

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

OBTENÇÃO E ESTUDO REOLÓGICO DE POLISSACARÍDEOS MODIFICADOS EM SOLUÇÃO COMO AGENTES CONTROLADORES DE MOBILIDADE

AUTORES:

Ítalo Guimarães M. da Silva, Keila dos S. Alves, Rosangela de C. Balaban.

INSTITUIÇÃO:

Laboratório de Pesquisas em Petróleo, DQ/UFRN.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

OBTENÇÃO E ESTUDO REOLÓGICO DE POLISSACARÍDEOS MODIFICADOS EM SOLUÇÃO COMO AGENTES CONTROLADORES DE MOBILIDADE

Abstract

Polymer flooding has been employed to help prolong the life of an oil well and obtain the maximum amount of recoverable oil possible. Modified polysaccharides are interesting polymers for this method due to its abundance and physicochemical properties. In this work, chitosan-g-mPEG derivatives was obtained and its rheological behavior were studied as function of shear rate, polymer concentration, ionic strength and temperature. In order to calculate rheological parameters and to understand the macromolecular dynamic in solution, the Otswald-de Waele model was fitted.

Introdução

Atualmente, o petróleo é o recurso energético mais utilizado no mundo^[1]. Para atender à tal demanda, as companhias petrolíferas realizam altos investimentos em tecnologias de exploração e produção. Curiosamente, o fator de recuperação de petróleo nos reservatórios assume, em média, baixos índices^[2]. Nesse contexto, ao longo da vida produtiva de poços de petróleo geralmente são empregadas algumas intervenções com o objetivo de manter ou melhorar sua produtividade, que é afetada por diversos motivos, tais como: queda de pressão natural do reservatório, formação de dano nas zonas próximas ao poço ou excesso de produção de água^[3]. Para todos os fatores citados, a injeção de água aditivada com polímeros configura-se como solução alternativa, por otimizar a razão de mobilidade água/óleo e aumentar a eficiência de varrido^[4]. Além disso, alguns desses polímeros podem atuar na modificação de permeabilidade *in situ*, promovendo o bloqueamento dos poros nas zonas de alta permeabilidade, de forma a desviar a água para as camadas menos permeáveis, aumentando a eficiência de varrido e, por consequência, a recuperação do óleo^[5].

Tradicionalmente, polímeros hidrossolúveis de elevada massa molar têm sido utilizados em processos de recuperação aumentada de petróleo como agentes de controle de mobilidade água/óleo^[6]. Esses polímeros atuam principalmente promovendo o aumento da viscosidade da água e, secundariamente, reduzindo a permeabilidade da rocha reservatório à água, contribuindo, dessa forma, para um aumento na eficiência de varrido e diminuição do volume de água produzida. Muitos dos polímeros frequentemente utilizados para esses processos apresentam deficiências sob as condições de campo – tais como: sensibilidade a cátions multivalentes, baixa estabilidade térmica e degradação por cisalhamento^[6,7]. Diante disso, diversas pesquisas industriais e acadêmicas têm sido conduzidas para a preparação e avaliação de novos polímeros com melhores desempenhos.

Nesse contexto, os polissacarídeos configuram-se como materiais atrativos, por apresentarem, em geral, menor redução de viscosidade na presença de sais e maior resistência ao cisalhamento^[8].

A quitosana é um copolímero linear composto de unidades N-acetil-D-glucosamina e Dglucosamina em proporções variáveis, que pode ser obtido a partir da N-desacetilação da quitina – segundo polissacarídeo mais abundante na natureza. A quitosana vem se destacando em um crescente número de aplicações nas mais diferentes áreas, devido às suas características físico-químicas e única natureza policatiônica entre os polissacarídeos^[9]. Em meio aquoso ácido, a quitosana é protonada nos grupamentos amina distribuídos ao longo da cadeia polimérica, configurando-se como um

polieletrólito catiônico em solução; a densidade de carga resultante altera o volume hidrodinâmico da macromolécula e, assim, sua conformação em solução, conferindo solubilidade ao polímero nesse meio^[10]. Diversas modificações químicas têm sido utilizadas visando promover a solubilidade em maiores faixas de pH, além de sintetizar derivados de quitosana com novas propriedades e aplicações. Dentre as modificações propostas, a graftização de grupos hidrofílicos via N-alquilação redutiva tem sido indicado como método eficaz^[9].

A reologia é um método simples e adequado para a obtenção de parâmetros relacionados à dinâmica macromolecular em solução. Numa análise desse gênero, faz-se necessário o estabelecimento de modelos reológicos que descrevam o comportamento da viscosidade das soluções poliméricas^[11].

Este trabalho objetivou obter derivados de quitosana modificada quimicamente pela graftização de poli(etileno glicol) (PEG) – polímero sintético hidrossolúvel, neutro, atóxico, que possui boa biocompatibilidade e biodegradabilidade^[12] – e avaliar a influência da taxa de cisalhamento, concentração polimérica, temperatura e salinidade – variáveis importantes nas operações em poços de petróleo – no comportamento reológico das soluções poliméricas, visando a possível aplicação desses derivados como agentes de controle de mobilidade da água na indústria de petróleo.

Metodologia

Materiais

A quitosana empregada ($M_v = 910.000 \text{ g.mol}^{-1}$ e GA = 18%) foi fornecida pela Polymar. A massa molar média (M_v) foi determinada por Viscosimetria (AcOH 0,3 M/AcONa 0,2 M, a 25 °C; $[\eta] = 780,00 \text{ mL.g}^{-1}$) e o grau de acetilação (GA%) por Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN ^1H). Todos os demais reagentes envolvidos são de grau analítico e foram utilizados sem purificação prévia.

Purificação da quitosana comercial

Cerca de 1 g do polímero foi disperso em 300 mL de solução aquosa de AcOH 0,5 M e solubilizado durante 48 h. Centrifugou-se a solução (25 °C, 15.000 rpm e 20 min) e precipitou-se o polímero com a adição de solução NaOH 10% à solução centrifugada (até pH $\approx$ 8.5). Repetiu-se o procedimento e, em seguida, concentrou-se o polímero precipitado em 100 mL de solução aquosa de AcOH 0,5 M. Centrifugou-se a solução (25 °C, 15.000 rpm e 5 min) e precipitou-se o polímero como anteriormente descrito. O polímero precipitado foi lavado diversas vezes com água destilada até uma condutividade próxima de $20 \mu\text{S.cm}^{-1}$ e, finalmente, com soluções aquosas de etanol. O produto obtido foi seco sob pressão reduzida, a 60 °C.

Obtenção dos derivados quitosana-g-mPEG

De forma a evitar a reticulação que seria proporcionada pela reação nos dois sítios reativos do PEG, utilizou-se o metóxi-poli(etileno glicol) (mPEG) – que é monofuncional, objetivando o enxerto lateral do polímero hidrofílico na cadeia principal de quitosana. Como estratégia química para tal inserção, empregou-se a conversão do mPEG em metóxi-poli(etileno glicol) aldeído (mPEGCHO) pelo método do DMSO ativado, para sua posterior graftização na quitosana via Nalquilação redutiva^[12-14] – como ilustra a figura 1.

mPEG (10 g; 5 mmol) foi dissolvido em DMSO anidro (30 mL; em DMSO/ CHCl_3 70/30 v/v, para o mPEG M_w 5000) e anidrido acético foi adicionado à esta solução. Em seguida, adicionou-se solução aquosa ácida de quitosana (AcOH 2%) ao sistema inicial. Por fim, adicionou-se lentamente

NaBH_4 (sem a ocorrência de precipitado antes dessa adição). O meio reacional foi vertido em acetona e os polímeros precipitados foram centrifugados, lavados com soluções aquosas de acetona e secos sob pressão reduzida, a 60 °C. A quantidade de mPEGCHO utilizada na reação foi calculada com base nos resultados da literatura^[14], que reportaram a eficiência de oxidação do mPEG em mPEGCHO sendo de 80%. A tabela 1 mostra as condições reacionais empregadas para a obtenção de derivados quitosana-g-mPEG, à temperatura ambiente (≈ 25 °C).

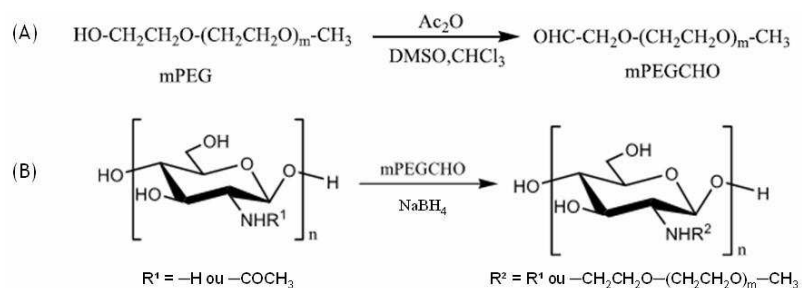


Figura 1. Reações de conversão do mPEG em mPEGCHO (a) e de graftização do mPEGCHO na quitosana (b).

As condições reacionais empregadas proporcionaram diferentes propriedades para os produtos finais, tais como cor e solubilidade. Uma vez que o derivado Q1P2 foi solúvel nas mesmas condições que a quitosana, realizaram-se medidas reológicas das soluções desse polímero, para efeito de comparação. Em um de nossos trabalhos recentes^[15], os polímeros de partida (quitosana, mPEG M_w 2000 e 5000), bem como o derivado Q1P2 foram caracterizados estruturalmente por RMN ^1H , apresentando sinais concordantes com a literatura^[12-14].

Tabela 1. Condições reacionais para a obtenção de mPEGCHO *in situ* e sua graftização na quitosana via N-alkilação reductiva, a 25 °C.

Amostra	n(Ac ₂ O)/ n(mPEG)	n(mPEGCHO)/ n(quitosana)	n(NaBH ₄)/ n(mPEGCHO)
Q1P2 ^a	10	0,1	10
Q2P2 ^a	10	0,6	20
Q1P5 ^b	25	0,1	15
Tempo (h)	13	3	24

a: mPEG M_w 2000; b: mPEG M_w 5000

Preparação das soluções

Antes da análise reológica, quitosana purificada e/ou quitosana-g-mPEG foram dispersos em soluções aquosas de AcOH 0,25 M, AcOH 0,25 M/NaCl 1% e AcOH 0,25 M/NaCl 2%, sendo solubilizados por agitação constante, à temperatura ambiente (≈ 25 °C), por 24 h, nas concentrações poliméricas de 5, 10 e 15 g.L⁻¹.

Medidas reológicas

O comportamento reológico das diferentes soluções foi analisado em reômetro Haake RheoStress RS 150, acoplado a um banho termostatzado, utilizando-se sensor do tipo cilindros coaxiais DG41. A viscosidade das soluções poliméricas foi medida em função da taxa de cisalhamento (0,1 a 250,0 s⁻¹) e da temperatura (25 – 65 °C, $d\gamma/dt = 10$ s⁻¹), para diferentes concentrações de polímero e sal. Nos casos em que a temperatura de análise foi maior do que a ambiente, utilizou-se um *trap* para evitar a evaporação do solvente.

Resultados e Discussão

Após a purificação da quitosana comercial, observou-se uma maior homogeneidade no polímero sólido, assim como a clarificação das soluções poliméricas – provavelmente pela retirada de pequenas partículas insolúveis, provenientes do processo de desacetilação da quitina precursora.

As curvas de fluxo e de viscosidade para as soluções aquosas ácidas de quitosana e de Q1P2, a 10 g.L⁻¹ e 25 °C, são apresentadas na figura 2.

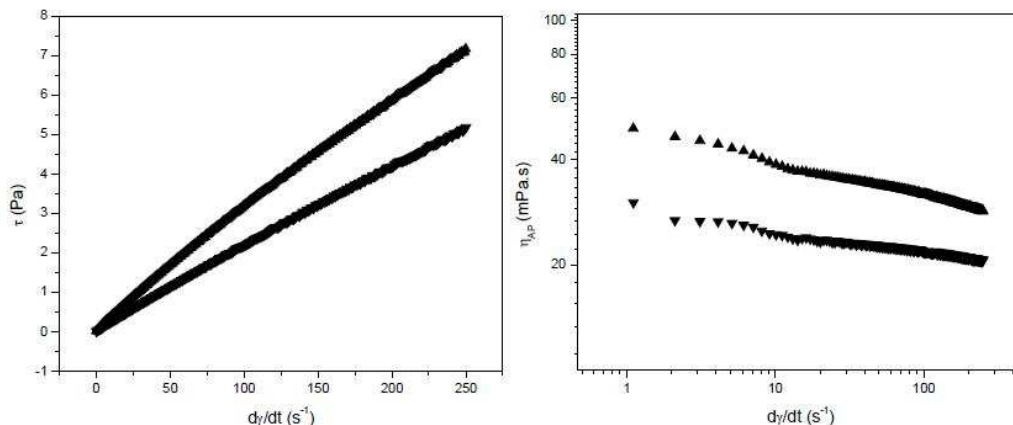


Figura 2. Curvas de fluxo (esq.) e de viscosidade (dir.) para as soluções aquosas ácidas em estudo, a 10 g.L⁻¹ e 25 °C. Triângulo: quitosana; triângulo invertido: Q1P2.

Através das curvas de fluxo, observou-se que nenhuma das soluções estudadas apresentou tensão mínima de escoamento – característica dos fluidos Plásticos e de Bingham; além disso, ambas as curvas de fluxo exibiram caráter não-Newtoniano. A solução aquosa ácida de Q1P2 apresentou, para todas as taxas de cisalhamento estudadas, menor tensão do que a solução de quitosana – nas referidas concentração polimérica e temperatura. Uma vez que o comportamento das curvas de fluxo está intimamente ligado ao comportamento das curvas de viscosidade, é natural que a solução que apresentou maior tensão – numa dada taxa de cisalhamento, concentração de polímero e temperatura – apresente maior viscosidade aparente – nas mesmas condições. Através das curvas de viscosidade, observou-se com mais clareza o caráter não-Newtoniano das soluções estudadas, nas condições explicitadas. Em ambas as soluções, verificou-se que a viscosidade aparente diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento – indicando o comportamento pseudoplástico (não-Newtoniano). Tal comportamento está relacionado a dois fatores: (i) orientação das cadeias poliméricas e (ii) rompimento das interações intra e intermoleculares, pelo aumento da taxa de cisalhamento^[16].

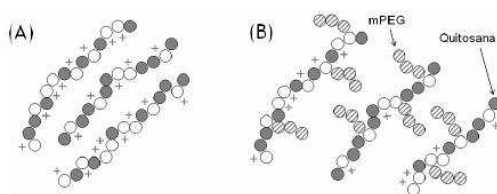


Figura 3. Efeito de expansão de cadeias na quitosana (A) e quitosana-g-mPEG (B), em solução aquosa ácida. Círculo cheio: N-acetil-D-glucosamina; círculo vazio: D-glucosamina; círculo listado: grupo graftizado.

Devido a sua natureza policatiónica, a quitosana exibe uma intrínseca expansão de cadeias em soluções aquosas ácidas causada por repulsões eletrostáticas. Estruturalmente, a graftização de grupos laterais pode conduzir a uma maior expansão dessas cadeias, pelas interações entre os grupos graftizados e por impedimento estérico, que pode causar um aumento na viscosidade das soluções poliméricas – como exemplifica a figura 3^[6]. De fato, tal efeito foi confirmado por Desbrieres (2004), mostrando que a viscosidade de soluções aquosas ácidas de alquilquitosanas aumenta significativamente em relação à de quitosana, sendo esse comportamento função do grau de

substituição e tamanho do grupo lateral graftizado. Particularmente, este autor verificou que a solução de somente um tipo de alquilquitosana apresentou menores viscosidades em relação à de quitosana, para concentrações poliméricas correspondentes, devido ao favorecimento de interações intramoleculares^[17]. Assim, semelhante efeito pode estar ocorrendo com o derivado quitosana-g-mPEG estudado (Q1P2), cuja solução apresentou menor viscosidade aparente do que a de quitosana, em todas as taxas de cisalhamento e temperatura estudadas.

Tabela 2. Índices de consistência, de fluxo e de regressão linear para as soluções em estudo, a 25 °C.

Amostra	k (mPa.s ⁿ)	n (adim.)	R ²
Quitosana ^a	0,0507	0,8973	0,999
Q1P2 ^a	0,0320	0,9174	0,996

a: em AcOH 0,25 M, 10 g.L⁻¹.

Empregou-se o modelo de Otswald-de Waele (equação 1) para avaliar a dependência tensão-taxa de cisalhamento na viscosidade e determinar os índices de fluxo e consistência para as soluções em estudo, num dado solvente e numa temperatura definida.

$$\eta_{AP} = k.(d\gamma/dt)^{n-1} \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde η_{AP} é a viscosidade aparente, k o índice de consistência, (d γ /dt) a taxa de cisalhamento e n o índice de fluxo – fluidos pseudoplásticos (n < 1), dilatantes (n > 1) e newtonianos (n = 1 e k = η_{AP})^[11, 18].

Este modelo é amplamente utilizado, por descrever, com maior ou menor exatidão, grande número de fluidos. No entanto, é válido mencionar um sério limite: para fluidos com pronunciado comportamento pseudoplástico (n << 1), o modelo de Otswald-de Waele descreve que a viscosidade aparente aumenta indefinidamente com a diminuição da taxa de cisalhamento, assim como a situação inversa. Ambos os fenômenos são físico-quimicamente incoerentes^[11].

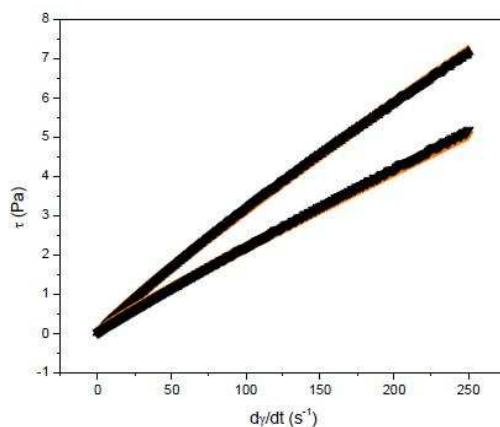


Figura 4. Curvas de fluxo para as soluções aquosas ácidas em estudo, a 10 g.L⁻¹ e 25 °C. Triângulo: quitosana; triângulo invertido: Q1P2; preto: experimental; laranja: calculado

A tabela 2 apresenta os parâmetros reológicos obtidos pela aplicação do modelo de Otswald-de Waele, assim como os índices de regressão linear, para as soluções em estudo, a 25 °C. Ambas as soluções estudadas apresentaram índices de fluxo pseudoplástico. A solução aquosa ácida de Q1P2 apresentou menor índice de consistência – relacionado à sua menor viscosidade, como mostrado anteriormente – e menor pseudoplasticidade – pelo desfavorecimento das interações intermoleculares, em preferência das intramoleculares –, em relação à de quitosana (Desbrieres, 2004).

O modelo de Otswald-de Waele forneceu bons índices de regressão linear no cálculo dos parâmetros reológicos k e n para as soluções em estudo, nas condições explicitadas. Dessa forma, é

possível utilizá-lo na descrição e, possivelmente, na previsão do comportamento reológico dessas soluções. A figura 3 mostra as curvas de fluxo calculadas (com a utilização do modelo de Otswald-de Waele) e as obtidas experimentalmente, para as soluções em estudo – semelhante resultado foi observado por Nikolova e colaboradores (1998), para soluções aquosas ácidas de quitosana e de blendas de quitosana/PEG.

A figura 5 apresenta as rampas de temperatura (25 – 65 °C) para as soluções de quitosana e de Q1P2 em AcOH 0,25 M, nas diferentes concentrações de polímero e sal, a 10 s⁻¹.

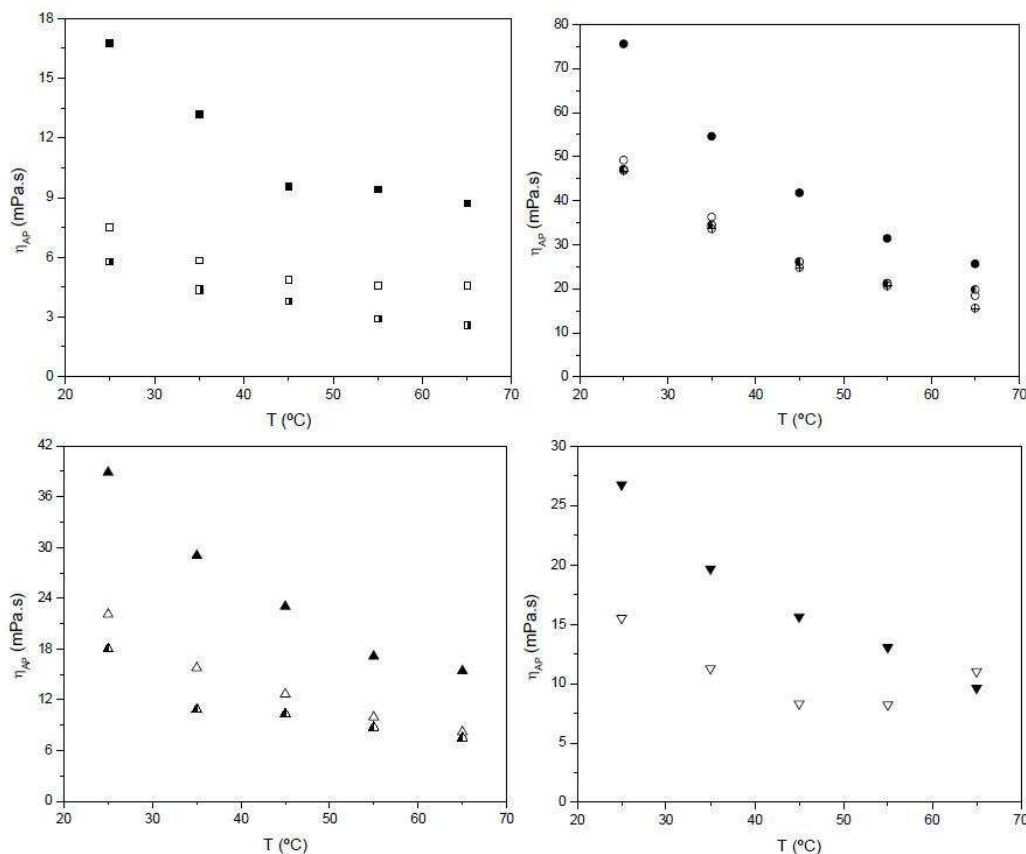


Figura 5. Rampas de temperatura para as soluções aquosas ácidas em estudo, a 10 s⁻¹.

Quadrado: quitosana, 5 g.L⁻¹; Triângulo: quitosana, 10 g.L⁻¹; Círculo: quitosana, 15 g.L⁻¹; triângulo invertido: Q1P2, 10 g.L⁻¹; forma cheia: ausência de sal; forma vazia: NaCl 1%; forma dividida: NaCl 2%; forma com cruz: NaCl 4%.

Todas as soluções de quitosana apresentaram diminuição da viscosidade aparente com o aumento da temperatura e adição de sal. Tal comportamento é atribuído ao rompimento das interações intra e intermoleculares dos polímeros em solução com o aumento da temperatura, sendo mais pronunciado sob altas concentrações de quitosana – onde as interações polímero-polímero são favorecidas. Para todas as soluções de quitosana numa dada temperatura, a adição de NaCl 1% levou a uma diminuição da viscosidade aparente em relação à ausência de sal; no entanto, não foram observadas significativas variações de viscosidade aparente nessas soluções dobrando-se a concentração de sal (NaCl 2%) – em adição, para a solução de quitosana em AcOH 0,25M e 15 g.L⁻¹, quadruplicando-se a concentração de sal (NaCl 4%). Com a adição de NaCl 1%, ocorre a blindagem dos grupamentos amino-protonados da quitosana (NH₄⁺) pela ação dos íons cloreto (Cl⁻), desfavorecendo as interações polímero-solvente e, assim, diminuindo a viscosidade aparente das soluções ^[10]; com a adição de NaCl 2% (ou NaCl 4%), possivelmente, os sítios policatiônicos da quitosana foram saturados, resultando uma pequena diminuição da viscosidade aparente das soluções estudadas em relação à presença de NaCl 1%. A solução aquosa ácida de Q1P2 apresentou, em todas as temperaturas, uma maior viscosidade aparente do que as soluções de quitosana com sal (NaCl 1 e

2%); além disso, o derivado Q1P2 apresentou estabilidade térmica seguida de um ganho de viscosidade em solução, quando em altas temperaturas (estável em 45 e 55 °C, mais viscoso a 65 °C) e presença de sal (NaCl 2%) – resultando numa maior viscosidade aparente em relação à ausência de sal. Este fato pode estar associado às interações intermoleculares hidrofóbicas (polímero-polímero) entre os grupos acetamido da quitosana, que são favorecidas endotermicamente, promovendo a aproximação desses grupos e a diminuição da mobilidade das cadeias de mPEG, resultando no aumento da viscosidade aparente das soluções poliméricas^[17,19].

Conclusões

A utilização do polímero monofuncional (mPEG) não levou a reticulação do sistema. A obtenção de derivados quitosana-g-mPEG foi realizada via formação de mPEGCHO in situ e sua graftização nas cadeias de quitosana via N-alquilação redutiva. O método de graftização empregado configura-se como atrativo, uma vez que se utilizam menores quantidades de reagentes e não se fazem necessários a separação e purificação do intermediário (mPEGCHO). O comportamento reológico dos polímeros em solução foi função da taxa de cisalhamento, concentração polimérica, temperatura e salinidade. As soluções de quitosana e Q1P2 em AcOH 0,25 M 10 g.L⁻¹ apresentaram caráter pseudoplástico, a 25 °C. Numa dada temperatura, todas as soluções aquosas ácidas de quitosana apresentaram uma diminuição da viscosidade aparente com a adição de NaCl 1%, em relação à ausência de sal (pelo desfavorecimento das interações polímero-solvente) – no entanto, não foram observadas significativas variações de viscosidade aparente nessas soluções dobrando-se (ou, para a solução de quitosana em AcOH 0,25M e 15 g.L⁻¹, quadruplicando-se) a concentração de sal (pela possível saturação dos grupamentos amino-protonados da quitosana). A solução aquosa ácida de Q1P2 foi mais viscosa do que as de quitosana com sal (NaCl 1 e 2%), em todas as temperaturas; particularmente, a solução Q1P2 em AcOH 0,25 M e NaCl 2% apresentou estabilidade térmica (45 e 55 °C) seguida de um ganho de viscosidade em solução (65 °C) – resultando numa maior viscosidade aparente em relação à ausência de sal (pelo favorecimento das interações hidrofóbicas polímeropolímero). O modelo de Otswald-de Waele descreveu, nas condições de análise e em seus limites de aceitação, o fluxo das soluções estudadas, apresentando satisfatórios índices de regressão linear no cálculo dos parâmetros reológicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRH-30/ANP-MCT.

Referências Bibliográficas

- [1] ORGANIZATION OF THE PETROLEUM EXPORTING COUNTRIES – OPEC. *World oil outlook*. Vienna, 2008.
- [2] THOMAS, J. E. *Fundamentos de engenharia de petróleo*. Interciência: Rio de Janeiro, cap.7, p.200-207, 2001.
- [3] TAYLOR, K. C.; DIN, H.A.N. *Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature review*. Journal of Petroleum Science and Engineering, v.19, p.265-280, 1998.

- [4] SHEDID, A. S. *Influences of fracture orientation on oil recovery by water and polymer flooding processes: An experimental approach*. Journal of Petroleum Science and Engineering, v.50, p.285-292, 2006.
- [5] KHACHATOORIAN, R.; PETRISOR, I. G.; KWAN, C.; YEN, T. F. *Biopolymer plugging effect: laboratory-pressurized pumping flow studies*. Journal of Petroleum Science and Engineering, v.38, p.13-21, 2003.
- [6] SCHULZ, D.N. *Water-soluble polymers for petroleum recovery*. Plenum Press: New York, 1988.
- [7] KJONIKSEN, A. L.; BEHESHTI, N.; KOTLAR, H. K.; ZHU, K.; NYSTROM, B. *Modified polysaccharides for use in enhanced oil recovery applications*. European Polymer Journal, v.44, p.959-967, 2008.
- [8] GARCIA, R. B.; SILVA, D. L. P.; COSTA, M.; RAFFIN, F. N.; RUIZ, N. M. S. *Avaliação de géis obtidos a partir da acetilação da quitosana em meio heterogêneo*. Química Nova, vol.31, No.3, p.486-492, 2008.
- [9] KURITA, K. *Controlled functionalization of the polysaccharide chitin*. Progress in Polymer Science, v.26, p.1921-1971, 2001.
- [10] HAMDINE, M.; HEUZEY, M.; BÉGIN, A. *Viscoelastic properties of phosphoric and oxalic acid-based chitosan hydrogels*. Rheologica Acta, v.45, p.659-675, 2006.
- [11] DARBY, R. *Chemical Engineering Fluid Mechanics*. Marcel Dekker: New York, 2001.
- [12] DU, J.; HSIEH, Y. *PEGylation of chitosan for improved solubility and fiber formation via electrospinning*. Cellulose, v.14, p.543-552, 2007.
- [13] YAO, Z.; ZHANG, C.; PING, Q.; YU, I. I. *A series of novel chitosan derivatives: Synthesis, characterization and micellar solubilization of paclitaxel*. Carbohydrate Polymers, v.68, p.781-792, 2007.
- [14] MAI-NGAM, K. *Comblike poly(ethylene oxide)/hydrophobic C6 branched chitosan surfactant polymers as anti-infection surface modifying agents*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v.49, p.117-125, 2006.
- [15] SILVA, Í. G. M; ALVES, K. S.; BALABAN, R. C. *mPEGylation of chitosan in situ for improved coil expansion*. In: 13th Brazilian Meeting on Organic Synthesis Book of Abstracts, São Pedro, 2009. Aceito para publicação.
- [16] ALVES, K. S.; VIDAL, R. R. L.; BALABAN, R. C. *Chitosan derivatives with thickening properties obtained by reductive alkylation*. Materials Science and Engineering C, v.29, p.641-646, 2009.
- [17] DESBRIERES, J. *Autoassociative natural polymer derivatives: the alkylchitosans. Rheological behaviour and temperature stability*. Polymer, v.45, p.3285-3295, 2004.
- [18] NIKOLOVA, A.; MANOLOVA, N.; RASHKOV, I. *Rheological characteristics of aqueous solutions of mixtures of chitosan and polyoxyethylene*. Polymer Bulletin, v.41, p.115-121, 1998.
- [19] BHATARAI, N.; RAMAY, H. R.; GUNN, J.; MATSEN, F. A.; ZHANG, M. *PEG-grafted chitosan as an injectable thermosensitive hydrogel for sustained protein release*. Journal of Controlled Release, v.103, p.609-624, 2005.