rouge neutre), *Electrochim. Acta*, volume 171 (2015), p. 165-175 | Article (https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.120)

[14] MPR Romero; RE Brito; A. Palma; MR Montoya; JMR Mellado; R. Rodríguez-Amaro **Une méthode** électrochimique pour la détermination des capacités antioxydantes appliquées aux composants des épices et condiments , *J. Electrochem. Soc.* , Volume 164 (2017), p. B97-B102 | Article (https://doi.org/10.1149/2.0231704jes)

[15] AN Tufan; S. Baki; K. Guclu; M. Özyürek; R. Apak **Une nouvelle méthode de voltampérométrie différentielle à impulsions (DPV) pour mesurer la capacité antioxydante du complexe de néocuproïne cuivrique réduisant les polyphénols**, *J. Agric. Food Chem.*, Volume 62 (2014), pp. 7111-7117 | Article (https://doi.org/10.1021/jf5017797)

[16] A. Cárdenas; M. Gómez; C. Frontana **Développement d'une méthode électrochimique cuivrique de réduction de la capacité antioxydante (CUPRAC) pour l'analyse des antioxydants**, *Electrochim. Acta*, volume 128 (2014), p. 113-118 | Article (https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.191)

[17] A. Cárdenas; M. Gómez; C. **Méthode électrochimique de** Frontana **pour quantifier les antioxydants utilisant Cupricm Reducing Antioxidant Capacity, CUPRAC**, *Procedia Chem.*, Volume 12 (2014), pp. 62-65 | Article (https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.12.042)

[18] JF Arteaga; MR Montoya; A. Palma; G. Alonso-Garrido; S. Pintado; JMR Mellado **Comparaison des dosages** simples de voltamétrie cyclique (CV) et DPPH pour la détermination de la capacité antioxydante des principes actifs , *Molecules* , Volume 17 (2012), pp. 5126-5138 | Article (https://doi.org/10.3390/molecules17055126)

[19] A. Palma; MR Montoya; JF Arteaga; JMR Mellado **Analyse de l'interaction des piégeurs de radicaux avec les ROS électrogénérés à partir de peroxyde d'hydrogène**, *J. Electrochem. Soc.*, Volume 160 (2013), p. H213-H218 | Article (https://doi.org/10.1149/2.045304jes) [20] MPR Romero; RE Brito; JMR Mellado; J. González-Rodríguez; MR Montoya; R. Rodríguez-Amaro Explorer la relation entre la composition d'extraits d'aliments sains et leurs capacités antioxydantes déterminées par des méthodes électrochimiques et spectrophotométriques, LWT - Food Sci. Technol., Volume 95 (2018), p. 157-166 | Article (https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.04.079)



(https://www.academie-sciences.fr)

[M] Mathdoc (http://www.mathdoc.fr)

ISSN: 1631-0748 - e-ISSN: 1878-1543

© 2019-2020 Centre Mersenne (http://www.centre-mersenne.org) , l'Académie des Sciences (/chimie/) , et les auteurs

(2)