
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Efeito autorreparador em primer carregado com inibidor de corrosão encapsulado em haloisita combinado com esmalte base água

Gabriela S. F. Carvas^a, Idalina V. Aoki^b

Abstract

Halloysite nanocontainers were loaded with dodecylamine as a corrosion inhibitor. 5% wt/wt of these nanocontainers were added in a solvent base alkyd primer which was combined with a water-based acrylic top coating forming a self-healing hybrid coating system. This self-healing effect was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and accelerated corrosion test in salt spray chamber on samples with artificial defects. For tests with defects, the corrosion resistance of the system with dodecylamine loaded nanocontainers was higher due to inhibitor release, exhibiting a higher impedance modulus at low frequencies even after 96 h immersion in 0.1 mol/L NaCl. The Salt Spray chamber tests showed less corrosion products in the defect in coated sample with halloysite loaded with corrosion inhibitor after 220 h of exposure.

Keywords: Self-healing, dodecylamine, EIS, haloisite.

Resumo

Nanocontainers de haloisita foram carregados com inibidor de corrosão dodecilamina. 5% m/m destes nanocontainers foram adicionados em um primer alquídico base solvente que foi combinado com um esmalte acrílico base água formando um sistema de revestimento híbrido autorreparador. Este efeito autorreparador foi avaliado através de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e ensaio de corrosão acelerado em câmara de névoa salina em corpos de prova pintados e com defeito provocado. Para os ensaios com defeito, a resistência à corrosão do sistema com os nanocontainers carregados com dodecilamina foi maior devido à liberação do inibidor, apresentando um módulo de impedância maior em baixas frequências mesmo após 96 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L. Os ensaios em câmara de névoa salina apresentaram menor grau de corrosão no defeito após 220 h de exposição para a amostra pintada com adição de haloisita com inibidor de corrosão.

Palavras-chave: autorreparação, dodecilamina, EIS, haloisita.

Introdução

^a Bacharel em Engenharia Química – Escola Politécnica da USP

^b Professora Doutora - Laboratório de Eletroquímica e Corrosão, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da USP

Devido ao alto custo com corrosão, buscam-se propostas para proteger a superfície dos metais. Uma alternativa para esta proteção é a pintura que traz uma proteção por barreira física e também por barreira eletroquímica (quando contem inibidores de corrosão). Entretanto, a adição de inibidores de corrosão diretamente na formulação da tinta pode causar uma interação indesejada entre a matriz polimérica e o inibidor que poderá provocar degradação do revestimento, além do seu esgotamento (desativação) (1).

Estudos recentes apresentam uso de nanocontainers carregados com inibidor de corrosão como uma alternativa para esse problema, indicando uma oportunidade no desenvolvimento de revestimentos inteligentes de autorreparação (2–9). Através do encapsulamento do inibidor é possível controlar a sua liberação evitando assim uma rápida perda de ação. Além disso, como muitos inibidores de corrosão utilizados atualmente são tóxicos ao meio ambiente, este encapsulamento evita a sua liberação contínua no meio (10).

Os chamados revestimentos inteligentes (*smart coatings*) tem a capacidade de se autorrepararem (efeito *self-healing*) sem a necessidade de detecção ou qualquer tipo de intervenção manual (11). Estes revestimentos fornecem uma resposta ativa a mudanças no ambiente como alteração de temperatura, pressão, pH, radiação UV ou ação mecânica. A haloisita é um argilomineral muito utilizado como nanocontainer uma vez que a interação entre a haloisita e os compostos carregados são dependentes do pH, ou seja, mudanças no pH irão afetar a estabilidade do nanocontainer que irá liberar o agente ativo carregado (12).

Neste trabalho foi avaliado o efeito autorreparador de um primer em aço carbono ABNT 1020 carregado com inibidor de corrosão dodecilamina em nanocontainer de haloisita. O sistema avaliado foi um primer alquídico base solvente combinado com um esmalte acrílico base água. A avaliação do efeito de autorreparação do sistema foi através de ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical impedance spectroscopy - EIS*) e ensaios de corrosão acelerados em câmara de névoa salina.

Metodologia

A dodecilamina (98 %) e a haloisita (diâmetro médio de 50 nm, comprimento médio de 2 μm e área superficial de 64 m^2/g) utilizadas foram compradas da Sigma-Aldrich.

A eficiência da dodecilamina foi avaliada previamente através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Esta avaliação do inibidor de corrosão foi realizada variando a concentração de dodecilamina (200 mg/L, 400 mg/L e 600 mg/L) em NaCl 0,1 mol/L pH 2 e pH 6. Para dissolver a dodecilamina foi utilizado 0,1 mL de ácido acético glacial e então foi adicionada a solução de NaCl 0,1 mol/L. Para melhor dissolução do inibidor no meio foi empregada uma sonda de ultrassom com o processador de ultrassom Vibra Cell da Sonics por 4 min e amplitude 40 %. Em seguida, ajustou-se o pH desta solução (pH 2 ou 6) utilizando NaOH 1 mol/L e/ou HCl 0,1 mol/L. Os ensaios foram realizados utilizando uma célula eletroquímica típica de três eletrodos: um corpo de prova (chapa de aço carbono ABNT 1020 lixada com lixas granas 220, 320, 400 e 600, limpa com água destilada, álcool e acetona e seca em corrente de ar quente) de 0,785 cm^2 como eletrodo de trabalho, um eletrodo de prata (Ag/AgCl/KCl) como eletrodo de referência e uma placa de platina como contra eletrodo. A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada com o potenciostato Gamry Reference 600 controlado pelo software Gamry Framework. Os ensaios foram realizados após

1,5 h de imersão nesta solução. Foi empregada uma perturbação senoidal de potencial de amplitude 10 mV em relação ao potencial de circuito aberto em uma faixa de frequência de 10 kHz a 10 MHz com 10 medidas por década de frequência.

Para aumentar a eficiência de carregamento da haloisita foi realizado um tratamento ácido a fim de aumentar a área superficial da haloisita. Para isso, 50 g de haloisita foram misturados com 400 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2 mol/L. Esta solução foi mantida à 55°C, com homogeneização constante por 6 h conforme procedimento da literatura (13). Após o tratamento, o ácido foi separado por meio de uma centrífuga Allegra 25R (Beckman Coulter). Em seguida, foi adicionada água deionizada, homogeneizado e centrifugado. A água foi trocada e esse processo de lavagem foi realizado até a obtenção de pH neutro. Após a lavagem, a haloisita foi seca em estufa à 60°C.

Para o carregamento da haloisita com inibidor de corrosão foi preparada uma solução 10 mg/mL de dodecilamina em etanol. Em seguida, 20 g de haloisita foram misturados com 500mL esta solução de inibidor com homogeneização constante por 10 min. Então esta solução foi conectada a uma bomba de vácuo (-500 mmHg) por 30 min, ainda com agitação constante. Esta técnica de carregamento é chamada de pulso de vácuo e é baseada na hipótese de que ao se fazer vácuo, o ar de dentro do lúmen da haloisita é retirado e o inibidor de corrosão presente na solução entra no lúmen da haloisita (1). Durante o carregamento é possível verificar o borbulhamento da solução indicando a saída do ar. Após o carregamento, a solução foi filtrada e lavada com água deionizada em abundância. Após a lavagem, a haloisita foi mistura com mais solução de inibidor e o processo foi repetido por 4 vezes a fim de garantir alta eficiência de carregamento. Após os quatro carregamentos, a haloisita foi seca em estufa à 40°C, moída em almofariz e filtrada em malha de abertura de 75 μm para evitar a introdução de grandes grumos quando adicionada à tinta.

Como corpos de prova foram utilizadas chapas de aço carbono ABNT 1020 com dimensões de 100 mm x 150 mm x 3mm. Os corpos de prova foram jateados com abrasivos de esferas de sílica e foi obtido um perfil de rugosidade médio de $(22,1 \pm 1,5)$ μm caracterizado com o rugosímetro portátil SJ-310 da Mitotoyo.

O sistema de revestimento utilizado foi um primer alquídico base solvente e um esmalte acrílico base água. O primer foi aditivado com 5 %m/m de haloisita apenas tratada (sem inibidor) e com haloisita tratada e carregada com dodecilamina. A haloisita foi adicionada no momento da diluição do primer (10 %v/v de aguarrás no primer). A mistura de aguarrás e haloisita foi agitada por 15 min e em seguida foi adicionada no primer sob agitação constante e a agitação foi mantida por mais 15 min.

Os corpos de prova foram pintados utilizando uma trincha. Foram aplicadas 2 demãos de primer (com aditivação) diluído com 10 % v/v de aguarrás e 2 demãos de esmalte acrílico base água (sem aditivação) diluído com 10 % v/v de água. As espessuras das camadas secas obtidas foram medidas com o medidor de espessura DualScope MP40 (Fischer) e estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores de espessura da camada seca do primer e total medidos.

Sistema	Camada seca de Primer	Camada seca final Total (Primer + Esmalte)
5% de haloisita sem inibidor	(55,3 ± 4,0) μm	(119,6 ± 4,0) μm
5% de haloisita com inibidor	(57,4 ± 3,0) μm	(118,4 ± 3,0) μm

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada com o potenciostato Gamry Reference 600 controlado pelo software Gamry Framework. Foi utilizada uma célula eletroquímica típica de três eletrodos: um eletrodo de prata (Ag/AgCl/KCl) como eletrodo de referência, uma placa de platina como contra eletrodo e o corpo de prova (chapa de aço carbono revestida) como eletrodo de trabalho. Foi utilizado um tubo de vidro de 2,6 cm de diâmetro colado à chapa de aço carbono revestida, limitando a área exposta do eletrodo de trabalho a 5,31 cm². O eletrólito foi uma solução de 0,1 mol/L de NaCl à temperatura ambiente. Os ensaios foram realizados para diferentes tempos de imersão (6 h e 96 h) nos corpos de provas com e sem defeito. O defeito foi feito utilizando uma broca de diâmetro de 200 μm. Foi empregada uma perturbação senoidal de potencial de amplitude 10 mV em relação ao potencial de circuito aberto em uma faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz nos ensaios sem defeito e de 50 kHz a 5 mHz nos ensaios com defeito, com 10 medidas por década de frequência.

Os corpos de prova revestidos também foram avaliados em ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina conforme a norma ASTM B117. Foram realizados defeitos de 8 cm de comprimento nos corpos de provas, utilizando um estilete.

Resultados e discussão

A dodecilamina foi testada previamente a fim de avaliar a eficiência do inibidor antes do seu carregamento em haloisita. Os resultados obtidos com a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para o aço carbono com 1,5 h de imersão em NaCl 0,1mol/L (pH 6) estão apresentados na Figura 1. Nos diagramas é possível observar o aumento do arco capacitivo com o aumento da concentração de dodecilamina. Assim, aumentando a concentração do inibidor foi obtida maior resistência aos processos de transferência de carga, caracterizando a inibição à corrosão. O melhor efeito de inibição foi obtido com a maior concentração estudada (600 mg/L) representada pelo maior valor do módulo de impedância em baixas frequências.

O efeito inibidor da dodecilamina está relacionado com a sua absorção na superfície do metal que funciona como um obstáculo para a solução agressiva, protegendo a superfície do metal (14). Através de simulações de dinâmica molecular, provou-se que a dodecilamina pode adsorver na superfície do ferro através do átomo de nitrogênio com a cadeia de hidrocarbonetos na direção da solução aquosa (15).

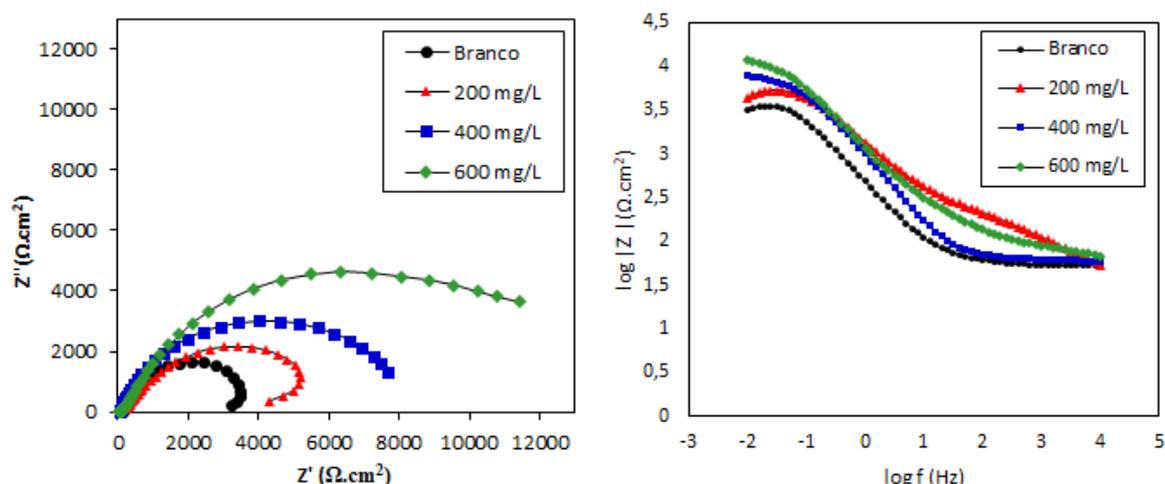


Figura 1 - Diagrama de Nyquist e de Bode para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 6) sem inibidor, com 200 mg/L, 400 mg/L e 600 mg/L de dodecilamina.

A eficiência do inibidor (EI) foi calculada utilizando os valores de módulo de impedância ($|Z|$) com e sem inibidor obtidos para 31,5 mHz através da equação apresentada a seguir. Define-se este valor de frequência (31,5 mHz) uma vez que se trata de um valor a baixa frequência que permite a detecção de fenômenos de troca de carga na interface metal/solução, não sendo, porém, um valor muito baixo com valores muito dispersos.

$$EI(\%) = \frac{1/|Z|_{sem\ inibidor\ (31,5mHz)} - 1/|Z|_{com\ inibidor\ (31,5mHz)}}{1/|Z|_{sem\ inibidor\ (31,5mHz)}}$$

A Tabela 2 apresenta os valores de eficiência da dodecilamina calculados para o aço carbono imerso por 1,5 h em uma solução de NaCl 0,1 mol/L pH 6.

Tabela 2 - Eficiência da dodecilamina para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de NaCl 0,1 mol/L pH 6 calculada a partir dos valores de módulo de impedância em 31,5 mHz.

Ensaio	$ Z _{31mHz}$ ($\Omega \cdot cm^2$)	EI (%)
Branco	3475	-
200 mg/L	5332	35 %
400 mg/L	6678	48 %
600 mg/L	9204	62 %

Os resultados obtidos com a dodecilamina estão coerentes (verifica-se um aumento da eficiência com o aumento da concentração), porém a maior eficiência obtida (62 %) é muito inferior ao esperado para um inibidor efetivo (>80 %).

A mesma avaliação foi realizada em pH ácido. A Figura 2 apresenta os resultados obtidos através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para o aço carbono com 1,5 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L (pH 2) e a Tabela 3 apresenta os valores de eficiência da dodecilamina calculados para este meio. Como já era de se esperar, os valores de módulo de

impedância obtidos em pH ácido são mais baixos do que os valores obtidos para pH 6, uma vez que a corrosão em pH ácido é muito mais intensa do que em pH neutro. Nota-se também que para a menor concentração avaliada (200 mg/L) já foi obtida uma eficiência mais alta do que para as eficiências obtidas em pH neutro. Entretanto, aumentando a concentração do inibidor para 400 mg/L já não se vê um aumento significativo da eficiência e aumentando para uma concentração ainda maior (600 mg/L), vê-se uma queda na inibição. Estes resultados podem estar relacionados com o tamanho da cadeia do inibidor (C12), assim existe um bloqueio estérico que não permite que uma maior quantidade de inibidor se adsorva na superfície do metal, ou se a adsorção ocorrer ela ocorre com falta de ordenação das moléculas adsorvidas sobre o substrato.

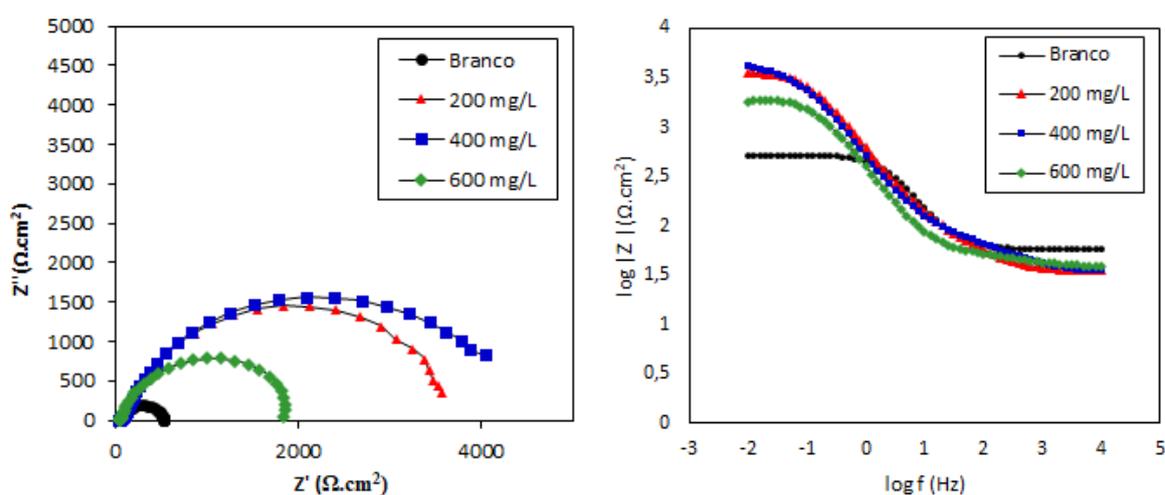


Figura 2 - Diagrama de Nyquist e de Bode para aço carbono imerso por 1,5 h em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 2) sem inibidor, com 200 mg/L, 400 mg/L e 600 mg/L de dodecilamina.

Tabela 3 - Eficiência da dodecilamina para aço carbono imerso por 1,5h em solução de NaCl 0,1mol/L pH=2 calculada a partir dos valores de módulo de impedância em 31,5mHz.

Ensaio	$ Z _{31\text{mHz}} (\Omega.\text{cm}^2)$	EI (%)
Branco	522	-
200 mg/L	3368	84 %
400 mg/L	3483	85 %
600 mg/L	1857	72 %

Através dos resultados pode-se dizer que em meio de NaCl, a dodecilamina é mais eficiente em meio ácido. A maior eficiência obtida neste estudo foi 85%, porém eficiência de 99% foi obtida em meio de ainda mais ácido (HCl 2 mol/L), corroborando com os resultados da literatura (14, 16). Este resultado é importante uma vez que o início do processo de corrosão é acompanhado pela queda do pH nas regiões anódicas, aumentando a eficiência do inibidor nestas regiões mais críticas.

A Figura 3 apresenta os resultados obtidos por EIS com o sistema híbrido (primer base solvente e esmalte base água) para as duas condições avaliadas (5 % de haloisita sem inibidor e 5 % de

haloisita com inibidor dodecilamina) para 6 h e 96 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L na situação com e sem defeito. É possível identificar uma constante de tempo em alta frequência ($> 10^4$ Hz) relacionada à capacitância e resistência do filme polimérico que representa as propriedades elétricas e de barreira do revestimento. Nas situações com defeito, observa-se uma segunda constante de tempo relacionada à interface do metal no defeito provocado que representa a degradação do filme (17-19).

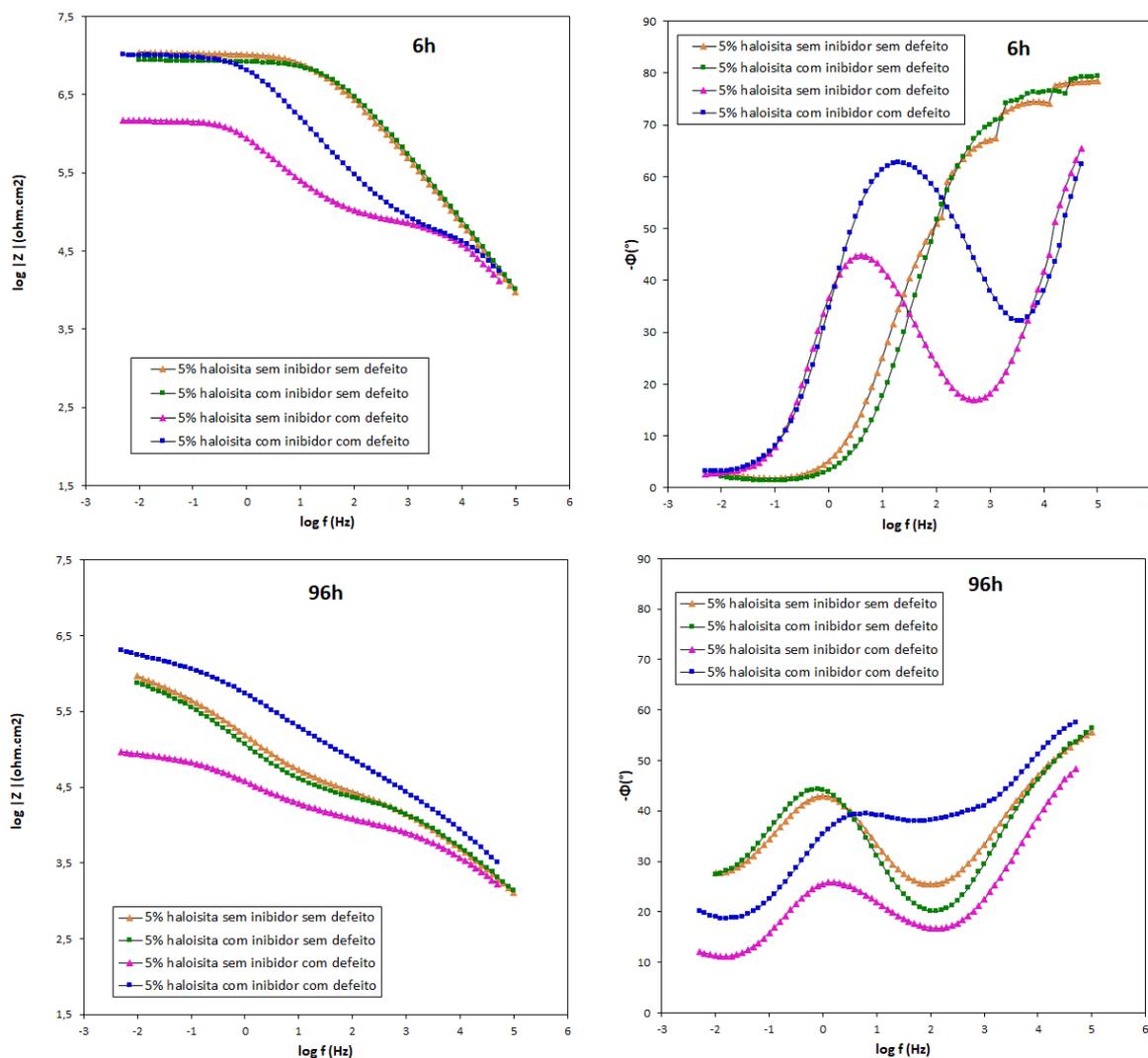


Figura 3 – Diagramas de Bode (módulo de impedância e ângulo de fase) para o aço carbono revestido com primer alquídico base solvente aditivado com 5 % de haloisita sem inibidor e 5 % de haloisita com inibidor dodecilamina e esmalte acrílico base água com e sem defeito provocado, para 6 h e 96 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L.

Quando um revestimento é exposto à água, inicia-se um processo eletroquímico na interface entre o revestimento e o substrato metálico e pode-se dizer que a degradação do eletrodo será inversamente proporcional à medida de impedância por corrente alterada, ou seja, quanto menor o módulo de impedância, maior a degradação do filme (19). Assim, com 6 h de imersão o módulo de impedância em baixas frequências para a situação sem defeito é alto e a constância da capacitância do revestimento indica pouco ou nenhuma absorção de água. Entretanto após

96 h de imersão, observa-se uma queda da impedância devido à difusão do eletrólito pela interface metal-revestimento que aumenta a atividade eletroquímica na interface e uma queda do ângulo de fase em altas frequências, demonstrando a queda do comportamento capacitivo do filme em todas as condições estudadas.

Analisando a condição sem defeito no gráfico de impedância, verifica-se um módulo de impedância muito similar entre os sistemas com haloisita com e sem inibidor. Este resultado indica que a dodecilamina foi inserida dentro da haloisita e nenhum inibidor livre foi absorvido na superfície do metal (8). Já na situação com defeito, pode-se observar um módulo de impedância em baixas frequências maior para o sistema com o primer com 5% de haloisita com dodecilamina tanto após 6 h como também após 96 h de imersão, indicando que a dodecilamina está sendo liberada de dentro da haloisita na região do defeito. Este resultado é comumente obtido no estudo de revestimentos autoreparadores (20-22).

Após 96 h de imersão, o módulo de impedância em baixas frequências para a condição com defeito com haloisita com inibidor é mais alto que a condição sem defeito, evidenciando que as espécies ativas introduzidas no defeito (dodecilamina absorvida na superfície do metal) foram suficientes para fornecer a reparação completa do revestimento (8). Nota-se que a presença da haloisita sem inibidor não apresentou o mesmo resultado, apresentando um módulo de impedância mais baixo para a condição com defeito.

Na Figura 4 são apresentadas as imagens dos corpos de prova para 220 h de exposição em câmara de névoa salina. Os resultados obtidos corroboram com os resultados obtidos por EIS. O sistema com 5 % de haloisita com inibidor apresenta melhor resistência à corrosão no defeito que o sistema com 5% de haloisita sem inibidor, apresentando menos produto de corrosão. Entretanto observa-se formação de blisterings grandes nos dois sistemas avaliados, indicando que o sistema primer alquídico base solvente e esmalte acrílico base água apresenta esta tendência a absorção de água.

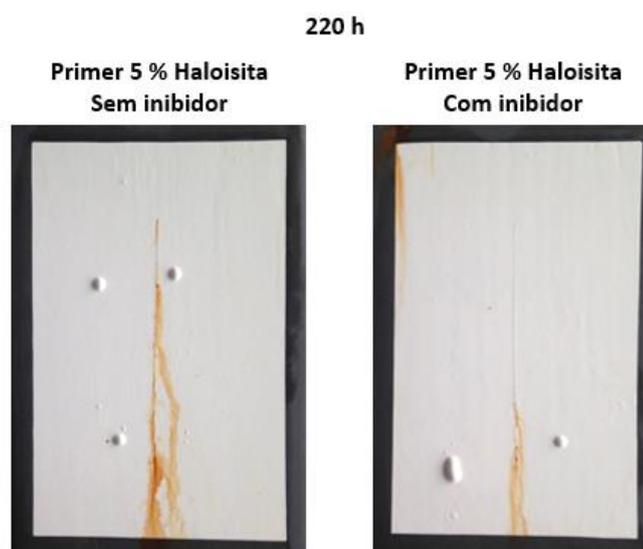


Figura 4 - Corpos de provas após 220 h de exposição em câmara de névoa salina. Sistema híbrido com primer alquídico base solvente aditivado com 5 % de haloisita sem inibidor e 5 % de haloisita com inibidor dodecilamina e esmalte acrílico base água.

Conclusões

Através de ensaios de impedância eletroquímica (EIS) foi possível identificar o efeito autorreparador do revestimento híbrido de primer alquídico base solvente aditivado com 5 %m/m de haloisita carregada com dodecilamina e esmalte acrílico base água, já que apresentou resultados de módulo de impedância em baixas frequências em ensaios com defeito maiores que o sistema com primer com 5% de haloisita sem inibidor de corrosão, indicando que o inibidor de corrosão está sendo liberado, resultando em uma melhor resistência à corrosão.

O revestimento com 5% de haloisita e dodecilamina apresentou melhor resistência à corrosão no ensaio de corrosão acelerado em câmara de névoa salina evidenciando o efeito *self-healing* deste sistema.

Referências bibliográficas

- (1) GRIGORIEV, D.; SHCHUKINA, E.; SHCHUJIN, D. G. Nanocontainers for Self-Healing Coatings. **Advanced Materials Interfaces**, v.4, eLoc.1600318, 2017.
- (2) SHCHUKIN, D.G. et al. Layer-by-Layer Assembled Nanocontainers for Self-Healing Corrosion Protection. **Advanced Materials**, v.18, p. 1672-1678, 2006.
- (3) FIX, D. et al. Application of Inhibitor-Loaded Halloysite Nanotubes in Active Anti-Corrosive Coatings. **Advanced Functional Materials**, v.19, p.1720-1727, 2009.
- (4) ABDULLAYEV, E. et al. Halloysite Tubes as Nanocontainers for Anticorrosion Coating with Benzotriazole. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 1 (7), p. 1437-1443, 2009.
- (5) CHOI, H. et al. Encapsulation of triethanolamine as organic corrosion inhibitor into nanoparticles and its active corrosion protection for steel sheets. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p.2354-2362, 2012.
- (6) FALCÓN, J.M.; BATISTA, F.F.; AOKI, I.V. Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silica nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 109-118, 2014.
- (7) GITE, V.V. et al. Microencapsulation of quinoline as a corrosion inhibitor in polyurea microcapsules for application in anticorrosive PU coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 83, p. 11-18, 2015.
- (8) KOPÉC, M. et al. Self-healing epoxy coatings loaded with inhibitor-containing polyelectrolyte nanocapsules. **Progress in Organic Coatings**, v. 84, p.97-106, 2015.
- (9) AMIRI, S.; RAHIMI A. Anticorrosion behavior of cyclodextrins/inhibitor nanocapsule-based self-healing coatings. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 13 (6), p. 1095-1102, 2016.
- (10) ZHELUKEVICH, M. L.; TEDIM, J.; FERREIRA, M. G. S. “Smart” coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers. **Electrochimica Acta**, v.82, p. 314-323, 2012.
- (11) RULE, J. D.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. Effect of microcapsule size on the performance of self-healing polymers. **Polymer**, v.48, p. 3520-3529, 2007.
- (12) ZAHIDAH, K. A. et al. Halloysite nanotubes as nanocontainer for smart coating application: A review. **Progress in Organic Coatings**, v.111, p. 175–185, 2017.
- (13) ROQUE, J. M. F. Desenvolvimento de diferentes tipos de nanocontainers com inibidor dodecilamina encapsulado para aditivação de primers com propriedades de autorreparação. 2015. Tese, USP, São Paulo.

-
- (14) BASTIDAS, J.M.; POLO, J.L.; CANO, E. Substitutional inhibition mechanism of mild steel hydrochloric acid corrosion by hexylamine and dodecylamine. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p.1173-1177, 2000.
- (15) TANG, Y. et al. Molecular dynamics simulations of dodecylamine adsorption on iron surfaces in aqueous solutions. **Corrosion Science**, v. 53, p. 2046-2049, 2011.
- (16) CHEN, Z.Y. et al. AFM and electrochemical study of the effect of dodecylamine on carbon steel corrosion. **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 5033-5035, 2006.
- (17) SHCHUKIN, D. et al. Active Anticorrosion Coatings with Halloysite Nanocontainers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 958-964, 2007.
- (18) BONORA P.L.; DEFLORIAN F.; FEDRIZZI L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v.41, p. 1073-1082, 1996.
- (19) MEHTA N.K.; BOGERE, M.N. Environmental studies of smart/self-healing coating system for steel. **Progress in Organic Coatings**, v.64, p. 419-428, 2009.
- (20) FALCÓN, J.M.; SAWCZEN T.; AOKI, I.V. Dodecylamine-loaded halloysite nanocontainers for active anticorrosion coatings. **Frontiers in Materials**, 2:69. doi: 10.3389/fmats.2015.00069.
- (21) COTTING F.; AOKI, I.V. Smart protection provided by epoxy clear coating doped with polystyrene microcapsules containing silanol and Ce (III) ions as corrosion inhibitors. **Surface & Coatings Technology**, v. 303, p. 310–318, 2016.
- (22) CORRÊA, B.B.M. Estudo da emulsão precursora no encapsulamento de óleo de linhaça e adição das microcápsulas em uma tinta a fim de torná-la autorreparadora. 2017. Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo.