

A2

**DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

⑫

N° 80 26428

Se référant : au brevet d'invention n° 80 09664 du 29 avril 1980.

⑤4 Procédé de modification des caractéristiques physiques et bio-chimiques du sang d'animaux après abattage, produits industriels obtenus et applications dérivées.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl. ³). B 01 J 20/24; C 04 B 13/24.

⑫ Date de dépôt..... 12 décembre 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : Europe, 16 mai 1980, n° 80400685.6.

④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 47 du 20-11-1981.

⑦1 Déposant : BALSSE Christian, DOUX Camille et TASTET Jean, résidant en France.

⑦2 Invention de : Christian Balsse, Camille Doux et Jean Tastet.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Cabinet Chenard,
57, rue de Clichy, 75009 Paris.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

Le brevet principal décrit notamment un nouveau produit industriel constitué par du sang d'animaux dont les caractéristiques physico-chimiques ont été modifiées par application d'un traitement thermique consistant à main-
5 tenir le sang liquide en état d'agitation lente et, simultanément, à élever progressivement sa température jusqu'au voisinage de sa température d'ébullition, le chauffage étant arrêté dès que ce niveau thermique est atteint.

L'on constate que le sang présente alors un nouvel
10 état physico-chimique qui sera défini ci-après, le produit nouveau ainsi obtenu étant susceptible de se conserver très longtemps à l'air libre.

Ce nouvel état a été défini au brevet principal autant qu'il pouvait l'être par la simple observation
15 visuelle. Selon cette définition, le nouveau produit se présente comme une phase grumeleuse de couleur marron foncé, analogue à du marc de café bien que présentant une granulation plus grosse, cette phase grumeleuse étant stable, humide et ne tachant pas les doigts.

20 Le présent certificat d'addition a pour objet de rendre compte des observations et mesures effectuées en vue d'affiner la définition de l'invention et tenter de formuler une explication du phénomène.

Il a également pour objet de fournir des détails et pré-
25 cisions supplémentaires sur certaines applications du produit nouveau revendiqué.

Ainsi, en vue de donner à la définition rappelée ci-dessus de ce produit nouveau un caractère plus précis, des observations ont été faites à la loupe binoculaire et des macro-
30 tographies ont été faites dans ces conditions. Il a ainsi constaté que, sous un grossissement de 30 fois environ, la phase grumeleuse se présentait comme un agrégat de nodules plus ou moins isolés, adhérents entre eux, formant ainsi des masses de dimension millimétrique (approximativement
35 0,5 mm à 2 mm).

Cependant l'observation attentive de ces nodules de forme quelque peu irrégulière a montré qu'ils étaient eux-mêmes constitués par un agglomérat de granules beaucoup plus petits et d'apparence sphéroïdale.

Par ailleurs, les observations effectuées, dans les mêmes conditions, sur du sang coagulé à la chaleur, sans agitation lente, ont confirmé le fait, déjà connu, que ce sang coagule alors en une masse homogène assez analogue à ce qui est désigné en matière culinaire comme un "flan"; cette masse qui nécessite un démoulage et qui peut être facilement coupée au couteau sera ci-après désignée par l'expression "structure flan" par souci de simplification.

10 Afin de mieux mettre en évidence les différences entre la structure grumeleuse et la structure flan, on a eu recours à un microscope à balayage de marque JEOL type J.S.M - U3 assisté d'un système EDAX (Energy Dispersive Analysis of X-Rays), lui-même assisté d'un
15 ordinateur susceptible de traiter les données et de les mettre en mémoire.

Il est ici rappelé que le système EDAX permet ainsi, par simple interrogation par bombardement électronique, sous vide très poussé, d'un échantillon à analyser, d'obtenir instantanément par analyse du spectre énergétique de rayonnement X diffusé de ce fait, la composition, en corps simples, de la couche superficielle de cet échantillon, dans l'ordre de la classification de Mendeleïev en abscisses, par un tracé de symbolisation conventionnelle fournissant, en ordonnées, les proportions relatives desdits corps simples. Le rappel, sur l'écran de visualisation, et selon une symbolisation différente, des caractéristiques d'un précédent échantillon de composition non identique précédemment mises en mémoire, permet de souligner les différences respectives de teneur pour tous les corps simples de la Nature. L'analyse concerne une épaisseur de la partie superficielle de l'échantillon qui peut varier, d'une façon générale, de
35 0,1 micron à plusieurs microns, selon la tension

d'accélération des particules qui est appliquée à l'appareil; la présence d'un corps déterminé se traduit sur l'écran par une sorte de "pic" dont la hauteur est liée à la quantité dudit corps contenue dans le volume analysé de l'échantillon et l'ordinateur permet de calculer la valeur numérique de l'intégrale du pic correspondant.

Il sera compris que les clichés obtenus au microscope électronique à balayage sont de reproduction difficile dans le cadre des procédés graphiques autorisés en matière de brevets d'invention. Il peut cependant être indiqué que ces clichés réalisés pour chacun des deux échantillons de structure flan et de structure grumeleuse, respectivement aux grossissements $\times 30$, $\times 300$, $\times 1000$ et $\times 5000$ et sans déplacement d'échantillon, ont pleinement confirmé les clichés obtenus en macrophotographie.

C'est-à-dire que le sang de structure grumeleuse montre une hétérogranulométrie caractéristique et une structure générale de type "agrégat".

Aucune confusion n'est possible avec la structure flan, coupable au couteau; dans ce dernier cas, et quelque soit le grossissement, il s'agit manifestement d'une structure compacte continue et homogène. Au grossissement $\times 1000$ la surface est très faiblement ondulée sans qu'apparaisse aucun début de résolution de cette surface pratiquement uniforme qui correspond en fait à l'aspect de gel de la structure flan, à la seule exception de quelques fissures, en dehors de la partie centrale du cliché effectué, analogues à celles, de plus grande dimension, que l'on peut constater à l'oeil nu sur une telle structure flan ou gel. Par contre, au grossissement $\times 5000$ pour lequel seule est concernée une plage exempte de fissure, l'image de surface est pratiquement uniforme et non reproductible.

Il en est tout autrement de l'échantillon de structure grumeleuse pour lequel notamment les clichés à x 1000 et x 5000 font nettement apparaître la granulométrie de la dite structure, parfaitement mesurable et dans laquelle les formations sphéroïdales de sang grumeleux peuvent être appréciées comme présentant un diamètre de l'ordre de 1 à 5 microns.

Une explication peut être donnée de ce phénomène non encore décrit ni mis en application en ce qui concerne les possibilités d'applications industrielles qu'il implique.

En effet, l'état d'agitation lente dans lequel est maintenu le sang dès le début du traitement thermique a pour effet de mettre la matière en un état de division qui, pour que son état d'équilibre thermodynamique soit conservé, engendre des particules sphéroïdales soumises aux lois de la tension interfaciale ou de la tension superficielle qui ne sont que deux aspects d'un même phénomène.

De façon plus précise, la dite matière constituée par le sang, s'organise physiquement en cet état.

Or, le sang contenant des protéines, et tout spécialement le plasma, ces particules coagulent en cet état de division et de façon irréversible sous l'action de la chaleur à laquelle elles sont soumises dans le même temps.

L'attention doit ici être attirée sur un certain nombre de facteurs qui favorisent et/ou déterminent cette coagulation sous forme de particules sphéroïdales de très faible diamètre. En effet :

- le sang n'est aucunement une solution homogène puisqu'il est constitué par un milieu liquide colloïdal qui contient en suspension les "éléments figurés" du sang,

- c'est-à-dire des globules de différentes natures tels que les hématies et les leucocytes, de même que des fragments de cellules qui sont les plaquettes sanguines, ces éléments, également de nature colloïdale, étant
- 5 assimilables à des pseudo-solides par rapport au pseudo liquide constitué par le plasma. Il est donc normal que l'agitation lente, appliquée, selon l'invention, au sang, favorise la mise de celui-ci en état de division.
- 10 - il est connu que les colloïdes constituant les éléments figurés du sang présentent une tension superficielle supérieure à celle du plasma puisque, notamment, ils sont parfaitement "mouillés" par ce dernier, sans, pour autant, lui être miscibles.
- 15 - il est également connu que la tension superficielle du sérum du sang, qui n'est autre que du plasma (80 gr. de protéines par litre), qui a perdu son fibrinogène (4 gr. par litre) à la suite de la formation du caillot des
- 20 éléments figurés, est très faible à la température ambiante. Elle est, selon les "tables scientifiques" Documenta GEIGY" (6ème édition page 564) de 57 à 58 dynes/ Cm à la température de 16-18°C. En outre, les mêmes tables notent qu'elle s'abaisse à 47 dynes/cm. à la
- 25 température de 37°C. La mesure de la tension superficielle du plasma, peu différente de celle du sérum en raison de leur teneur très voisine en protéines identiques, n'a pas été faite dans le cadre de la présente invention qui présente essentiellement un caractère
- 30 industriel. Sans que l'on ait à formuler une hypothèse sur le profil de la courbe de variation de cette tension superficielle du plasma, en fonction de sa température, il est cependant évident que pour la température voisine de 80°C pour laquelle on constate dans les con-
- 35 ditions du mode opératoire indiqué, le commencement de la transformation du sang liquide en structure grumeleuse, qu'après que le plasma soit passé de 37° C à 80°C la tension superficielle du plasma a atteint une valeur

beaucoup plus faible encore.

- ceci explique que l'état de division créé par l'agitation lente du sang donne naissance, selon les lois
5 de la tension superficielle, à des formations sphéroïdales qui, pour la température voisine de 80°C. où se réalise la coagulation des protéines, présentent le diamètre extrêmement petit qui a pu être mesuré sur les clichés obtenus au microscope électronique.

10

Il doit être précisé que, par agitation lente, il faut entendre une agitation qui ne détermine pas, selon un processus connu, la transformation du fibrinogène du sang en fibrine, ce qui aurait pour effet d'encrasser
15 des appareillages de traitement et de déterminer la perte de 4% de la teneur plasmatique en protéines puisque le fibrinogène est lui-même une protéine.

Bien entendu, au cours de la transformation en structure
20 grumeleuse, il se produit un phénomène de collage plus ou moins accusé entre certaines des particules voisines, ce qui explique la formation de nodules de grosseur plus ou moins importante eux-mêmes reliés, pour les mêmes raisons, dans une structure générale de type agrégat.

25

Il doit être toutefois compris que cette structure générale est de cohésion relativement faible, ce qui explique que l'ensemble apparait finalement comme une réunion d'agrégats plus ou moins importants, indépendants les uns des autres et qui se comportent sensiblement à la manière d'un marc de café, c'est-à-dire que
30 cet ensemble grumeleux peut être versé, transvasé ou épandu sans la moindre difficulté. Il en est évidemment tout au contraire de la structure flan, qui, après
35 démoulage hors du récipient où l'on a effectué sa coagulation, nécessiterait au moins un broyage pour parvenir à un résultat quelque peu analogue.

Encore convient-il de souligner que la relative faiblesse de liaison par collage entre les micro-particules sphéroïdales élémentaires de la structure grumeleuse qui vient d'être définie ci-dessus, aboutit à une aptitude très supérieure à la transformation bio-chimique par les agents extérieurs, par exemple lorsque ladite structure est utilisée comme engrais par épandage, ou encore à une grande aptitude à la dispersion lorsqu'à titre d'autres exemples, elle est utilisée comme adjuvant dans le cadre de la fabrication de pâte de ciment ou de produits analogues ou de pâtes destinées à être soumises à une cuisson.

Ainsi, les constatations, d'aspects à première vue purement scientifiques, par lesquelles a débuté le présent exposé, se révèlent en fait d'une très grande importance du point de vue industriel, non seulement en ce qui concerne la possibilité ou facilité de manipulation du sang transformé en phase ou structure grumeleuse, qu'en ce qui concerne son comportement du point de vue de la possibilité des transformations bio-chimiques par lesquelles peut se concrétiser son action ultérieure et également en ce qui concerne la possibilité de sa dispersion dans le cadre de son utilisation comme adjuvant par exemple d'une fabrication de pâte de ciment ou similaire.

En ce qui concerne l'utilisation comme engrais ou adjuvant d'engrais, il faut remarquer que la coagulation sous forme de particules élémentaires de très faible diamètre favorise la bio-transformation de la structure grumeleuse sans pour autant supprimer complètement un certain effet de retard qui est toujours favorable dans de telles utilisations.

En ce qui concerne l'utilisation comme adjuvant dans la fabrication des pâtes telles que les pâtes de ciment

il a été constaté que la présence, dans la proportion de 1% environ, de sang en structure grumeleuse dans de telles pâtes de ciment a pour effet, d'une part, de supprimer la formation de bulles d'air sphériques de diamètre important de l'ordre de 1 à 5 millimètres qui apparaissent dans les procédés connus et sont des facteurs de moindre résistance à la rupture par l'importance des vides qu'elles déterminent, et à l'inverse, de favoriser une micro-porosité des dites pâtes au sein desquelles apparaissent des micro-cavités de répartition pratiquement uniforme au sein de la pâte, et qui, observées au microscope électronique après rupture d'une éprouvette témoin apparaissent comme présentant une surface interne d'aspect irrégulier et une dimension de l'ordre de 1/100 de mm. à 5/100 de mm. avec présence exceptionnelle de quelques cavités, atteignant au maximum 10/100 de mm.

Sans que les causes de cette modification de structure des pâtes de ciment (qui s'étend également aux bétons qui en comportent), aient pu être scientifiquement mises en évidence à ce jour, il semble que les dites causes résident dans la modification des conditions de tension superficielle et de tension interfaciale dues à la présence, au sein de la pâte de ciment, de sang dont on sait que la tension superficielle est de l'ordre de 57 dynes/cm. à la température de 18°C. Par ailleurs, l'on sait que cette tension superficielle s'abaisse encore avec une élévation de température, ce qui est le cas dans le cadre de la réaction de prise du ciment dont l'on sait qu'elle est nettement exothermique.

L'utilisation de sang ainsi transformé en structure grumeleuse entraîne effectivement sur les pâtes de ciment, d'importantes modifications de comportement tant avant qu'après la solidification de celui-ci et dont il sera rendu compte ci-après, au cours de

l'analyse des mesures comparatives qui ont été effectuées.

5 Les caractéristiques de l'invention qui n'ont pas encore été mises en évidence dans l'exposé qui précède seront bien comprises à la lecture de la description qui va suivre faite en référence aux dessins annexés dans lesquels :

10 la figure 1 est une vue schématique d'un appareillage de traitement thermique du sang selon l'invention, faisant appel à un cycle continu d'opérations.

15 les figures 2 et 3, 4 et 5, 6 et 7, représentent, deux à deux, la structure flan et la structure grumeleuse photographiées au microscope électronique, respectivement sous les grossissements x30, x300 et x1000,

20 la figure 8 montre de même la structure grumeleuse sous le grossissement x5000,

25 la figure 9 représente le tracé obtenu à l'appareil EDAX, des compositions chimiques respectives des couches superficielles respectives de la structure flan et de la structure grumeleuse,

30 la figure 10, un graphe des courbes de vitesse de prise d'une pâte de ciment pour trois éprouvettes dont une éprouvette témoin, une éprouvette contenant 1,5% de sang transformé en structure grumeleuse et une éprouvette contenant 1, 5% de sang lyophilisé

35 et la figure 11 un tableau traduisant, sous forme numérique les principales constatations qui peuvent être déduites de la figure 10.

A la figure 1, l'appareillage comporte essentiellement un élévateur à vis d'Archimède disposé en position

inclinée, à la partie inférieure duquel est amené le sang liquide préchauffé à environ 60°C.

5 Ainsi que le montre la figure, l'élévateur est constitué schématiquement de la manière suivante:

10 Le sang anticoagulé et préalablement préchauffé approximativement à 60°C par exemple sur un réchauffeur à plaques schématisé en 1 dans lequel il est introduit en 2 à une température de 15 à 20° C par exemple, est déversé par l'orifice 3 dans un bac 20 dans lequel plonge l'extrémité inférieure d'un organe cylindrique 21 à l'intérieur duquel une vis d'Archimède 22 est entraînée en rotation par un moyen convenable 33.

15 Des moyens de contrôle, qui n'ont pas été représentés et sont de conception classique, sont aménagés de manière que le liquide ne dépasse pas un niveau maximum qui est matérialisé en 37 sur la figure.

20 L'organe cylindrique 21 présente deux parois coaxiales déterminant un espace annulaire 23 à l'intérieur duquel peut circuler un fluide porté à température convenable, amené par des orifices d'admission tels que 25 24, 25 et d'évacuation, non représentés.

30 L'espace annulaire 23 est en outre, de préférence, divisé radialement par une cloison 26 en deux espaces 23a, 23b, respectivement desservis par les orifices d'entrée 24, 25, de manière à permettre de soumettre le sang à une ambiance thermique de plus en plus élevée au fur et à mesure qu'il va être élevé par la vis d'Archimède de l'orifice d'entrée 27 jusqu'à l'orifice d'évacuation 28 selon une loi de croissance de température qui sera 35 définie ci-après.

De plus, la dite vis d'Archimède présente elle-même une double paroi définissant un volume hélicoïdal 32 à l'

intérieur duquel peut circuler un fluide amené à une température de l'ordre de 100 à 110°C et qui y est introduit de toute manière convenable par exemple au niveau de l'extrémité supérieure 29a de son axe creux 29.

Enfin, à l'aplomb de l'orifice 28 est disposée l'une des extrémités d'une bande transporteuse perméable 34 sous laquelle est aménagée une trémie 35 permettant la récupération du léger rendu liquide qui a été mentionné ci-dessus, dans un bac 30 qui est relié au bac de réception 20 par une canalisation convenable 31 munie d'une vanne 36 et de moyens de pompage 7 aménagés de manière à réintégrer le dit rendu au flux de sang liquide déversé dans le bac 20.

Le dispositif fonctionne de la manière suivante :

Lorsque la vis d'Archimède est entraînée en rotation, elle prend en charge et élève à chaque tour de rotation une certaine quantité du sang anticoagulé contenu dans le bac 20 et elle l'achemine de façon en elle-même bien connue, de l'orifice 27 vers l'orifice 28 et en le maintenant par son mouvement propre, en état d'agitation lente, vers la partie supérieure de l'organe cylindrique 21. Au cours de cette progression, le sang est soumis à l'action de la chaleur provenant, d'une part, du fluide qui circule dans l'espace 23a, puis 23b et, d'autre part, par simple contact avec la vis elle-même, à l'action de la chaleur qui circule dans l'espace hélicoïdal 32. Sa température s'élève donc progressivement.

Par ailleurs, ainsi qu'il a été indiqué ci-dessus, la réaction de transformation en phase grumeleuse débute aux environs de 80° C et il est souhaitable qu'à partir de cette température la transformation totale du sang en phase grumeleuse soit acquise en un temps

très court. En conséquence, il a été jugé préférable d'organiser au voisinage de la partie supérieure de l'organe cylindrique une chambre annulaire 23b séparée de la chambre 23a par la cloison 26,* dans la

5 chambre 23b est introduit un fluide à température nettement plus élevée que celui qui est introduit dans la chambre 23a, par exemple au voisinage de 120°C. Il y a lieu de remarquer en outre que la disposition consistant à introduire le fluide à une température du même

10 ordre de grandeur par l'extrémité supérieure de l'espace hélicoïdal de la vis d'Archimède répond à la même condition puisqu'il est bien évident que ce fluide perdra ses calories au fur et à mesure de leur échange avec le sang par l'intermédiaire de la paroi de la

15 dite vis d'Archimède avec laquelle celui-ci est en contact, c'est-à-dire au fur et à mesure de sa progression vers l'extrémité inférieure de cette vis au niveau de laquelle elle s'échappe par des moyens qui n'ont pas été représentés.

20

Ainsi, lors de son ascension dans la vis d'Archimède, le sang anticoagulé va être progressivement porté, d'une part, aux environs de 80°C, température pour laquelle commence la réaction de mise en phase grumeleuse, puis à partir

25 de ce moment et pendant un temps dont la durée peut être déterminée par un choix judicieux de la température d'admission des fluides par des orifices 25 et 29 et/ou par la longueur de la partie 23b de la chambre annulaire 23, jusqu'à la température optimale

30 finale choisie pour ladite mise en phase grumeleuse.

Le sang ainsi mis en phase grumeleuse va donc être déversé au niveau de l'orifice 28 sur l'extrémité du tapis roulant, à partir de laquelle elle sera acheminée

35 vers des moyens d'évacuation.

Il est à remarquer que pour une meilleure compréhension, on a indiqué sur la figure 1 les températures

du sang selon les zones considérées.

5 A la figure 2, établie au microscope électronique JEOL à balayage type J.S.M- U3, la structure flan vue sous un grossissement de x30 montre que la surface de ladite structure est compacte, continue et homogène (voir notamment la surface référencée 50). Elle est toutefois sillonnée de quelques fissures qui sont parfaitement identifiables, telle que la fissure 51. La surface
10 homogène 50 et la fissure 51 étant situées au centre du cliché pourront être suivie sous les grossissements de x300 et x1000 qui seront utilisés pour les clichés représentés aux figures 4 et 6.

15 La figure 3 montre sous le même grossissement de x30 un fragment de structure grumeleuse qui, même sous ce faible grossissement, montre un aspect hétérogène qui sera mis en valeur aux figures 5, 7 et 8, respectivement établies sous les grossissements de x300, x1000
20 et de x5000. On peut toutefois distinguer dès à présent, notamment sur la partie centrale du cliché, la texture grumeleuse que l'on remarque par exemple dans les zones 52, 53 et 54.

25 Ainsi, dès la mise en oeuvre de ce grossissement extrêmement modeste de x30, l'on peut remarquer les profondes différences qu'il y a entre la structure flan et la structure grumeleuse. Ces différences vont être de mieux en mieux mises en relief aux figures 4 à 7.

30 Sur la figure 4, l'on remarque la surface uniforme faiblement ondulée 50 qui a déjà été désignée sous cette même référence à la figure 2, de même que la profonde fissure 51 qui se prolonge vers le bas du
35 cliché par une fissure plus étroite 55.

La différence de cette structure avec la structure grumeleuse représentée à la figure 5 devient alors

parfaitement évidente, l'attention devant être portée plus particulièrement sur la zone centrale 56, qui apparaît déjà comme présentant une structure hétérogène au sein d'un grumeau relativement gros qui occupe, en fait, la quasi totalité de la figure 7.

La figure 6 qui reproduit un cliché obtenu à grossissement de $\times 1000$, confirme les observations qui avaient déjà pu être faites pour la structure flan aux figures 2 et 4 sous les grossissements de $\times 30$ et de $\times 300$. L'on y retrouve en effet, pratiquement sans modification d'aspect malgré l'augmentation du grossissement, la surface 50 qui présente toujours le même aspect uniforme faiblement ondulé, de même que la fissure 55 qui est ici particulièrement nette.

Il doit, à propos de cette figure, être remarqué que le cliché apparaît comme parsemé de petits points blancs. Ces points ne sont autres que le phénomène dit de la "neige" bien connu des spécialistes en électronique. Ils ne sauraient en aucune manière être interprétés comme le signe qu'une quelconque structure grumeleuse car l'observation visuelle dans les mêmes conditions que celles de la prise du cliché montre qu'ils sont en état de perpétuel mouvement, comme la "neige" bien connue des premiers utilisateurs de récepteurs de télévision. Ce phénomène de "neige" rendra d'ailleurs impossible l'interprétation d'un cliché effectué à grossissement supérieur, car il devient tout à fait prédominant sur l'image, qui ne présente plus pratiquement que des points blancs. C'est la raison pour laquelle aucune représentation de la structure flan à grossissement de $\times 5000$ n'a été reproduite dans le cadre du présent brevet.

35

Par contre, au même grossissement que celui utilisé pour la figure 6, soit à $\times 1000$, la figure 7 montre

très distinctement le caractère très particulier de la structure grumeleuse. Ainsi qu'il a été déjà indiqué, la figure 7 représente en effet un agrégat de nodules élémentaires qui y sont déjà tout à fait identifiables. Rien de semblable n'apparaît sur la figure 6 (structure flan) établie à même grossissement.

Il a été possible de pousser le grossissement jusqu'à x 5000 (figure 8) et les nodules élémentaires sont, sous ce grossissement, parfaitement reconnaissables, par exemple en 57, 58, 59, 60 et 61.

Il est ainsi clairement mis en évidence que la "structure flan" antérieurement bien connue ne présente aucun point de comparaison avec la structure grumeleuse réalisée selon le procédé conforme à l'invention.

Il est d'ailleurs à remarquer qu'une mesure effectuée sur les nodules élémentaires mis en évidence à la-dite figure 8 permet de leur attribuer un diamètre de l'ordre de 1 à 2 microns dans les conditions de l'expérimentation représentée.

La différence entre les deux structures est d'ailleurs soulignée par l'analyse chimique de la partie superficielle de chacune d'elles, effectuée à l'aide du dispositif EDAX intégré au microscope électronique utilisé et, bien entendu, sur les mêmes échantillons.

La figure 9 représente le cliché obtenu, sur lequel ont été superposés, par rappel de mémoire à l'aide de l'ordinateur, les tracés correspondant respectivement à la structure flan (courbe enveloppe du tracé en hachures verticales) et à la structure grumeleuse (succession de points éventuellement jointifs).

En outre, l'on a marqué sur le cliché la raie caractéristique K du Silicium (Si) choisi parmi les

corps simples constitutifs du sang. Le choix du silicium a été fait en raison de ce qu'il est présent dans le sang complet, mais absent dans le plasma (voir Tables scientifiques Documenta GEIGY, 6ème édition, citées plus haut, page 583).

Sur la figure 9, la ligne du haut est "79 1740 EV K Z 14 Si". Elle signifie que, pour poser la ligne verticale de repère référencée 101 sur la figure, l'on a choisi la "fenêtre" 79 (caractéristique interne de l'appareil) qui correspond à l'énergie de 1740 électron-volts qui est celle de la raie caractéristique K de l'élément de numéro atomique $Z = 14$ qui est le silicium (Si).

La seconde ligne indique que l'échelle verticale VS (Vertical Scale) est de 2500 électron-volts et la mention HS (Horizontal Scale) signifie que l'appareil différencie deux éléments dont les raies sont distantes de 20 e-V par canal (Channel).

La troisième ligne constitue l'indication en abscisse, des énergies qui y sont représentées (en milliers d'électron-volts).

La quatrième ligne porte de simples indications de service : 7 janvier 1980, échantillon 01 -EDAX.

Enfin, il a été ajouté, au dessous de la 4ème ligne, et pour la facilité de l'examen, un abaque matérialisant en clair, par rapport à la ligne 3, la position en abscisse, des principaux corps simples intervenant dans la composition du sang qui correspond aux "énergies suivantes, exprimées en milliers d'électro-volts (énergie X émise) :

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca
1,04	1,25	1,49	1,74	2,01	2,31	2,62	3,31	3,69

L'analyse des résultats peut être effectuée comme suit:

- en premier lieu le très important pic de l'argent, axé sur une valeur légèrement supérieure à 3000eV doit être négligé car il est dû à la présence de l'argent de métallisation de surface sans lequel l'observation
5 au microscope à balayage serait impossible.

- en second lieu, il apparaît immédiatement que la composition de la couche superficielle analysée est
10 nettement différente selon que l'on considère la structure flan ou la structure grumeleuse.

Cette dernière constatation marque la nette différence qui existe entre les deux structures au sein desquelles
15 les composants élémentaires ne sont pas organisés de la même manière et le sont même selon une répartition différente dans les zones superficielles respectives de ces deux structures.

L'on remarque, notamment, que le silicium ne figure
20 qu'en très faible proportion dans le tracé concernant la structure grumeleuse alors que sa présence est matérialisée par un pic appréciable dans le tracé concernant la structure flan. Or, comme il vient d'être
25 dit, cet élément n'est signalé comme présent que dans le sang total alors qu'il n'est pas décelé dans le plasma (voir Documenta GEIGY cité plus haut). On peut en conclure qu'au contraire de la structure flan, la zone superficielle de la structure grumeleuse est presque uniquement constituée par du plasma.

30 Dans le cadre d'une application particulière, il a été indiqué sommairement ci-dessus que le sang transformé en structure grumeleuse par le procédé conforme à l'invention pouvait être utilisé en vue de la modification des propriétés physiques, telles que rhéologiques, des bétons, mortiers ou similaires. En fait,
35 cette modification affecte, de façon favorable, le

- le comportement de ces bétons ou mortiers aussi bien avant qu'après le phénomène de solidification communément désigné par le terme "prise". Il sera rendu compte ci-après d'un mode de réalisation comparatif de cet aspect particulier de l'invention. Cet aspect concerne plus particulièrement les pâtes de ciment, mais il est clair que les conclusions sont également applicables aux bétons qui en comportent.
- 5 Dans un premier temps, l'on a comparé le comportement d'une pâte de ciment sans aucun ajout et qui sert de témoin, avec celui d'un même ciment comportant un ajout de sang grumeleux, sur la vitesse de prise de pâtes de ciment et sur la résistance mécanique d'éprouvettes confectionnées avec ces pâtes. La même expérience a été effectuée avec une pâte de ciment comportant un ajout de sang en poudre sec obtenu dans une tour d'atomisation (ci-après dénommé "sang lyophilisé").
- 10 Pour cela il a été confectionné des pâtes où le rapport : $\frac{\text{eau}}{\text{ciment}} = 0,264$ (soit 87 ml d'eau pour 330 g. de ciment CPA 500), est constant.
- 15 Il a été ajouté soit 4,95 g. de sang en structure grumeleuse, soit 4,95 g de sang lyophilisé par essai, réalisant ainsi des essais à 1,5% de sang.
- 20 Chaque pâte bien homogénéisée pendant 3 minutes a été moulée dans des boîtes en matière plastique cylindriques de 8 cm. de diamètre et 4 cm de hauteur.
- 25 A des intervalles de temps de l'ordre de 15 minutes, l'on a mesuré l'enfoncement d'aiguilles normalisées par VICAT (appareil connu sous le nom de sonde de VICAT) :
- 30

grosse aiguille	diamètre : 10 mm
moyenne aiguille	diamètre : 2,5 mm
fine aiguille	diamètre : 1,13mm

- 5 Il est clair qu'à mesure que le temps s'écoule et que la pâte fait prise , on doit utiliser des aiguilles de plus en plus fines pour pouvoir mesurer un enfoncement notable. Pour chaque mesure on calcule

$$\tau_0 \text{ (en g/cm}^2\text{)} = \frac{300}{\pi D x}$$

- 10 où D est le diamètre de l'aiguille en centimètres, et où x est l'enfoncement de l'aiguille en centimètres.

Donc pour une aiguille donnée, plus l'enfoncement est faible, plus τ_0 est élevé.

15

On porte ces résultats sur un graphe Log - Log :

$$\text{Log } \tau_0 = f \text{ (Log t en minutes)}$$

- 20 Ce graphe est représenté à la figure 10 pour chacun des trois échantillons.

- 25 Par convention, on considère le début de prise au temps t pour lequel on a $\tau_0 = 225 \text{ g/cm}^2$ avec l'aiguille la plus fine. Sur le graphe ces valeurs sont indiquées par une flèche (↑) sur la courbe (—○—○—○—).

- 30 Mais la comparaison de ces graphes montre aussi d'autres faits très intéressants. D'abord l'enfoncement de la grosse aiguille, qui ne peut s'effectuer que dans une pâte molle ce qui, pour un praticien, représente le domaine d'ouvrabilité ou temps de mise en place de la pâte.

Avec la grosse aiguille (—○—○—○—) l'on

20

observe qu'à 30 minutes, la plasticité chiffrée par la valeur de τ_0 est de :

	950	pour le témoin
	160	pour le lyophilisé à 1,5%
5	100	pour le grumeleux à 1,5%

Ceci prouve que l'adjonction de sang augmente les délais de mise en place du béton, le meilleur résultat étant obtenu pour l'échantillon comportant l'ajout de sang en structure grumeleuse.

De plus si dans tous les cas le sang affecte légèrement le début de prise, on doit noter avec l'expérience "C", faite avec de la poudre de sang séchée, que la prise est très retardée (aplatissement de la courbe) Ceci est un point négatif quand par nécessité on doit envisager un démoulage aussi rapide que possible.

Enfin à 7 jours, il a été procédé à la rupture de ces éprouvettes cylindriques en exerçant la pression suivant le diamètre du cylindre (ou suivant la perpendiculaire à la génératrice du cylindre). Ces essais de rupture sont appelés "essais de fendage brésilien" et sont chiffrés par

$$\sigma_{Br} = \frac{2 P (Kg)}{\pi d_{(cm)} h_{(cm)}}$$

où : P est la tension de rupture à la presse hydraulique en Kg,

d est le diamètre de l'éprouvette en centimètre

h est la hauteur de l'éprouvette en centimètre

$$\sigma_{Br} \text{ est en déca - Newton / cm}^2 \quad (daN / \text{cm}^2)$$

En principe on admet que la tension de cisaillement est alors :

$$\tau = 0,8 \sigma_{Br}$$

Quelles que soient les critiques ou les réserves que l'on puisse formuler sur de tels essais, toutes choses étant égales par ailleurs, on peut comparer les ruptures à 7 jours.

5

Les principales valeurs numériques des résultats obtenus font l'objet du tableau de la figure 11.

On remarque alors que le sang en structure grumeleuse accroit la résistance.

10

Il faut enfin qu'à l'observation l'on constate que le sang a joué un rôle d'"entraîneur d'air" par la disparition de la macroporosité.

15

REVENDICATIONS

1 - Produit industriel nouveau constitué par le sang d'animaux après abattage dont les caractéristiques physiques et bio-chimiques ont été modifiées par application d'un traitement thermique consistant à chauffer le sang à l'état liquide avant coagulation ou son plasma ou sérum après séparation, le chauffage étant effectué en masse en appliquant à la dite masse de sang ou de plasma ou sérum (ci-après désignée sous l'appellation commune de sang) une agitation lente et continue, l'opération ainsi définie étant poursuivie jusqu'à une température correspondant sensiblement à la température d'ébullition pour laquelle le sang se présente alors sous forme d'une phase grumeleuse stable et légèrement humide, avec disparition sensiblement totale de toute phase liquide, caractérisé en ce que ladite structure grumeleuse est constituée par un agrégat de nodules de forme irrégulière, isolés ou légèrement adhérents entre eux, de dimension millimétrique, eux-mêmes constitués par un agglomérat de granules élémentaires d'apparence sphéroïdale présentant un diamètre de l'ordre de 1 à 5 microns.

2 - Procédé d'enrichissement du sang transformé en phase grumeleuse selon la revendication 1, consistant soit à coaguler, soit à centrifuger un volume supplémentaire de ce liquide, à broyer le caillot ou la masse de globules et plaquettes ainsi obtenues, puis à incorporer le broyat ainsi obtenu au sang anti coagulé et enfin à soumettre celui-ci au traitement thermique de mise en phase grumeleuse.

3 - Procédé de modification des propriétés physiques des bétons ou mortiers consistant à leur ajouter en proportion convenable avant le début de la prise du sang coagulé en phase grumeleuse selon la revendication 1, caractérisé en ce que la proportion de sang en phase grumeleuse ajouté est sensiblement comprise entre 0,5% et 2% en poids du mortier ou béton.

4 - Produits industriels nouveaux constitués par des bétons ou mortiers dont les propriétés physiques ont été modifiées par application du procédé selon la revendication 3 , caractérisé en ce que, après solidification
5 du mortier, béton ou similaires obtenu selon la revendication 3, il présente des micro-cavités de l'ordre de 1 à 5/100 millimètre de diamètre.

Fig. 1

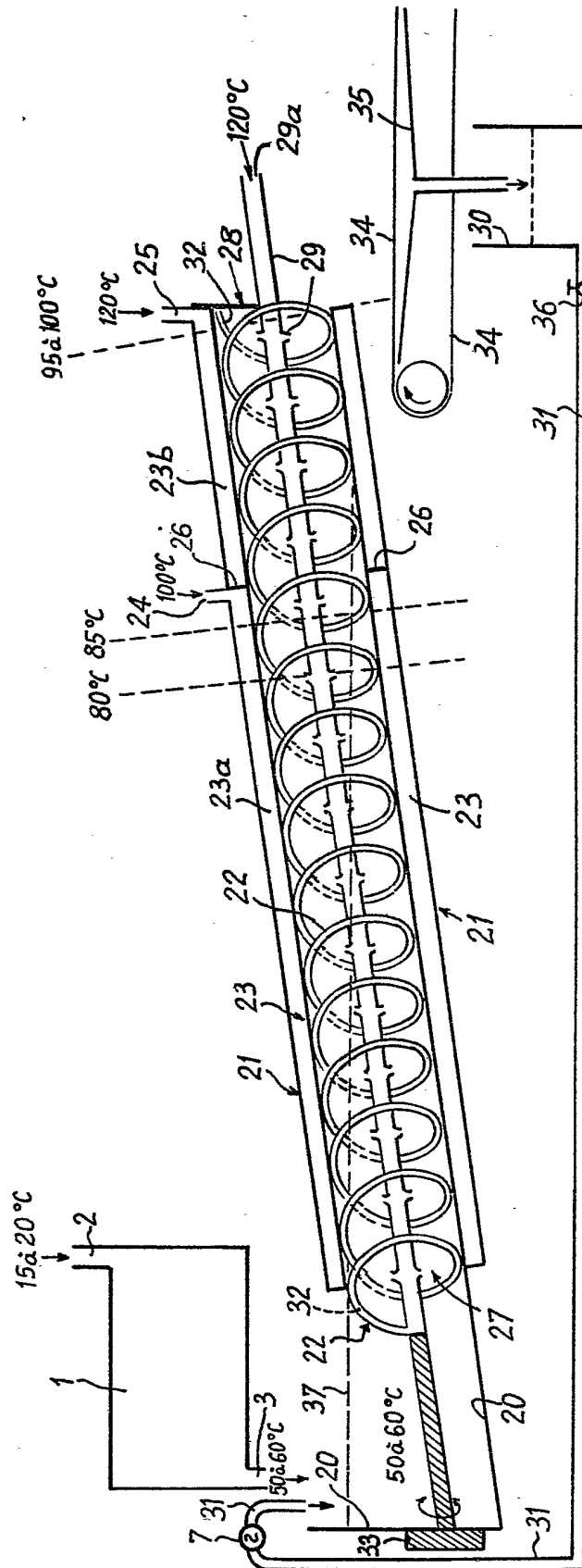


FIG. 2

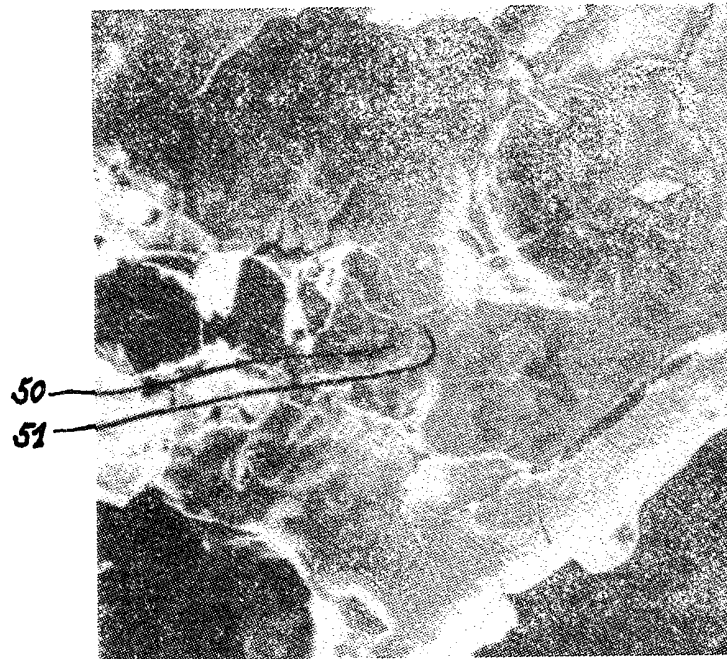
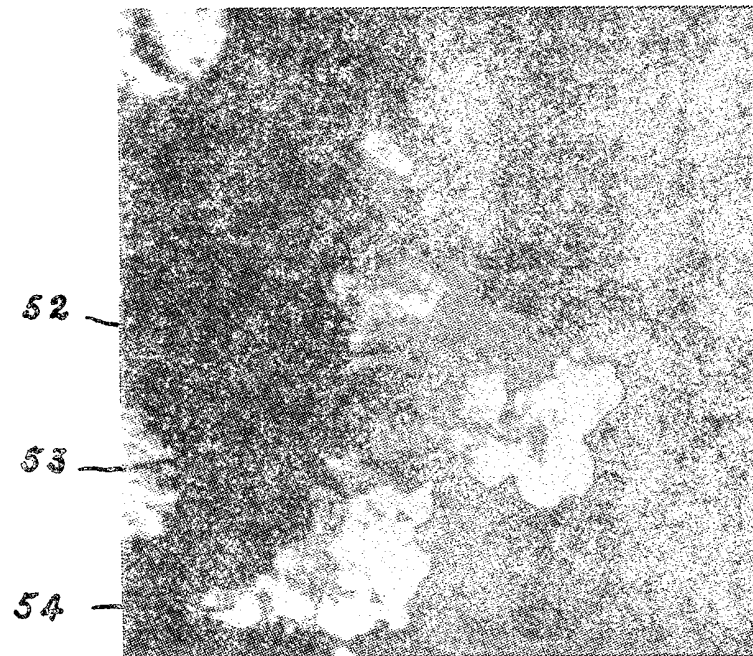


FIG. 3



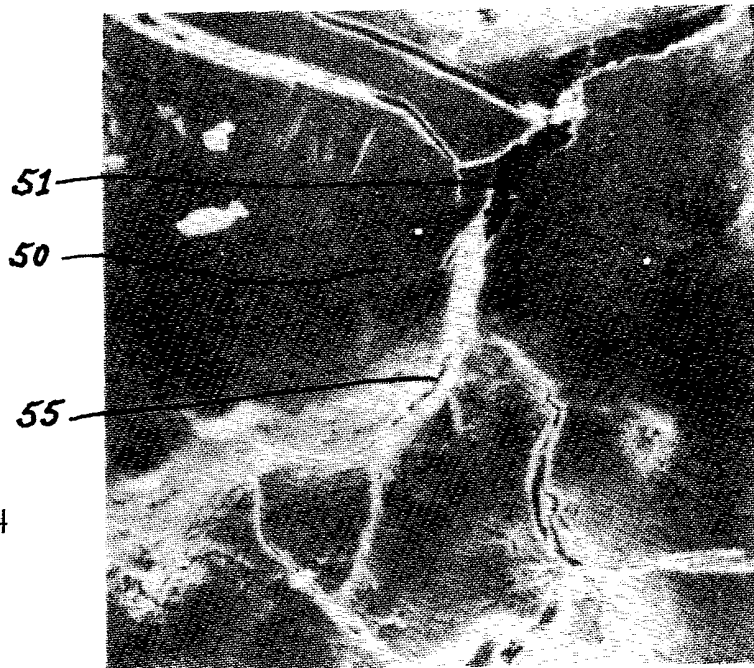


FIG. 4

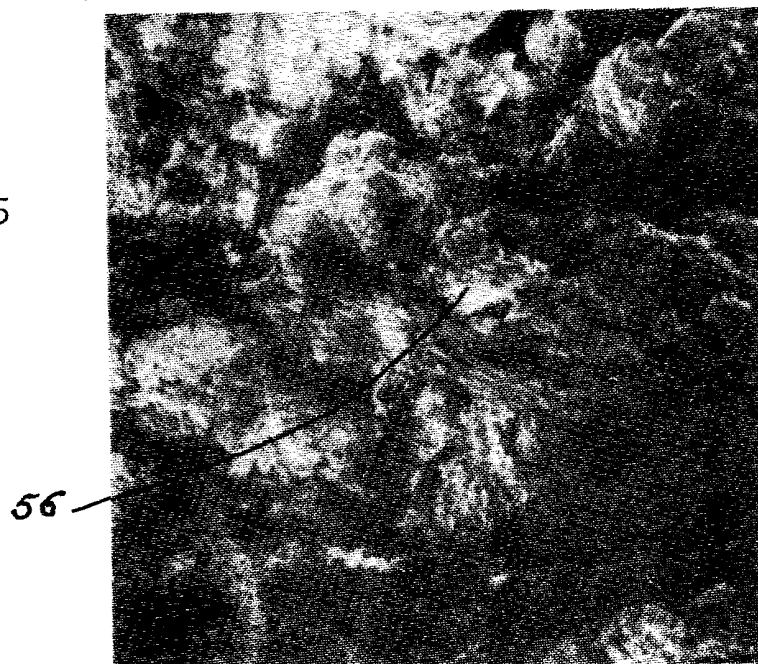


FIG. 5

FIG. 6

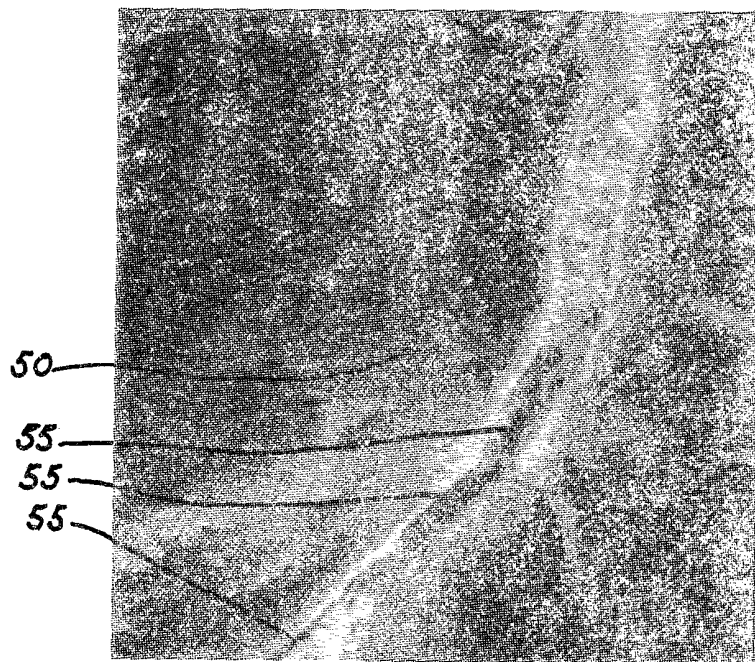
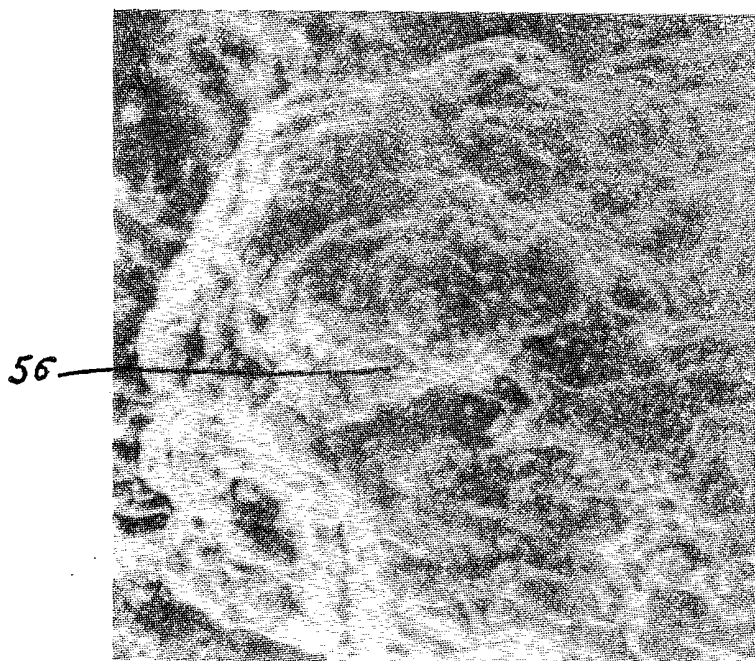


FIG. 7



5/7

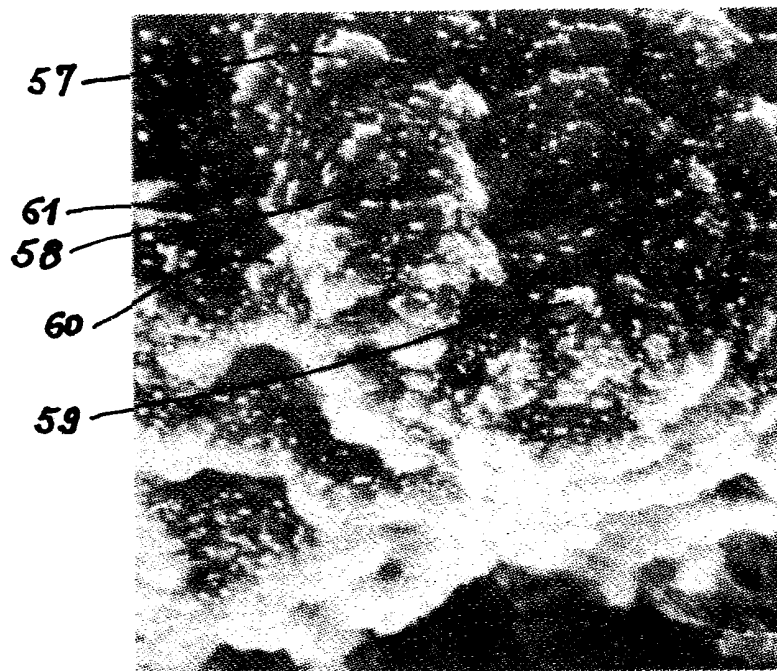


FIG. 8

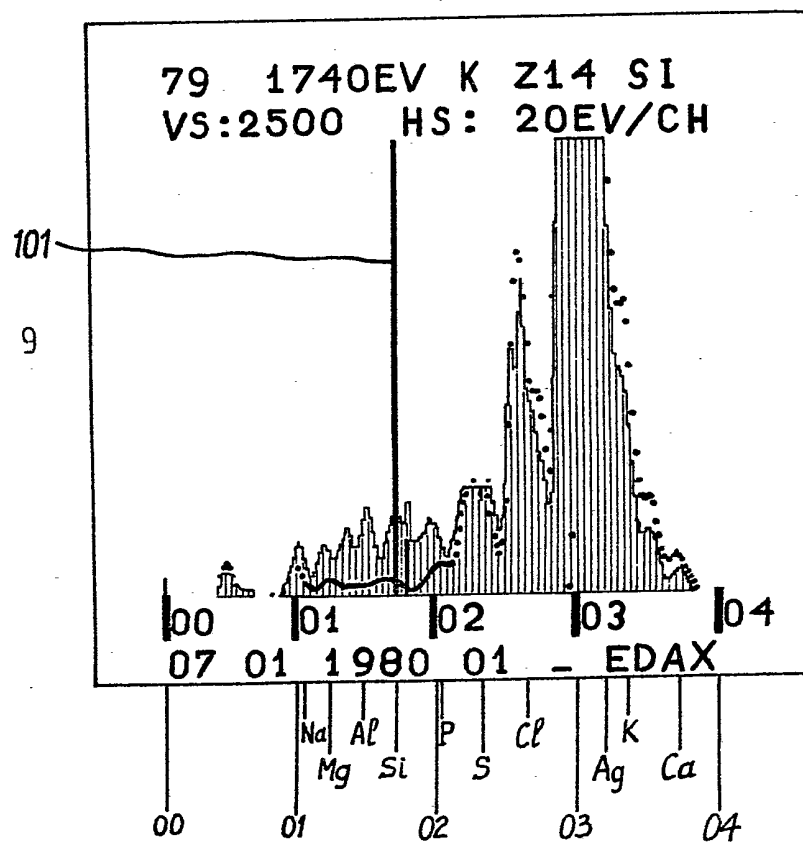
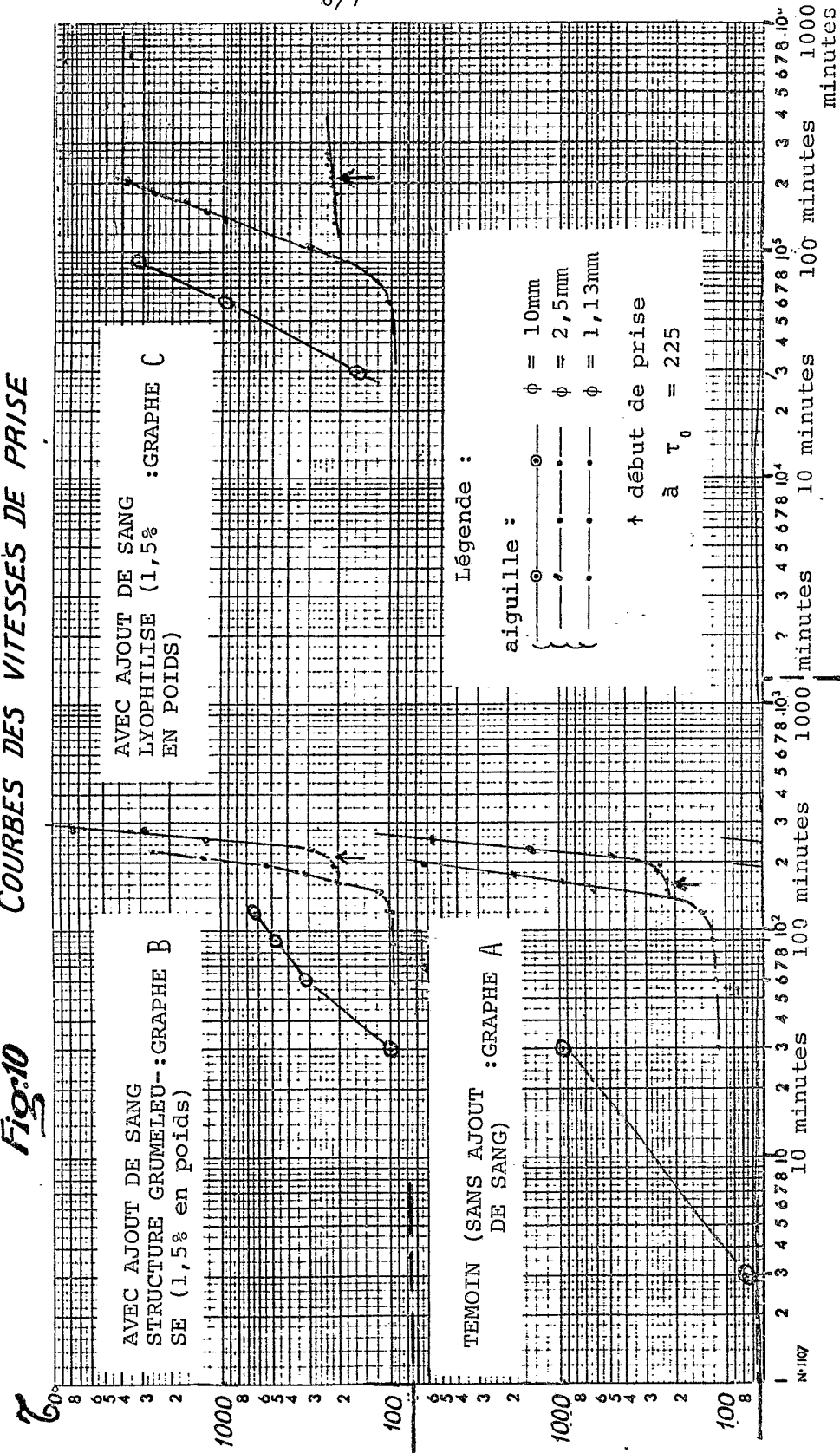


FIG. 9

Fig:10 COURBES DES VITESSES DE PRISE



COMPARAISON DES VITESSES DE PRISE ET DES ESSAIS DE FENDAGE ENTRE DES
EPROUVETTES CONFECTIONNEES AVEC DU SANG GRUMELEUX, ET AVEC DU SANG LYOPHILISE,
ET L'EPROUVETTE TEMOIN.

($\frac{\text{Eau}}{\text{Ciment}} = 0,264$ - Ciment C P A 500 - température 16°C.)

<u>Eprouvettes</u>	<u>Enfoncement grosse aiguille à 3 minutes (en mm)</u>	<u>Début de prise (en minutes) à $\tau_0 = 225$</u>	<u>σ'_{Br} (à 7 jours) (en daN/cm^2) (déca-Newton / cm^2)</u>	<u>σ' (à 7 jours)</u>	<u>Observations des ruptures</u>
Témoin	13,5	160' (courbes A)	19,95	15,96	parfaite
1,5% lyophilisé	19,5	210' (courbes C)	31,07	24,86	parfaite
1,5% grumeleux	25,5	210' (courbes B)	37,32	29,86	parfaite