



**HAL**  
open science

## **Etude de l'influence de la température sur la cinétique d'adsorption du resvératrol**

Diénaba Tandjigora, Lovasoa Rakotondramasy-Rabesiaka, Mihasina Rabesiaka,  
Vincent Caqueret, Isabelle Mabile, Catherine Porte, Jean-Louis Havet

### ► **To cite this version:**

Diénaba Tandjigora, Lovasoa Rakotondramasy-Rabesiaka, Mihasina Rabesiaka, Vincent Caqueret, Isabelle Mabile, et al.. Etude de l'influence de la température sur la cinétique d'adsorption du resvératrol. 14e congrès de la société française de génie des procédés (SFGP 2013), Oct 2013, Lyon, France. ⟨hal-05456127⟩

**HAL Id: hal-05456127**

**<https://hal.science/hal-05456127v1>**

Submitted on 13 Jan 2026

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

## Etude de l'influence de la température sur la cinétique d'adsorption du resvératrol

TANDJIGORA Diénaba<sup>a</sup>, RABESIAKA Lovasoa<sup>a</sup>, RABESIAKA Mihasina<sup>c</sup>, CAQUERET Vincent<sup>a</sup>,  
MABILLE Isabelle<sup>b</sup>, PORTE Catherine<sup>a</sup> et HAVET Jean-Louis<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de génie de procédés pour l'environnement, l'énergie et la santé (LGP2ES, EA21)  
Conservatoire national des arts et métiers, 2 rue Conté 75003 Paris

<sup>b</sup>Laboratoire de génie des procédés, plasma et traitements de surface (LGPPTS, EA 3492)  
Chimie ParisTech 11 rue Pierre et Marie Curie 75005 Paris

<sup>c</sup>Laboratoire de chimie minérale, Faculté des Sciences  
Université d'Antananarivo BP 906, 101 Antananarivo, Madagascar

### Résumé

Le resvératrol est un polyphénol possédant un fort intérêt thérapeutique. Il présente une affinité avec un adsorbant de type polyamide qui permet sa récupération par un procédé d'adsorption. Une étude de l'influence de la température permet de comprendre les mécanismes intervenant dans ce processus. Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption à l'équilibre du polyamide est plus élevée à basse température. Les valeurs d'énergie d'activation et d'enthalpie montrent qu'il s'agit d'une adsorption de nature physique et exothermique. Le processus suit une cinétique d'ordre hybride comprise entre 1 et 2. Les interactions entre le resvératrol et l'adsorbant se feraient par l'intermédiaire de liaisons mono- ou bi-sites.

**Mots-clés :** Resvératrol, polyamide, adsorption, enthalpie d'adsorption, énergie d'activation

### 1. Introduction

Le resvératrol (3,5,4'-trihydroxystilbene) est un polyphénol synthétisé par les plantes en réponse à un stress extérieur : une phytoalexine (Figure 1). Il est isolé pour la première fois en 1940 dans les racines d'hellébore blanche (*Veratrum grandiflorum* O. Loes). Depuis, cette molécule a été identifiée chez de nombreuses espèces, la vigne et ses dérivés étant les principales sources alimentaires (Burns *et al* 2002). A la fin des années 1980, une relation entre la consommation modérée de vin rouge et la diminution des maladies cardiovasculaire a été établie (French Paradox) (Renaud S. et De Lorgeril, 1992). Ces propriétés cardioprotectrices sont attribuées à la présence de polyphénols antioxydants dans le vin et en particulier au resvératrol. Par la suite, différentes études ont mis en évidence des propriétés anti-inflammatoires, anti-tumorales et neuro-protectrices (King *et al* 2006).

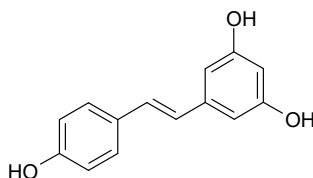


Figure 1. *trans*-resvératrol

Des travaux ont été effectués dans un but de récupération du resvératrol à partir de matrices végétales telles que la renouée du Japon et les dérivés de la vigne. Des procédés d'extraction par solvant sont largement utilisés (Mantegna *et al.* 2012). Une étude a montré que l'extraction liquide-liquide du

---

\* Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : havet@cnam.fr

resvératrol à partir du vin présentait un excellent rendement mais une mauvaise sélectivité. (Rabesiaka *et al* 2011). Par ailleurs, le resvératrol présente une affinité avec certains polymères qui permet sa rétention par adsorption. Actuellement, cette propriété est principalement utilisée à des fins analytiques (Godoy-Caballero *et al* 2010). Cet article se propose d'étudier la récupération du resvératrol par un procédé d'adsorption. Le choix de l'adsorbant s'est porté sur un polymère de type polyamide. L'étude cinétique de l'influence de la température, réalisée en solutions étalons, permettra de comprendre les mécanismes impliqués dans ce processus.

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1 Adsorbat et polyamide adsorbant

Le *trans*-resvératrol utilisé présente une pureté de 99% GC (Sigma-Aldich). Une solution mère de concentration 605 mg.L<sup>-1</sup> est préparée par solubilisation de la quantité requise de *trans*-resvératrol dans l'éthanol. Des solutions de concentration 6,05 mg.L<sup>-1</sup> sont ensuite obtenues par dilution de la solution mère dans l'eau distillée.

Le polyamide utilisé est fourni sous forme de poudre broyée, par la société Rhodia. La granulométrie est comprise entre 80 et 100 µm. Une analyse par Microscopie à Balayage Electronique (MEB) montre des particules de formes hétérogènes et possédant une surface irrégulière (Figure 2). De plus, l'analyse de surface BET a montré que le polyamide ne possédait pas de surface spécifique, c'est-à-dire une absence de porosité.

### 2.2 Etude en réacteur fermé

Les expériences sont réalisées en réacteurs fermés. Un volume V<sub>0</sub>=100 mL d'une solution de resvératrol de concentration C<sub>0</sub>=6,05 mg.g<sup>-1</sup> est introduite dans un erlenmeyer fermé avec une masse w=0,25 g de polyamide. Le mélange est maintenu à l'abri de la lumière du fait de la photosensibilité du resvératrol. L'agitation est assurée par un agitateur magnétique à la vitesse de 250 tr.min<sup>-1</sup>. La température du milieu est fixée à l'aide d'un bain thermostaté à des températures allant de 293 à 333 K. Le temps d'expérience est de 180 min, durée pour laquelle l'équilibre est atteint. Des prélèvements de 1 mL sont effectués à différents intervalles de temps et analysés par Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance (CLHP) et la capacité d'adsorption à l'instant t est calculée par l'Equation (1).

$$q_t = \frac{C_0 V_0 - C_t V_t}{w} \quad (1)$$

où q<sub>t</sub> (mg.g<sup>-1</sup>) est la capacité d'adsorption à l'instant t, C<sub>0</sub> et C<sub>t</sub> (mg.L<sup>-1</sup>) sont respectivement les concentrations à l'instant initial et à l'instant t, V<sub>0</sub> et V<sub>t</sub> (L) sont respectivement les volumes à l'instant initial et à l'instant t et w (mg) est la masse d'adsorbant.

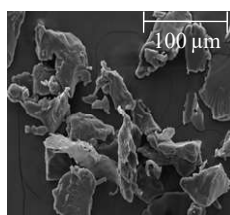


Figure 2. Image MEB du polyamide

### 2.3 Analyse CLHP

Après filtration à travers un filtre seringue en polytetrafluoroéthylène (PTFE) (diamètre 25 mm, pores 20 µm), les échantillons sont analysés par CLHP sur une colonne Supelcosil C18 (18,5 µm 250 × 4,6 mm) thermostatée à 35°C. La colonne est connectée à une pompe Shimadzu LC-10AD. L'élution se fait de manière isocratique grâce à un solvant composé d'un mélange eau, acétonitrile et acide acétique (75/20/5 en volume) à un débit de 0,5 mL.min<sup>-1</sup>. La détection a été réalisée un détecteur UV Shimadzu SPD-6A réglé à la longueur d'onde de 305 nm (λ<sub>max</sub> du *trans*-resvératrol). Un passeur d'échantillons Varian 400

permet l'injection d'un volume de 10 µL de solution. Dans ces conditions, le temps de rétention est de 17 min.

### 3. Modèles cinétiques

Le processus d'adsorption se déroule selon plusieurs étapes qui régissent la cinétique d'adsorption : la diffusion externe, la diffusion interne permet le transport des molécules à l'intérieur des pores et la fixation par une réaction ou interaction de surface. De nombreux modèles ont été développés pour décrire les différentes étapes de diffusion et de réaction (Ho et McKay 1998). Dans le cas présent, l'adsorbant utilisé est non poreux, la diffusion interne n'intervient donc pas dans ce processus. Par ailleurs, une agitation mécanique suffisante permet de négliger l'étape de diffusion externe. Dans la littérature, l'utilisation des modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre est fortement privilégiée pour décrire les interactions adsorbant-adsorbé (Rudzinski et Plazinski 2006).

Le modèle du pseudo-premier ordre suppose une fixation mono-site de l'adsorbé. Il est représenté par l'Equation (2)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

Le modèle du pseudo-second ordre implique une fixation bi-sites. Il est décrit par l'équation (3).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Dans le cas où la formation de mono-interactions et de bi-interactions peut avoir lieu simultanément, l'équation (4) peut être utilisée. Ce modèle permet de décrire les cinétiques d'adsorption d'ordre hybride (Liu et Shen 2008).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) + k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

où  $q_e$  et  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) sont respectivement les capacités d'adsorption à l'équilibre et à l'instant  $t$ ,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) est la constante cinétique d'ordre 1 et  $k_2$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) est la constante cinétique d'ordre 2.

Dans chacun des cas, les constantes du modèle sont déterminées à l'aide du logiciel Kaleidagraph© qui maximise le coefficient de corrélation  $R^2$ .

## 4. Résultats et discussions

### 4.1 Influence de la température

Les résultats du suivi cinétique de l'adsorption en fonction du temps sont représentés sur la Figure 3. Elle montre que la quantité adsorbée augmente rapidement dans les premières minutes de l'adsorption puis ralentit progressivement jusqu'à atteindre un équilibre. Les valeurs de capacités d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ), et des constantes d'équilibre d'adsorption ( $K_{ads}$ ) pour chaque température sont répertoriées dans le Tableau 1. L'augmentation de la température entraîne une diminution de la capacité d'adsorption à l'équilibre. Le processus est donc de nature exothermique. Par ailleurs, dans les conditions expérimentales de l'étude, le rendement d'adsorption est élevé avec un minimum de 92% obtenu à 60°C.

Tableau 1. Capacité d'adsorption à l'équilibre et constante d'équilibre d'adsorption à différentes températures

Température (K)	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$K_{ads}^a$
293	2,416± 0.009	241
303	2,40± 0.03	120
313	2,36± 0.05	48
323	2,31± 0.02	21
333	2,22± 0.03	11

<sup>a</sup> $K_{ads}$  = rapport des quantités adsorbées sur quantités libres à l'équilibre

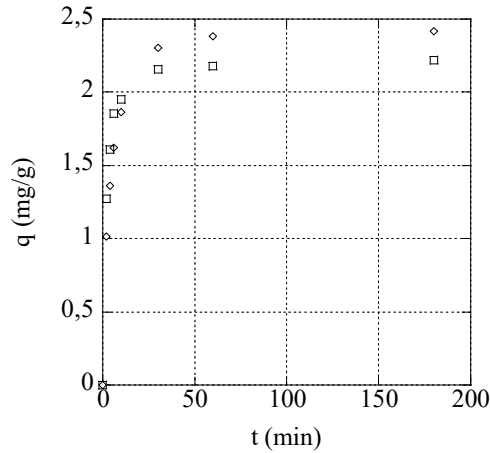


Figure 3. Evolution de la capacité d'adsorption du polyamide en fonction du temps à 293 K (◇) et 333 K (□) (granulométrie : 80-100  $\mu\text{m}$ , concentration en resvératrol : 6,05  $\text{mg.L}^{-1}$ , solvant : eau à 1% d'éthanol, masse nylon : 0,25 g, vitesse d'agitation : 250  $\text{tr.min}^{-1}$ )

Les paramètres thermodynamiques sont calculés afin de confirmer la nature de l'adsorption. Les variations d'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ), d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ), permettent également d'évaluer l'exothermicité ainsi que la spontanéité du phénomène. Les valeurs d'enthalpie et d'entropie sont accessibles par la relation de Van't Hoff (Equation 5)

$$\ln K_{ads} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (5)$$

La variation d'énergie libre est calculée à l'aide de l'équation 6.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K_{ads} \quad (6)$$

où  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  sont exprimées en  $\text{kJ.mol}^{-1}$  et  $\Delta S^\circ$  en  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . R (8,314  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) est la constante des gaz parfait,  $K_{ads}$  est la constante d'équilibre et T (K) est la température.

La variation d'énergie libre est négative et égale à  $-13 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cela montre la spontanéité de l'adsorption et la faisabilité du phénomène. La variation d'entropie est égale à  $-172 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Cette valeur négative indique une augmentation de l'ordre à l'interface solide liquide qui est reliée au phénomène d'adsorption physique (Amin 2009). La valeur négative de  $\Delta H^\circ$  de  $-64 \text{ kJ.mol}^{-1}$  confirme d'exothermicité du processus d'adsorption. Compte tenu de la structure de l'adsorbant et de l'adsorbé, les interactions se font probablement par le biais de liaisons hydrogènes. Cependant l'enthalpie de formation de ces liaisons est comprise entre 8 et 40  $\text{kJ.mol}^{-1}$  ; compte tenu des propriétés d'additivité des enthalpies et de la valeur obtenue par le calcul, il est possible d'envisager la formation d'interactions multiples entre les deux composés.

#### 4.2 Modélisation cinétique

Les constantes cinétiques et les capacités d'adsorption calculées à l'aide des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et ordre hybride sont répertoriées dans le Tableau 2. Pour les trois modèles considérés, les coefficients de corrélation obtenus sont relativement élevés et particulièrement pour les modèles de pseudo-second ordre et d'ordre hybride avec des valeurs de  $R^2$  supérieures à 0,998. Les résultats montrent d'une part que les constantes cinétique augmente avec la température et ce quel que soit le modèle utilisé. Par ailleurs, les constantes cinétiques d'ordre hybride et de pseudo-second ordre sont du même ordre de grandeur. La Figure 4 illustre l'évolution des capacités d'adsorption à l'équilibre en fonction de la température ; elle montre que les valeurs expérimentales sont parfaitement en accord avec le modèle hybride et qu'elles sont comprises entre les deux modèles de pseudo-premier et pseudo-second ordre. Par ailleurs, le modèle hybride permet d'obtenir une meilleure corrélation. Il est donc possible de déduire que le modèle suit une cinétique d'ordre hybride comprise entre 1 et 2 indiquant l'existence de mono- et de bi-interactions adsorbant-adsorbé.

Tableau 2. Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption à différentes températures (granulométrie : 80-100  $\mu\text{m}$ , concentration en resvératrol : 6,05  $\text{mg.L}^{-1}$ , solvant : eau à 1% d'éthanol masse de nylon : 0,25 g)

Modèles	T (K)	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
Pseudo-premier ordre	293	2,33	0,21	-	0,980
	303	2,32	0,29	-	0,981
	313	2,29	0,32	-	0,978
	323	2,23	0,35	-	0,983
	333	2,13	0,39	-	0,985
Pseudo-second ordre	293	2,49	-	0,13	0,998
	303	2,46	-	0,19	0,999
	313	2,44	-	0,22	0,998
	323	2,35	-	0,26	0,999
	333	2,25	-	0,30	0,998
Ordre hybride	293	2,43	0,025	0,12	0,999
	303	2,41	0,032	0,18	0,999
	313	2,39	0,033	0,21	0,999
	323	2,31	0,041	0,24	0,999
	333	2,21	0,041	0,28	0,998

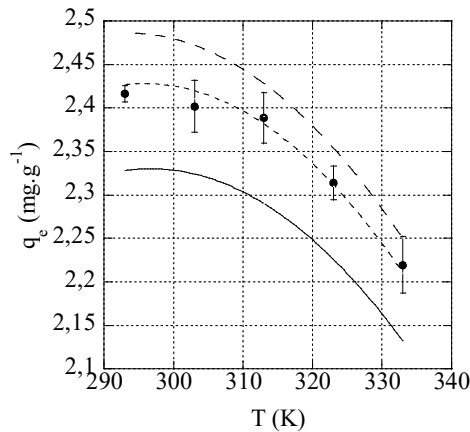


Figure 3. Evolution de la capacité d'adsorption du polyamide en fonction de la température : expérimental ( $\bullet$ ), pseudo-premier ordre (—), pseudo-second ordre (---) et ordre mixte (- -)

Le calcul de l'énergie d'activation est réalisé à l'aide de la loi d'Arrhenius (Equation 7) pour les constantes cinétiques  $k_1$  et  $k_2$  déterminées à l'ordre hybride.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

où  $k$  est la constante de vitesse,  $A$  le facteur pré-exponentiel,  $R$  ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) la constante des gaz parfait,  $T$  (K) la température et  $E_a$  ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) l'énergie d'activation.

Les énergies d'activation calculées sont faibles, respectivement de 10 et 15  $\text{kJ.mol}^{-1}$  pour  $k_1$  et  $k_2$ . Ces valeurs inférieures à 40  $\text{kJ.mol}^{-1}$  confirment que l'adsorption du resvératrol sur le polyamide est de nature physique (Nollet *et al.* 2003).

#### 4. Conclusion

Ces travaux révèlent que l'adsorption du resvératrol sur le polyamide est un processus exothermique. Les valeurs d'énergie d'activation et d'enthalpie indiquent qu'il s'agit d'une physisorption impliquant la formation d'interactions mono-sites ou bi-sites. Il est probable qu'elles s'établissent entre les fonctions hydroxyles du resvératrol et les fonctions amides de l'adsorbant.

## Références

- Amin N.K., 2009, Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics, *J. Hazard. Mat.* 165, 52
- Burns J., Yokota T., Ashihara H., Lean M., Crozier A., 2002, Plant Foods and Herbal Sources of Resveratrol, *J. Agric. Food Chem.* 50, 3337
- Counet C., Callemien D., Collin S., 2006. Chocolate and cocoa: New sources of trans-resveratrol and trans-piceid, *Food. Chem.* ; 98:649-657
- Ho Y.S. et McKay G., 1998, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Trans IChemE* 76B, 183
- Godoy-Caballero M.d.P., Airado-Rodríguez D., Durán-Merás I., Galeano-Díaz T., 2010, Sensitized synchronous fluorimetric determination of trans-resveratrol and trans-piceid in red wine based on their immobilization on nylon membranes, *Talanta* 82, 1733
- King R.E., Bomser J.A., Min D.B., 2006, Bioactivity of resveratrol *Compr Rev Food Sci F* 5, 65
- Liu Y. et Shen L., 2008, From langmuir kinetics to first- and second-order rate equations for adsorption, *Langmuir* 24, 11625
- Mantegna S., Binello A., Boffa L., Giorgis M., Cena C., Cravotto G., 2012, A one-pot ultrasound-assisted water extraction/cyclodextrin encapsulation of resveratrol from *Polygonum cuspidatum*, *Food Chem.* 130, 746
- Nollet H., Roels M., Lutgen P., Van der Meer P., Verstraet W., 2003, Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere* 53, 655
- Rabesiaka M., Rakotondramasy-Rabesiaka L., Mabilille I., Porte C., Havet J.-L., 2011, Extraction of trans-resveratrol from red wine and optimization by response surface methodology, *Sep. Pur. Tech.* 81, 56
- Renaud S. et De Lorgeril, 1992, Wine alcohol, platelets, and the French paradox for coronary heart disease, *The Lancet* 339, 1523
- Rudzinski W. et Plazinski W., 2006, Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo-second order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport, *J. Phys. Chem. B* 110, 16514

---

## Temperature dependence of the adsorption kinetics of resveratrol

TANDJIGORA Diénaba<sup>a</sup>, RABESIAKA Lovasoa<sup>a</sup>, RABESIAKA Mihasina<sup>c</sup>, CAQUERET Vincent<sup>a</sup>,  
MABILILLE Isabelle<sup>b</sup>, PORTE Catherine<sup>a</sup> and HAVET Jean-Louis<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de génie de procédés pour l'environnement, l'énergie et la santé (LGP2ES, EA21)  
Conservatoire national des arts et métiers, 2 rue Conté 75003 Paris

<sup>b</sup>Laboratoire de génie des procédés, plasma et traitements de surface (LGPPTS, EA 3492)  
Chimie ParisTech 11 rue Pierre et Marie Curie 75005 Paris

<sup>c</sup>Laboratoire de chimie minérale, Faculté des Sciences  
Université d'Antananarivo BP 906, 101 Antananarivo, Madagascar

## Abstract

Resveratrol is a polyphenol which has shown promising bioactivities. Because of his affinity with polyamides polymers, it can be removed by an adsorption process. The study of temperature effect on resveratrol adsorption, allows the process understanding. Kinetics studies on standard solutions have shown that adsorption capacity is higher at low temperature. Adsorption kinetics can be described by a hybrid-order rate varying between order 1 and 2. The negative value obtained for the adsorption enthalpy means an exothermic process. Moreover, the activation energy and the adsorption enthalpy are weak. Therefore, the process corresponds to a physical adsorption via mono- or bi-sites-occupancy.

**Keywords:** Resveratrol, polyamide, adsorption, adsorption enthalpy, activation energy

---

\* Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : havet@cnam.fr