


# Conformation of the Acid Form of Xanthan in Water and DMSO

Osebakken, Karina Gjerdevik

## Master thesis



**View/Open**

 no.ntnu:inspera:2546168.pdf (11.29Mb)

## Permanent link

<http://hdl.handle.net/11250/2624584>

## Issue date

2019

## Metadata

Show full item record

## Collections

Institutt for bioteknologi og matvitenskap [761]

## Abstract

Xantan er et høymolekylært polysakkarid som på grunn av sine viskositetsfremmende egenskaper er mye brukt i ulike industrier. Disse egenskapene skyldes strukturen, hvilket er bekreftet å være en dobbel heliks. Heliksen dissosierer imidlertid ved oppvarming under lav ionestyrke i vann eller dersom løsningsmiddelet endres, et fenomen kalt orden-uorden transisjoner. I denne masteroppgaven har

xantan blitt mekanisk nedbrutt av høye skjærkrefter og karakterisert for å etablere en prosedyre som forhindrer orden-uorden transisjoner under nedbryting. En slik prosedyre kan muliggjøre mer effektiv nedbryting av xantan og dermed gjøre analyser eller f. eks. kjemisk modifisering mer gunstig å gjennomføre. Basert på en publikasjon fra Fantou med flere, som gjennom CD spektroskopi fant at xantan er uordnet løst i DMSO, ble de mekanisk nedbrutte xantan prøvene brukt for å undersøke konformasjonen i rent vann, ren DMSO og vann/DMSO blandinger. Målet var å bekrefte en mulig uorden i DMSO ved reprodusere CD spektrumet og undersøke ved hvilken vektfraksjon av DMSO uorden forekommer. I en større sammenheng kan uorden i DMSO muliggjøre nye analysemetoder og kjemisk modifisering i uordnet tilstand.

Fra SEC-MALS-VISC analyse ble mekanisk nedbryting av høye skjærkrefter funnet å være en effektiv metode for å redusere molekylvekt, egenviskositet og gyrasjonsradius. For å opprettholde ordnet konformasjon må imidlertid ionestyrken under nedbryting være høy, nærmere bestemt 2 M (0.5 M MgSO<sub>4</sub>). Avsalting gjennom dialyse resulterte i mer en mer fleksibel, men likevel ordnet konformasjon, sammenlignet med nedbrutte, salt-rike prøver. Konformasjonen til de nedbrutte prøvene var også avhengig av saltformen til xantanet, generert gjennom dialyse, hvor saltformen med Mg<sup>2+</sup> som motion resulterte i den mest ideelle og rigide konformasjonen, sammenlignet med H<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup>. Fjerning av acetat og pyruvat fra det nedbrutte xanthanet forårsaket også en mer rigid konformasjon sammenlignet med de substituerte prøvene.

Gjennom studien av xantan i DMSO ble syreformen av xantan funnet å være direkte løselig i DMSO, uten oppvarming. CD viste at syreformen av xantan i rent vann har en lineært avtagende elliptisitet ved økende temperatur, hvilket indikerer at orden-uorden transisjoner ikke forekommer i det målte temperaturintervallet, 20 til 90 degrees C. CD av syreformen i DMSO var derimot umulig på spesifisert bølgelengde, grunnet høy absorpsjon av lys. Denne oppdagelsen stiller spørsmål til CD spektrumet som viser uorden i DMSO. Likevel ble fDMSO bestemt til å være omtrent 0.8 gjennom optisk rotasjon og kapillærviskometri, hvilket indikerer at DMSO påvirker xantanmolekylene og forårsaker muligens orden-uorden transisjoner. Videre analyse med lysspredning viste at molekylvekt og gyrasjonsradius av xantan løst i både rent vann og DMSO var uavhengig av temperatur mellom 20 og 50 grader C. Denne observasjonen indikerer at orden-uorden transisjoner ikke forekommer. Videre hadde xantan løst i DMSO tilsynelatende høyere molekylvekt og gyrsjonsradius, sammenlignet med de samme prøvene løst i vann. Ettersom uordnet xantan ville ha hatt lavere molekylvekt og gyrasjonsradius, indikerer disse observasjonene at xantan ikke er uordnet i DMSO.

Xanthan is a high molecular weight polysaccharide widely used in industrial applications due to its ability to provide high solution viscosity at even low concentrations. The viscosifying property is partially caused by its native structure, which is widely accepted to be a double helix. The helix does, however, dissociate upon heating under low ionic strength in aqueous solutions or when the solvent is changed, a phenomenon referred to as order-disorder transitions. In this work, xanthan samples, mechanically degraded by high shear forces, were characterised to establish a procedure that prevents order-disorder transitions during degradation from taking place. Such a procedure could, in turn, allow for more efficient degradation of xanthan samples and thus make analysis or, e.g. chemical modifications more feasible. The mechanically degraded samples were further used to study the conformation of xanthan in water, pure DMSO and water/DMSO mixtures, based a publication by Fantou et al., claiming xanthan to be disordered in DMSO through CD. The aim has been to reproduce the CD spectra in order to confirm a possible disorder in DMSO and determine at which fraction of DMSO (fDMSO) the

disorder occur, which in turn could allow for a wide range of new possibilities in terms of chemical modifications in the disordered state.

By analyses using SEC-MALS-VISC, mechanical degradation by high shear forces was found to be a suitable and efficient method for reducing the molecular weight, intrinsic viscosity and radius of gyration. However, to maintain the ordered conformation, the ionic strength during mechanical degradation had to be kept high, i.e. 2 M (0.5 M  $\text{MgSO}_4$ ). It was found that desalting of the degraded samples by dialysis at room temperature gives rise to a more flexible, but yet ordered conformation, compared to degraded and non-purified samples. Dialysis gave rise to various salt-forms, which were also found to influence the conformation after purification:  $\text{Mg}^{2+}$  as counterion resulted in the most ideal and rigid conformation, compared to both  $\text{H}^+$  and  $\text{Na}^+$ . An improved, ordered conformation was also found when acetate and pyruvate substituents were removed from the degraded xanthan.

The study of xanthan in DMSO, proved mechanically degraded xanthan to be directly soluble in DMSO without heating, when on the acid form. Acidic xanthan in water was found to have an ellipticity decreasing linearly with increasing temperature by CD, suggesting no thermal order-disorder transition in the measured temperature interval, 20 to 90 degrees C. CD of acidic xanthan in DMSO, on the other hand, was found to be impossible at the required wavelength due to absorption of light. This finding raises a question to the CD spectra claiming disorder in DMSO. However,  $f_{\text{DMSO}}$  was determined to be approximately 0.8 by optical rotation and capillary viscometry of water/DMSO mixtures, suggesting that DMSO as solvent influences the xanthan molecules, and may cause order-disorder transitions. The molecular weights and radii of gyration of xanthan samples dissolved in both pure water and DMSO were found to be independent of temperature in the interval 20 to 50 degrees C, measured by light scattering. This suggests that no thermal order-disorder transition takes place. It was further found that xanthan in pure DMSO has higher apparent molecular weights and radii of gyration compared to aqueous solvent. As the disordered state have both lower molecular weights and smaller radii of gyration, the findings suggest that xanthan does not become disordered in DMSO.

**Publisher**

NTNU

---

[Privacy policy](#)