

Aditivos para concretos de projeção

(WET-Shotcrete Additives)

R. G. Pileggi, Y. A. Marques, D. Vasques Filho, A. R. Studart, V. C. Pandolfelli

Universidade Federal de S. Carlos, DEMA

Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, 13565-905, S. Carlos, SP

prgp@iris.ufscar.br ou vicpando@power.ufscar.br

Resumo

A crescente utilização de procedimentos automatizados para a instalação de concretos refratários, como bombeamento e projeção, deve-se ao entendimento simultâneo das solicitações de cada técnica de instalação e dos fatores que determinam a natureza reológica destes materiais. No caso dos concretos de projeção, importante ainda é avaliar a ação dos aditivos (floculantes, aceleradores de pega, etc.) normalmente utilizados para auxiliar a consolidação e adesão do material na superfície aplicada, reduzindo o desperdício (rebote) durante a aplicação. Contudo, os procedimentos convencionais de análise, baseados em ensaios de consistência ou em análises pós-cura, não permitem simular a influência dos aditivos na projeção do material. Neste trabalho, foi desenvolvida uma nova técnica experimental baseada na reometria de concretos, a qual foi utilizada na análise de aditivos comerciais, além de outros que teoricamente possuem potencial para auxiliar a consolidação da aplicação de concretos por projeção. Os resultados comprovaram a eficácia da técnica de ensaio desenvolvida e possibilitaram a identificação de novos aditivos que elevam a eficiência da projeção.

Palavras-chave: concreto, aditivos, projeção, reômetro, refratários.

Abstract

The growing demand for automatically placed refractory castables, such as pumpable and shotcrete, is centered on the knowledge of each molding technique characteristics followed by the understanding of the rheological nature of these materials. For shotcrete castables, the evaluation of the additives (flocculants, set accelerators, etc.) employed to enhance materials cohesion and adhesion on the applied surface, thus reducing rebound losses, is also important. However, the procedures conventionally adopted to evaluate the influence of these additives, which are based on castables consistency after setting analysis, do not properly simulate the shotcrete process. Therefore, in the present work, a new experimental technique, based on castable rheometry, was developed to analyze commercial additives and others with theoretical potential for shotcrete. The results confirmed the benefits of the developed technique and identified new additives with superior efficiency for shotcrete application.

Keywords: castable, additives, shotcrete, rheometer, refractories.

INTRODUÇÃO

A indústria de refratários tem dedicado esforços na busca de técnicas de instalação de concretos que combinem elevada velocidade com reduzido custo de aplicação, sem o comprometimento das propriedades finais dos materiais.

Este enfoque tem resultado na crescente utilização de técnicas de instalação, como o bombeamento [1] de concretos auto-escoantes e a projeção [2, 3], que além de versáteis podem ser automatizadas. Tal alteração visa substituir os métodos convencionais de aplicação, como a moldagem manual sob vibração.

Neste contexto, a projeção a úmido [2, 3] desperta elevado interesse tecnológico, sobretudo para o recobrimento de grandes áreas e/ou reparos de superfícies danificadas, sem a necessidade de moldes. A Fig. 1 apresenta uma representação esquemática deste processo.

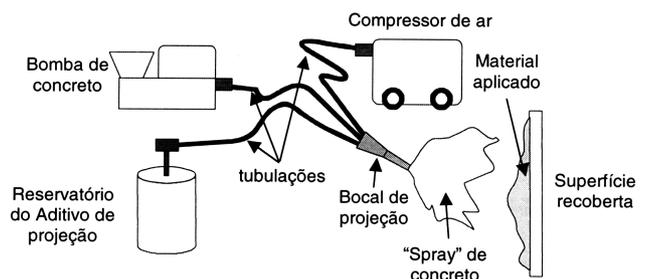


Figura 1: Representação esquemática do processo de projeção a úmido, destacando os dispositivos utilizados e a superfície recoberta por projeção. [Figure 1: Schematic drawing of the wet-shotcrete method, illustrating the accessories and devices employed and the castable-covered surface.]

O conceito básico desta técnica consiste em bombear o concreto até o local de aplicação. Na saída da tubulação é acoplado um dispositivo (bocal de projeção) que possui uma entrada para ar comprimido (alta pressão), que acelera o concreto como um jato de “spray” sobre a superfície de recobrimento, resultando numa elevada taxa de instalação e uma eficiente compactação do material.

As maiores dificuldades ligadas à projeção estão associadas com a fixação do material sobre a superfície. A primeira está relacionada com a necessidade de se evitar que o concreto escorra sobre a região em que foi instalado. Para isso, sua fluidez deve ser rapidamente reduzida quando atinge a superfície. Tradicionalmente, este efeito é obtido pelo uso controlado de aceleradores de pega adicionados no bocal de projeção (Fig. 1), os quais quimicamente aceleram as reações de hidratação do cimento [2, 3].

Apesar de garantirem a coesão do material, aceleradores, tais como, o silicato de sódio e o sulfato de alumínio, provocam a redução da resistência mecânica do concreto [2, 4]. Por esta razão, novos aditivos [4] com mecanismos de atuação distintos, têm sido sugeridos para obter o efeito de queda instantânea de fluidez.

A segunda dificuldade, também acentuada pelos aceleradores, é a chamada perda por rebote, que ocorre quando o concreto não adere na superfície, gerando um desperdício que em certos casos atinge 30% [2]. Este problema é minimizado quando se combinam características positivas de adesão e plasticidade, permitindo a formação de uma massa homogênea e coesa, mesmo quando aplicada em camadas sucessivas.

Pode-se então afirmar que a projeção a úmido possui a complexidade do bombeamento, acrescida da: (a) aceleração da massa e introdução dos aditivos no bocal de projeção; (b) adesão e consolidação do material na superfície.

Entretanto, as técnicas normalmente utilizadas para caracterização dos concretos de projeção não permitem uma correta avaliação da influência dos aditivos sobre o comportamento reológico dos materiais durante a aplicação. Os procedimentos tradicionalmente adotados [5] concentram-se apenas na análise da influência dos aditivos sobre a consistência do concreto, ou as características do material já consolidado.

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver uma nova técnica experimental, baseada em reometria de concretos, que possibilite simular o desempenho destes materiais durante a projeção. Posteriormente, a técnica desenvolvida foi utilizada na avaliação de aditivos comerciais usualmente utilizados na projeção a úmido, além de outros que teoricamente possuem potencial para esta aplicação.

MATERIAIS E MÉTODOS

A etapa inicial deste trabalho consistiu em desenvolver um concreto de alta alumina, com características bombeáveis e ultrabaixo teor de cimento. A composição gerada (Tabela I), foi baseada no modelo de Andreasen, com coeficiente de distribuição $q = 0,26$ e com partículas na faixa de $0,1$ a $4750 \mu\text{m}$, estando de acordo com os resultados da literatura [1]. O teor de água foi de 15% em volume, sendo o ácido cítrico ($0,26 \text{ mg/m}^2$) utilizado como dispersante.

A técnica desenvolvida para avaliar os concretos durante a projeção baseia-se na reprodução, com o auxílio do reômetro para concretos [6], das etapas envolvidas na aplicação do material. A seqüência experimental adotada, esquematizada na Fig. 2, é descrita a seguir:

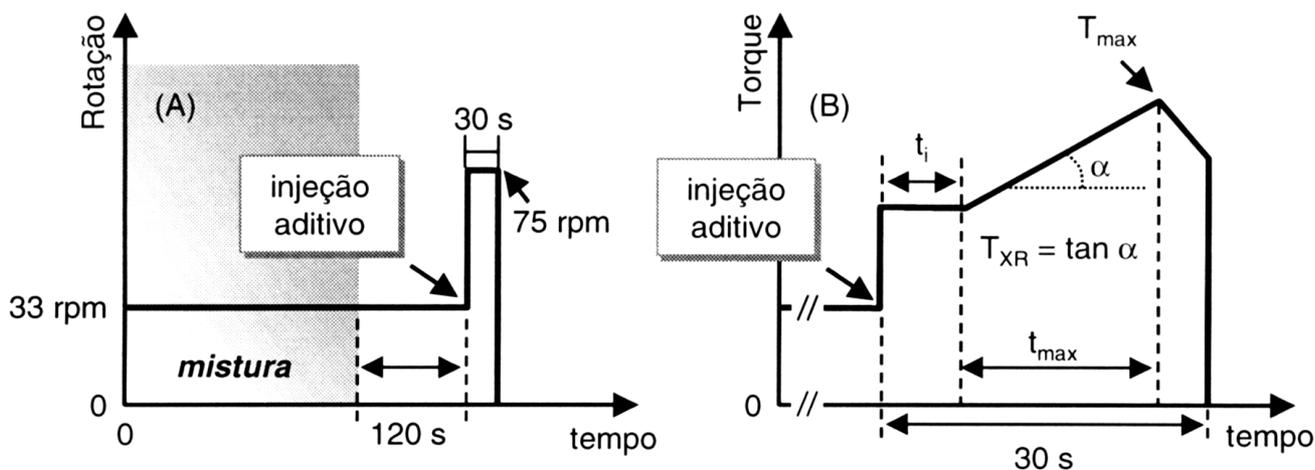


Figura 2: Representação esquemática da seqüência experimental adotada, no reômetro, para simular as etapas da projeção: (A) programa de rotação, ressaltando o instante da injeção do aditivo; (B) resposta de torque registrado, em função do tempo, a partir do instante da injeção do aditivo, destacando-se os parâmetros de comportamento (t_i = tempo para início de reação; T_{XR} = taxa de reação; T_{max} = torque máximo e t_{max} = tempo para atingir o torque máximo) referentes à projeção.

[Figure 2: Schematic drawing of the experimental set-up, using a rheometer to simulate the different shotcrete stages: (A) revolution speed program, indicating the instant of additive injection, and (B) typical torque response after additive injection, highlighting the selected shotcrete parameters (t_i = time for stiffening initiation); R = reaction rate; T_{max} = maximum torque; and t_{max} = time elapsed to attain maximum torque after onset of stiffening].

Tabela I – Composição do concreto ($q = 0,26$) de alta alumina estudado.

[Table I – High alumina refractory castable composition ($q = 0.26$).]

	Materias-primas	%Volume
Matriz ($< 100 \mu\text{m}$)	Aluminas Calcinadas	22,0
	Cimento CA 14	2,0
	ALO Marrom 200/F	14,5
Agregado ($< 100 \mu\text{m}$)	ALO Marrom	61,5

Obs: Aluminas calcinadas = A1000 SG e A3000 FL; CA 14 = cimento de aluminato de cálcio; ALO Marrom = alumina eletrofundida marrom. Todas as matérias-primas foram fornecidas pela empresa Alcoa Alumínio S.A. A formulação do concreto foi elaborada utilizando o software PSDesigner [1]. [Note: calcined alumina = A1000 SG and A3000 FL; CA 14 = calcium aluminate cement; BFA = brown fused alumina. The raw materials were supplied by Alcoa-Brazil and US. The formulation was calculated using the PSDesigner [1] software program.]

(a) mistura do concreto com a água sob rotação constante de 33 rpm, sendo o torque máximo limitado a 20 Nm para evitar o aquecimento da massa. Em seguida, o material foi mantido a 33 rpm por mais 120 s, garantindo sua homogeneização;

(b) O aditivo de projeção foi então injetado ainda sob a rotação de 33 rpm, sendo esta imediatamente elevada para 75 rpm e mantida por 30 segundos, para em seqüência ser reduzida a zero. Os parâmetros importantes para projeção que são influenciados pelos aditivos são os seguintes: t_i = tempo para início de reação; T_{XR} = taxa de reação; T_{max} = torque máximo e t_{max} = tempo para atingir o torque máximo, após o início da reação.

Utilizando o procedimento experimental acima descrito, sete aditivos para projeção foram avaliados em dois teores distintos (0,2% e 0,4% em peso), sendo também comparados ao concreto puro (0%). Dentro deste grupo de aditivos, dois são comercialmente utilizados (silicato de sódio e sulfato de alumínio) e os outros quatro aditivos são inéditos para esta finalidade (lactona de ácido glucônico, diacetato de alumínio, hidroxietil celulose, alginato de sódio e hidroxietil celulose).

Por fim, a variação de pH resultante da adição dos diferentes

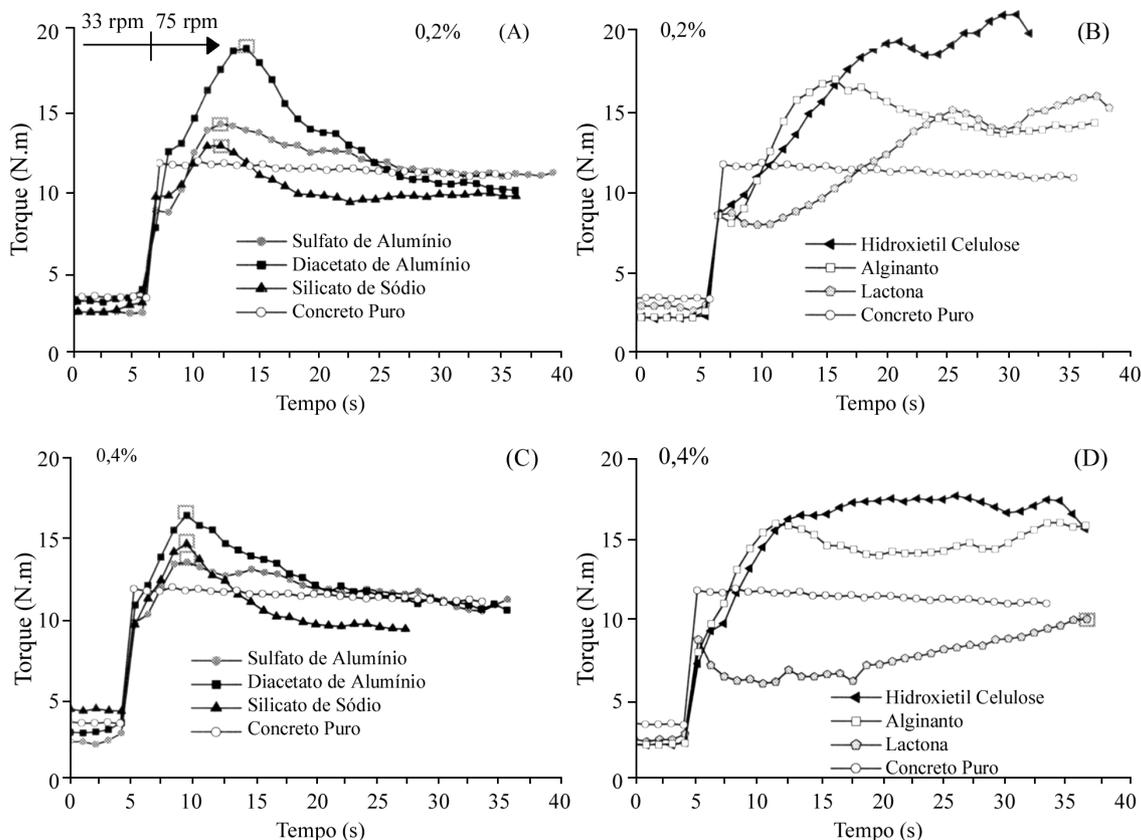


Figura 3: Influência dos aditivos de projeção (0,2% e 0,4% em peso) sobre o comportamento reológico (torque x tempo) do concreto puro estudado (linha vermelha). Os gráficos (A) e (C) reúnem os aditivos que provocaram um comportamento rígido no concreto, enquanto (B) e (D) apresenta aqueles que induziram plasticidade. Obs: quadrado cinza (n) indica o instante de ruptura do concreto sob cisalhamento.

[Figure 3: Influence of the shotcrete additives (0.2 and 0.4 wt.%) on the rheological behavior (torque x time) of castables. The effect of these additives is evidenced by comparing the curves obtained with that recorded for the additive-free reference composition (pure castable), which was affected only by the increase in revolution speed. Additives that induced a rigid behavior are grouped on charts (A) and (C), whereas charts (B) and (D) show the compounds that conferred plastic characteristics on the castable.

Note: gray squares (n) indicate the instant of castable breakage.]

aditivos foi avaliada em suspensões compostas pela matriz, processadas na mesma concentração em que se encontram no concreto ($\approx 68\%$ volume).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos utilizando-se o procedimento experimental desenvolvido demonstram que o concreto puro (sem aditivos) manteve-se aproximadamente estável durante o cisalhamento a 75 rpm por 30 s (Fig. 3). A introdução dos aditivos, por sua vez, provocou sensíveis alterações nos perfis de torque, sendo identificados dois grupos de comportamento distintos.

Nas Figs. 3(A) e 3(C) estão agrupados os aditivos que provocaram um rápido aumento nos níveis de torque, mas que ao atingirem um nível máximo, perderam a coesão devido à ruptura da massa em fragmentos pequenos e estáveis, comportando-se de modo semelhante a materiais rígidos e frágeis.

Este comportamento foi verificado no sulfato de alumínio $[Al_2(SO_4)_3]$ e no silicato de sódio $[Na_2SiO_3]$, que são comercialmente utilizados, além do diacetato de hidroxialumínio $[Al(OH)(CH_3COO)_2]$, proposto neste trabalho, conforme sugerido em [7]. Tais aditivos são agentes coagulantes, que se dissociam em água provocando alterações no pH (Fig. 4) e/ou na força iônica do sistema, induzindo a coagulação do material e aumentando sua resistência ao escoamento.

O mecanismo de coagulação baseado na variação do pH atua quando a suspensão atinge seu ponto isoelétrico (PIE), comprimindo a dupla camada elétrica repulsiva em torno das partículas, que ficam então submetidas à ação das forças atrativas de van der Waals [8].

Uma vez que a variação de pH (Fig. 4) observada na matriz, devido aos aditivos com ação química (0,2% e 0,4% em peso), não atingiu o PIE esperado para partículas de alumina com 0,26 mg/m² de ácido cítrico (≈ 5) [8], o mecanismo de coagulação por mudança simples de pH não pode ser considerado a única causa do aumento de torque verificado na Fig. 3(A) e 3(C).

O aumento da força iônica do meio líquido também comprime a dupla camada elétrica [8], gerando estruturas coaguladas em torno do mínimo primário de energia ou do mínimo secundário, as quais devem contribuir significativamente nos comportamentos observados.

O rompimento estrutural observado na Fig. 3(A) e 3(C) é justificado pela coagulação em torno do mínimo de energia primário, uma vez que esta forma uma estrutura rígida, com reduzida capacidade para suportar as deformações plásticas impostas pelo cisalhamento do reômetro a 75 rpm.

Caso a coagulação fosse em torno do mínimo secundário, a relativa mobilidade entre as partículas deveria resultar em sistemas dotados da plasticidade necessária para garantir a coesão do concreto, mesmo sob intenso cisalhamento.

Como observado na Fig. 3(B) e 3(D) a lactona de ácido glucônico apresentou este comportamento, rompendo-se apenas no teor de 0,4% em peso e após 30 s a 75 rpm. Sua molécula orgânica ($C_6H_{10}O_6$) sofre hidrólise em água [9], liberando o ácido glucônico, que causa a redução do pH (Fig. 4) e modifica a força iônica do sistema.

A lactona apresentou ainda um não esperado efeito de redução inicial dos níveis de torque do concreto, para depois induzir a coagulação (Fig. 3(B) e 3(D)). Uma hipótese para este comportamento decorre do efeito lubrificante que moléculas com reduzido peso molecular (lactona ≈ 178 g/mol) provocam entre partículas sólidas, denominado “depletion stabilization” [10].

Contudo, os aditivos que realmente resultaram na associação entre aumento da resistência ao escoamento e plasticidade foram aqueles que são classificados como agentes modificadores do meio líquido (HEC e alginato de sódio).

O hidroxietil celulose (HEC) é um polímero orgânico semisintético [11] não iônico, que se solubiliza em água formando um gel lubrificante tixotrópico que eleva a viscosidade e a tensão de escoamento do meio líquido, sem afetar o pH (Fig. 4) e a força iônica do sistema.

As características reológicas deste gel conferem plasticidade ao sistema e diminuem a mobilidade entre as partículas. Como resultado, a resistência ao escoamento do concreto aumenta, sem que ocorra o rompimento (Fig. 3(B) e 3(D)).

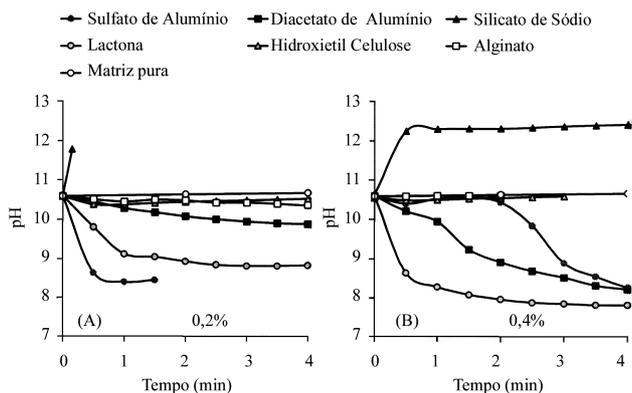


Figura 4: Variação do pH da matriz do concreto decorrente da adição dos aditivos: (A) 0,2% em peso e (B) 0,4% em peso. Matriz pura = isenta de aditivos.

[Figure 4: Matrix pH changes as a function of time for distinct wet-shotcrete additives: (A) 0.2 wt.% and (B) 0.4 wt.%. The pure matrix contained no additives.]

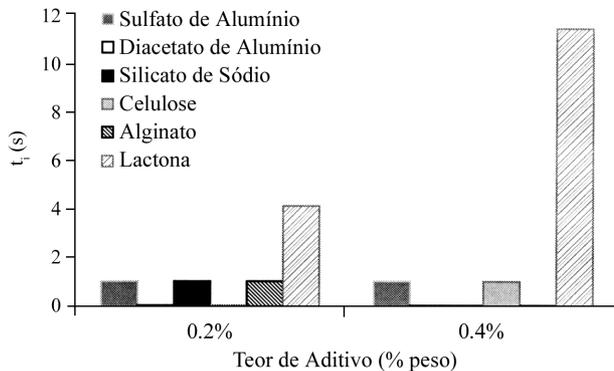


Figura 5: Tempo de indução (t_i) resultante da adição dos aditivos para projeção testados nos teores de 0,2% e 0,4% em peso de concreto.

[Figure 5: Time for stiffening initiation (t_i) for 0.2 and 0.4 wt.% of additives.]

O alginato de sódio é um polímero de alto peso molecular derivado das algas marinhas marrons [7, 11]. Seu princípio de funcionamento também é baseado no desenvolvimento de um gel com a água, mas que forma ligações cruzadas devido à interação com os íons de cálcio dissolvidos a partir do cimento. O comportamento observado nos concretos sob cisalhamento (Fig. 3(B) e 3(D)), assim como a variação de pH (Fig. 4) foram semelhantes ao HEC.

Até este ponto, as discussões realizadas concentraram-se em correlacionar os resultados obtidos nos experimentos realizados com o princípio de atuação de cada um dos aditivos testados. Entretanto, os critérios tecnológicos que devem ser adotados na seleção dos aditivos para projeção serão discutidos em seqüência.

O tempo de indução (t_i), que representa o intervalo de tempo necessário para que o concreto comece a aumentar sua resistência ao escoamento deve ser curto, mas diferente de zero ($0 < t_i < 5$ s). Evitam-se assim problemas de escorregamento da massa na superfície aplicada ($t > 5$ s), além de dificuldades como o entupimento do bocal de projeção ($t \approx 0$ s), ou o endurecimento do material antes de atingir a região de moldagem.

Na Fig. 5 são apresentados os resultados de t_i obtidos a partir dos gráficos da Fig. 3. Como se observa, excetuando-se a lactona no teor de 0,4%, todos os aditivos resultaram em $t_i < 5$ s, o que atesta a rápida solubilidade e reatividade dos mesmos. Alguns aditivos, como o diacetato de alumínio (0,2% e 0,4%), o silicato de sódio (0,4%), o HEC (0,2%) e o alginato de sódio (0,4%), em teores específicos, resultaram $t_i = 0$.

O segundo parâmetro de interesse na projeção é a taxa de reação (T_{XR}), a qual indica a velocidade com que o material

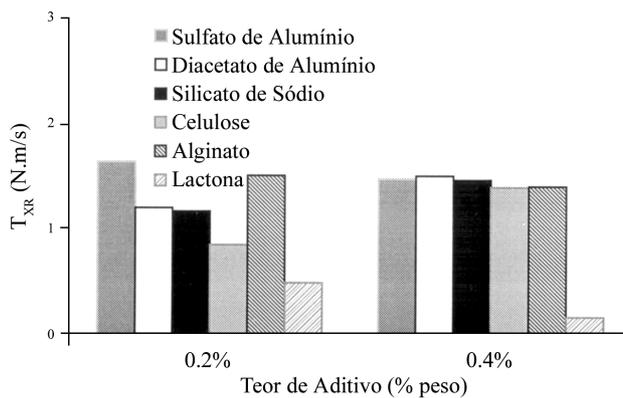


Figura 6: Taxa de reação (T_{XR}) resultante da adição dos aditivos para projeção testados nos teores de 0,2% e 0,4% em peso de concreto. [Figure 6: Reaction rate (T_{XR}) for 0.2 and 0.4 wt.% of additives.]

desenvolve sua resistência ao escoamento. Na prática, baixos valores de T_{XR} tendem a dificultar a consolidação de uma camada coesa de concreto na superfície aplicada. Por outro lado, taxas muito elevadas também podem provocar o endurecimento do material antes que este atinja a superfície, não permitindo sua adesão e acarretando o desperdício por rebote.

Os resultados da Fig. 6 mostram que a lactona resultou nos menores valores de T_{XR} . Para os outros aditivos, as taxas de

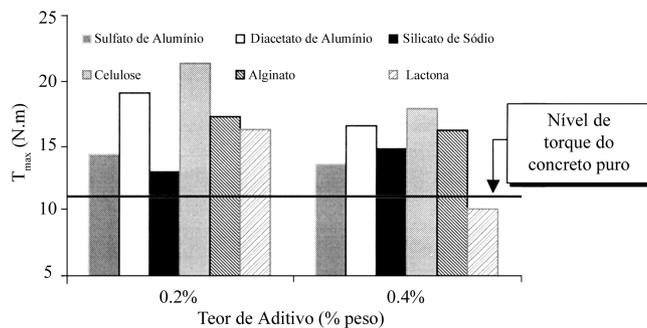


Figura 7: Torque máximo (T_{max}) atingido durante o cisalhamento a 75 rpm por 30 s, resultante da adição dos aditivos para projeção testados nos teores de 0,2% e 0,4% em peso de concreto. Obs: linha preta indica o nível de torque do concreto puro a 75 rpm.

[Figure 7: Maximum torque (T_{max}) reached under shear at 75 rpm / 30 s for 0.2 and 0.4 wt.% of additives. Note: black straight line indicates the pure castable torque level at 75 rpm.]

reação variaram no teor de 0,2%, mas convergiram para um valor intermediário no teor de 0,4%.

A sincronia entre o tempo de indução e a taxa de reação é um dos fatores fundamentais para o bom desempenho da projeção. A combinação de tempos curtos com elevadas taxas pode resultar tanto no entupimento do bocal, como no aumento do rebote. Ao contrário, tempos longos com taxas pequenas dificultam a estabilização do concreto na superfície aplicada.

O nível de torque máximo (T_{max}) que os concretos atingiram (Fig. 7) durante o cisalhamento a 75 rpm / 30 s, indica sua resistência ao escoamento. O aumento de T_{max} reflete o grau de coesão do sistema, indicando que camadas mais espessas de material poderiam ser aplicadas.

Como se observa na Fig. 7, o silicato de sódio foi o único aditivo cujo aumento no teor de 0,2% para 0,4% elevou o T_{max} . Os aditivos que induziram o comportamento rígido, com exceção do diacetato de alumínio, resultaram em valores de T_{max} relativamente baixos. Este comportamento provavelmente decorre do rompimento de suas estruturas rígidas e frágeis.

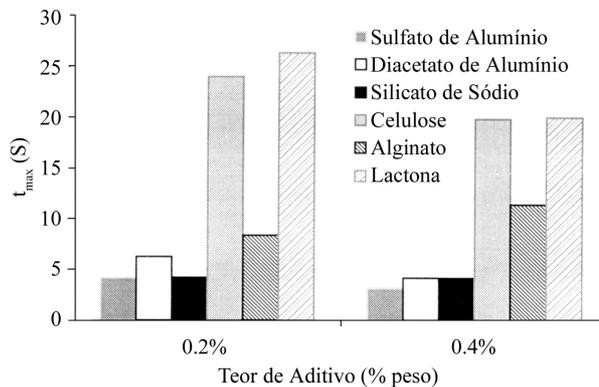


Figura 8: Intervalo de tempo necessário para se atingir o torque máximo (t_{max}), após o período de indução, resultante da adição dos aditivos para projeção testados nos teores de 0,2% e 0,4% em peso de concreto. [Figure 8: Time elapsed to attain maximum torque after onset of stiffening (t_{max}) for 0.2 and 0.4 wt.% of additives.]

As características plásticas associadas à elevada coesão induzida pelos géis formados pelo HEC e alginato de sódio são responsáveis pelos elevados níveis de T_{max} obtidos pelos mesmos. No caso específico da lactona, a plasticidade e a coesão no teor de 0,2% elevaram o T_{max} , mas no teor de 0,4%, a acentuada queda inicial no torque reduziu o T_{max} a um nível inferior ao do concreto puro.

Na projeção, principalmente no caso onde a obtenção de camadas espessas depende de sucessivas aplicações, o material projetado deve rapidamente atingir um certo nível de resistência antes de receber as novas camadas. Sendo assim, o tempo para que o material atinja seu torque máximo (t_{max}) após o período de indução (Fig. 8), é um parâmetro que reflete esta característica.

Contudo, a análise de t_{max} não pode ser isolada, sendo necessário avaliar a T_{XR} e o T_{max} . Os aditivos coagulantes, os quais induzem o mínimo primário, resultaram em reduzidos valores de t_{max} , porque combinaram elevada T_{XR} com baixo T_{max} . A exceção foi o diacetato de alumínio, que rapidamente atingiu um alto valor de T_{max} , sendo este o comportamento desejável. Todavia, o mesmo não pode ser afirmado para a lactona, a qual induziu uma coagulação (mínimo secundário) mais lenta.

Nos aditivos modificadores, os acentuados valores de T_{max} em combinação com a plasticidade do HEC e do alginato de sódio, compensaram seus maiores valores de t_{max} . Estes sistemas atingiram níveis de coesão adequados para a projeção em tempos inferiores a t_{max} .

Os resultados obtidos demonstraram um superior desempenho dos aditivos propostos neste trabalho em comparação com aqueles utilizados comercialmente, ou descritos na literatura.

Entretanto, para finalizar as discussões sobre os aditivos de projeção é necessário ainda discutir a influência da rigidez e da plasticidade durante a aplicação.

Na prática, os aditivos que induziram a formação de estruturas rígidas tendem a causar um maior desperdício por rebote. Isto porque, cada nova camada de concreto aplicada estará sendo submetida a choques elásticos com a superfície rígida. Além disso, se o valor da T_{XR} for elevada, as sucessivas camadas aplicadas dificilmente se homogeneizarão, resultando na formação de estruturas laminadas. Por fim, o intenso cisalhamento na projeção de uma nova camada poderá provocar o rompimento do material aplicado que ainda se encontra em fase de consolidação.

Ao contrário, quando o material apresentar características plásticas associadas a uma elevada resistência ao escoamento, as sucessivas camadas aplicadas poderão se homogeneizar, formando uma estrutura coesa isenta de laminação. A capacidade do material se deformar plasticamente cria ainda um efeito amortecedor, que reduz o desperdício por rebote.

CONCLUSÕES

Os resultados e as discussões apresentados neste trabalho atestam que a técnica experimental proposta, baseada em reometria de concretos, possibilita uma eficaz avaliação da

influência dos aditivos no desempenho de concretos para a projeção.

Os novos aditivos para projeção introduzidos neste trabalho permitiram que as composições desenvolvessem níveis de resistência ao escoamento superiores aos convencionais.

Foram identificados grupos de comportamento distintos, vinculados ao princípio de atuação dos aditivos. A classe dos aditivos coagulantes, induziu a formação de estruturas rígidas, que não propiciaram elevados níveis de resistência ao escoamento (T_{max}), com exceção do diacetato de alumínio.

A coagulação induzida pela lactona demonstrou um comportamento anômalo, de queda inicial na resistência ao fluxo, a qual resultou em elevados valores de tempo de indução e baixos níveis de T_{max} .

Os aditivos modificadores do meio líquido, HEC e alginato de sódio, produziram estruturas plásticas com elevado T_{max} , sem exibir taxas de reação extremas. Este comportamento é desejável para os concretos de projeção, pois permite a formação de recobrimentos homogêneos, coesos e resistentes, tornando possível a aplicação de camadas espessas de material, com reduzido risco de entupimento do bocal de projeção e com mínimo desperdício por rebote.

Portanto, a elevada resistência promovida tanto pelo diacetato de alumínio, como pelo HEC e alginato de sódio, em conjunto com a plasticidade dos dois últimos, indicam estes aditivos como aqueles de maior potencial para aperfeiçoar o desempenho da projeção à úmido, sem as desvantagens dos aditivos aceleradores de pega tradicionais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e à Alcoa Alumínio S.A. pelo apoio dado à execução deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli, Rheology and particle size distribution of pumpable refractory castables, *Bull. Am. Ceram. Soc.* **80**, 10 (2001) 52-57.
- [2] L. R. Prudêncio Jr., Accelerating admixtures for shotcrete, *Cement and Concrete Research* **20** (1998) 213-219.
- [3] M. Koga, I. Takita, M. Kataoka, K. Kawasaki, New wet spray method for castables, *Taikabutsu Overseas* **19**, 3 (1999) 14-20.
- [4] C. Paglia, F. Wombacher, H. Böhni, The influence of alkali-free and alkaline shotcrete accelerators within cement systems: I. Characterization of the setting time, *Cement and Concrete Research* **31** (2001) 913-918.
- [5] M. Jolin, D. Beaupré, S. Mindess, Tests to characterize properties of fresh dry-mix shotcrete, *Cement and Concrete Research* **29** (1999) 753-760.
- [6] R. G. Pileggi, A. E. Paiva, J. Gallo, V. C. Pandolfelli, Novel rheometer for refractory castables, *Bull. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1 (2000) 54-58.
- [7] A. R. Studart, V. C. Pandolfelli, E. Tervoort, L. J. Gauckler, Gelling of alumina suspensions using alginic acid salt and hydroxyaluminum diacetate, *aceito para publicação*, *J. Am.*

Ceram. Soc., 2002.

[8] A. R. Studart, W. Zhong, V. C. Pandolfelli, Rheological design of zero-cement self-flow castables, *Bull. Am. Ceram. Soc.* **78**, 5 (1999) 65-72.

[9] A. R. Studart, V. C. Pandolfelli, E. Tervoort, L. J. Gauckler, In-situ coagulation of high-alumina zero-cement refractory castables, submetido à publicação, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002.

[10] A. L. Ogden, J. A. Lewis, Effect of nonadsorbed polymer on the stability of weakly flocculated nonaqueous suspensions, *Langmuir* **12**, 14 (1996) 3413–3424.

[11] K. H. Khayat, Viscosity enhancing admixtures for cement-based materials: An overview, *Cement and Concrete Research* **20** (1998) 171-188.

(*Rec.* 27/03/02, *Ac.* 21/09/02)