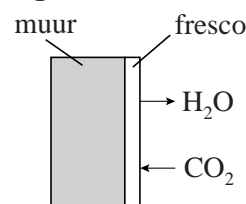


## Restauratie van fresco's

Fresco's zijn muurschilderingen waarbij op een vochtige ondergrond een afbeelding is geschilderd. De vochtige laag die men als ondergrond voor het schilderwerk gebruikt, bestaat uit een suspensie van gebluste kalk (calciumhydroxide) met een afgestemde hoeveelheid water en zand. Tijdens het droogproces zuigt de vochtige ondergrond de verfpigmenten op. Tegelijkertijd reageert koolstofdioxide uit de lucht met de gebluste kalk. Zo wordt een laag van zand, kalksteen (calciumcarbonaat) en verfpigmenten gevormd. De componenten zijn in deze laag niet meer van elkaar te scheiden.

In figuur 1 is de interactie van de frescolaan met de omgeving tijdens het drogen (uitharden) weergegeven.

figuur 1



- 2p 1 Geef de reactievergelijking voor de vorming van kalksteen, zoals die tijdens het uitharden van een fresco plaatsvindt.

Van veel eeuwenoude buitenmuurschilderingen die met de frescotechniek zijn gemaakt, dreigt de beeltenis langzaam verloren te gaan. Dit gebeurt met name wanneer de concentratie van zwaveldioxide in de lucht hoog is. Omdat zwaveldioxide in vochtige lucht kan worden omgezet tot opgelost zwavelzuur, kan het kalksteen worden omgezet tot het veel zachtere gips (calciumsulfaatdihydraat):



Het gevormde zachte gips brokkelt langzaam af en kan vervolgens wegspoelen bij contact met water. Ook kunnen door dit proces barsten in het fresco ontstaan, omdat het volume dat door het gevormde gips wordt ingenomen groter is dan dat van het kalksteen waaruit het is ontstaan.

- 3p 2 Laat door middel van een berekening zien dat het volume van het gips groter is dan het volume van het kalksteen waaruit het is ontstaan. Gebruik Binas-tabel 10. Neem aan dat calcië voor kalksteen staat.

Zwaveldioxide in de lucht kan de fresco's ook aantasten via een redoxreactie met sommige verfpigmenten, zoals het rode pigment hematiet ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Hematiet wordt door een reactie met zwaveldioxide langzaam omgezet tot het zwarte magnetiet ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

- 4p 3 Geef van deze redoxreactie de vergelijkingen van de beide halfreacties en leid daarmee de totale reactievergelijking af. In de vergelijking van de halfreactie van de omzetting van hematiet tot magnetiet komen ook  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}^+$  voor.
- 2p 4 Verklaar aan de hand van deze reactievergelijking dat de vorming van magnetiet het afbrokkelen van een fresco nog verergert.

In de jaren zestig en zeventig van de vorige eeuw heeft men geprobeerd om fresco's te beschermen door een doorzichtige beschermende polymeerlaag op het fresco aan te brengen. Een van de polymeren die werd gebruikt, is het copolymeer acryloid B72.

Dit polymeer is ontstaan uit de volgende twee monomeren:

- de ester van ethanol en 2-methylpropeenzuur
- de ester van methanol en 2-methylpropeenzuur.

De vorming van dit copolymeer vindt plaats via additiepolymerisatie.

- 3p 5 Teken de structuurformule van een deel uit het midden van de keten van het copolymeer acryloid B72. Verwerk in deze structuurformule van beide monomeren twee eenheden.

Na verloop van tijd bleek dat het aanbrengen van een acryloidlaag toch niet afdoende was en zelfs schade kon aanrichten omdat de vocht- en luchtdoorlaatbaarheid sterk beïnvloed werden.

Een nieuwe benadering om beschadigde fresco's te redden, is het van binnenuit repareren van ontstane gaten met behulp van nanodeeltjes van calciumhydroxide en bariumhydroxide. Nanodeeltjes zijn korreltjes met een diameter van minder dan 300 nm; deze deeltjes zijn kleiner dan de poriën van het fresco en kunnen daarin binnendringen en nieuw kalksteen vormen. Het calciumhydroxide zorgt ervoor dat nieuw kalksteen kan ontstaan, maar kan met nog aanwezige sulfaten ook weer gips vormen. Het bariumhydroxide is nodig om dat gips om te zetten en het zorgt ook voor enige toename van de hoeveelheid kalksteen.

Met deze methode wordt niet alleen verder verval van het fresco voorkomen, maar kunnen vervaagde afbeeldingen ook weer helder tevoorschijn komen.

- 3p 6 Geef, aan de hand van een reactievergelijking, een mogelijke verklaring voor het feit dat bariumhydroxide de hoeveelheid gips kan doen verminderen en verklaar aan de hand van deze reactievergelijking dat de hoeveelheid kalksteen kan toenemen. Gebruik in je verklaring ook gegevens uit Binas.

## Duurzaam cement

Voor het gebruik in beton en metselspecie wordt wereldwijd jaarlijks meer dan  $3 \cdot 10^9$  ton cement geproduceerd. Portlandcement is de meest gebruikte soort cement. De productie van Portlandcement start met de calcinatie van kalksteen in een zogenoemde cementoven. Bij een temperatuur van 1100 K ontleedt kalksteen (calciumcarbonaat) volgens onderstaande reactievergelijking.



Het gevormde calciumoxide reageert vervolgens in de cementoven met de andere grondstoffen  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in verschillende verhoudingen tot zogeheten cementklinker. Uit cementklinker wordt door toevoeging van calciumsulfaat uiteindelijk Portlandcement bereid. In tabel 1 staat weergegeven welke verbindingen voornamelijk in cementklinker voorkomen.

**tabel 1**

soort stof	molaire massa (g mol <sup>-1</sup> )	massa% in cementklinker
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	172,3	29
$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	228,3	46
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	270,2	7,1
$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	486,0	7,3

De productie van 1,0 ton cementklinker zorgt voor een uitstoot van 0,80 ton  $\text{CO}_2$ . Een groot deel daarvan komt vrij als het reactieproduct van de calcinatie.

- 4p 7 Bereken met behulp van tabel 1 hoeveel massaprocent van deze 0,80 ton  $\text{CO}_2$  geproduceerd wordt door de calcinatiereactie. Neem aan dat de  $\text{CO}_2$  uitstoot uitsluitend ontstaat bij de vorming van de in de tabel genoemde stoffen.

Een ander deel van de  $\text{CO}_2$  uitstoot komt niet vrij als reactieproduct in de calcinatie, maar wordt veroorzaakt doordat in de cementovens de temperatuur zeer hoog is, tot maximaal 1500 K. Bij deze hoge temperatuur verloopt de vorming van de cementklinker. De calcinatie en de vorming van cementklinker zijn beide endotherm.

- 3p 8 Bereken de reactiewarmte van de calcinatie van kalksteen.

Om de  $\text{CO}_2$  uitstoot bij de productie van cement te beperken zoekt men naar alternatieven voor Portlandcement. Het bedrijf Novacem heeft een nieuw proces ontwikkeld, waarbij met andere grondstoffen wordt gewerkt.

In de uitwerkbijlage die bij dit examen hoort, is een vereenvoudigd en onvolledig blokschema voor de productie van het zogeheten Novacemcement na de opstartfase weergegeven. In het productieproces wordt de verpoederde grondstof serpentinite ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) in reactor R1 gemengd met water. Onder hoge druk en bij  $T = 440 \text{ K}$  wordt serpentinite met  $\text{CO}_2$  vrijwel volledig omgezet tot magnesiumcarbonaat ( $\text{MgCO}_3$ ), siliciumdioxide ( $\text{SiO}_2$ ) en nog een andere stof. Deze reactie is exotherm en omkeerbaar.

- 3p **9** Geef de vergelijking van de reactie van  $\text{CO}_2$  met serpentinite. Neem aan dat geen van de betrokken vaste stoffen oplost in het water. De verblijftijd in R1 is zo gekozen dat zich een evenwicht kan instellen. In het mengsel dat R1 verlaat, bevindt zich dan nog een klein percentage serpentinite.

- 2p **10** Leg uit of zich in het mengsel dat R1 verlaat een groter of kleiner percentage serpentinite bevindt als de temperatuur in R1 hoger is dan  $440 \text{ K}$ .

De uit R1 afkomstige vaste stoffen worden in ruimte S gescheiden van het water. De vaste stoffen worden naar reactor R2 geleid, waar het magnesiumcarbonaat volledig reageert tot magnesiumoxide en koolstofdioxide ( $T = 970 \text{ K}$ ,  $p = p_0$ ). Deze reactie is endotherm.

Van de uit R2 afkomstige vaste stoffen wordt de helft direct naar een mengruimte gevoerd. De andere helft wordt naar reactor R3 geleid, waar het magnesiumoxide in een exotherme reactie bij kamertemperatuur volledig reageert met water en  $\text{CO}_2$  tot zogenoemd gehydrateerd magnesiumcarbonaat ( $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ).

In een mengruimte worden vervolgens bij kamertemperatuur de vaste stoffen afkomstig uit R2 en R3 gemengd. Dit mengsel heet Novacemcement.

Voor het gehele proces hoeft geen water van buitenaf te worden aangevoerd.

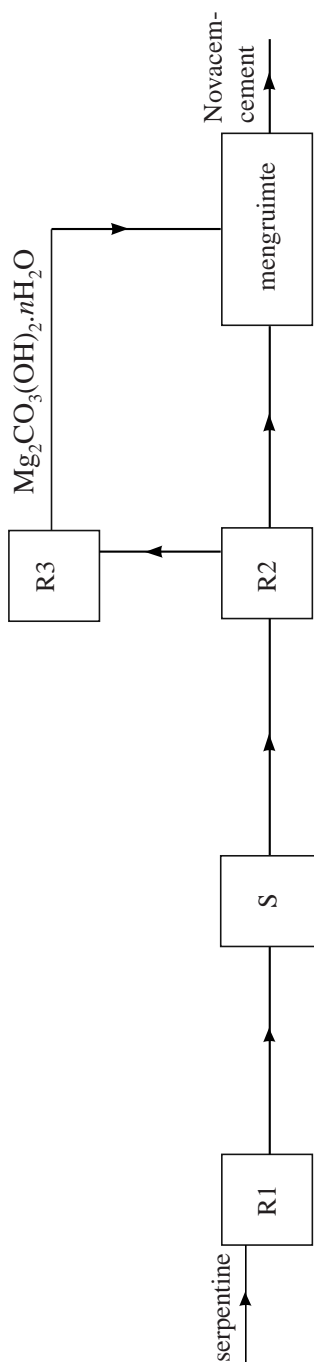
- 4p **11** Teken in het blokschema op de uitwerkbijlage de ontbrekende stofstromen.
- Zet bij alle stofstromen de stof(fen) die daarbij hoort (horen).
  - Stofstromen voor serpentinite hoeven niet te worden weergegeven.
  - Houd rekening met het feit dat men, waar mogelijk, stoffen recirculeert.

Zowel de  $\text{CO}_2$  uitstoot als het energieverbruik zijn bij de productie van Novacemcement lager dan bij de productie van Portlandcement.

- 3p **12** Leg uit dat zowel de  $\text{CO}_2$  uitstoot als het energieverbruik bij de productie van Novacemcement lager is dan bij de productie van Portlandcement.
- Noem daarbij twee aspecten waarin het energieverbruik van beide processen verschilt.
  - Noem daarbij één aspect waarin de  $\text{CO}_2$  uitstoot van beide processen verschilt.

uitwerkbijlage

11

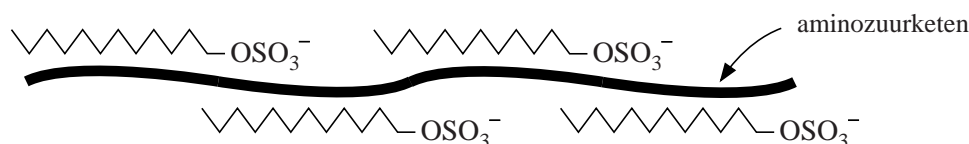


## HIV-teststrips

Wanneer je door een virus bent besmet, maakt het lichaam zogenoemde antilichamen aan. Deze antilichamen zijn eiwitten die zich specifiek binden aan de eiwitten die door het virus worden gevormd. Hiervan maakt men onder andere gebruik bij de test of iemand besmet is met het HIV-virus. Bij deze test worden teststrips gebruikt waarop de HIV-eiwitten, gesorteerd op grootte, zijn aangebracht.

Voordat de HIV-eiwitten op de strips kunnen worden aangebracht, moeten ze eerst worden gedenatureerd. Daarvoor gebruikt men een oplossing van SDS. SDS is een zout dat bestaat uit  $\text{Na}^+$  ionen en  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$  ionen. Men neemt aan dat de  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$  ionen zich gelijkmatig langs de aminozuurketen aan het eiwit binden, zodat de keten zich strekt. Schematisch wordt dat vaak weergegeven als in figuur 1:

figuur 1



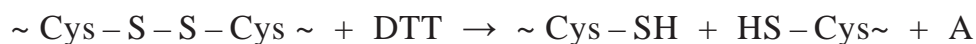
De  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$  ionen zijn onder andere via ionbindingen aan de aminozuurketen gebonden.

- 2p 13 Geef de naam van een aminozuur waarmee een  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$  ion een ionbinding kan vormen. Licht je antwoord toe.

Men heeft vastgesteld dat de verhouding tussen het aantal aminozuureenheden in de keten en het aantal  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$  ionen langs de keten in een gedenatureerd eiwit 9,0 : 5,0 is. Deze verhouding is voor alle eiwitten hetzelfde.

- 3p 14 Bereken hoeveel gram SDS nodig is om 1,0 gram eiwit te denatureren. Ga ervan uit dat de gemiddelde massa van een aminozuureenheid in een eiwitmolecuul 112 u is.

Bij het denatureren wordt ook de stof DTT gebruikt. De systematische naam van DTT is 1,4-dimercapto-2,3-butaandiol. Het voorvoegsel mercapto geeft een SH groep weer (zie ook Binas-tabel 66D). DTT zorgt ervoor dat S – S bindingen tussen cysteïne-eenheden in een eiwitmolecuul worden verbroken. De reactievergelijking waarbij een S – S binding door DTT wordt verbroken, is hieronder schematisch weergegeven:



In deze reactie worden weer nieuwe S – S bindingen gevormd.

- 3p 15 Geef de structuurformule van stof A.

Bij de behandeling met SDS en DTT wordt zowel de tertiaire structuur als de secundaire structuur van de eiwitten verbroken. Het SDS heeft invloed op zowel de secundaire als de tertiaire structuur.

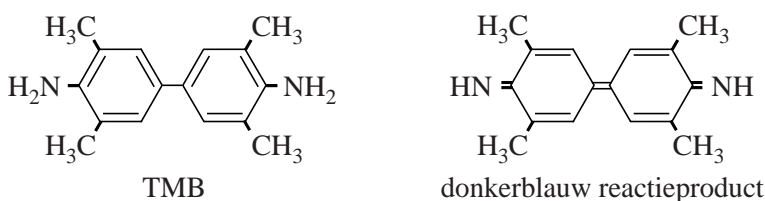
- 2p 16 Leg uit of DTT de secundaire of de tertiaire structuur van het eiwit verbreekt.

Het mengsel van eiwitten wordt op grootte gescheiden. Hierna worden ze op een strip overgebracht waarbij de in figuur 2 schematisch weergegeven teststrip ontstaat. De getallen geven de molaire massa's van de aanwezige eiwitten weer in  $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ . Op de strip zijn geen  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$  ionen meer aan de eiwitketens gebonden.

figuur 2



Tijdens het testen wordt een bloedmonster op de strip aangebracht. Wanneer in het bloed antilichamen aanwezig zijn, binden die zich aan de eiwitten op de teststrip. Dit wordt zichtbaar gemaakt via een serie reacties waarbij uiteindelijk de stof TMB in een redoxreactie wordt omgezet tot een reactieproduct met een donkerblauwe kleur. Hieronder staan de structuurformules van TMB en het gekleurde reactieproduct.



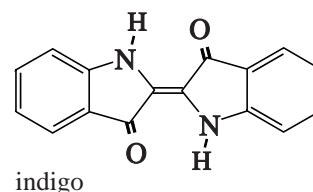
- 2p 17 Leg uit of aan het mengsel een oxidator of een reductor moet worden toegevoegd, zodat TMB wordt omgezet tot het gekleurde reactieproduct.

Bij een HIV-test worden, behalve het te testen bloedmonster, nog twee controlemonsters getest: een monster waarvan men zeker weet dat het HIV-antilichamen bevat en een monster waarvan men zeker weet dat het geen HIV-antilichamen bevat.

- 1p 18 Geef een reden waarom deze twee controlemonsters worden getest.

## Blauwe Luier Syndroom

In 1960 werd in de Verenigde Staten een zieke baby in het ziekenhuis opgenomen. Heel bijzonder was dat de urineplekken in de luiers van deze baby soms blauw waren. De behandelende artsen vermoedden dat de luiers blauw waren door de aanwezigheid van de stof indigo in de luiers.



Om vast te kunnen te stellen of de blauwe stof inderdaad indigo was, moest de blauwe stof geïsoleerd worden. Hierbij werd de volgende werkwijze gehanteerd:

- de blauwe luiers werden gespoeld met aceton (propanon);
- door de verkregen vloeistof in te dampen werd een blauwe vaste stof verkregen;
- de blauwe stof werd vervolgens gemengd met water tot een suspensie;
- de verkregen suspensie werd door een filter geschonken en nog drie keer met water gewassen;
- uiteindelijk werd de overgebleven blauwe vaste stof gedroogd.

In het hierboven beschreven proces is gebruikgemaakt van meerdere scheidingsmethoden.

- 3p **19** Geef de naam van elke gebruikte scheidingsmethode en geef voor elke scheidingsmethode één voorbeeld uit de tekst.

In de beschreven werkwijze wordt gebruikgemaakt van het feit dat indigo slecht oplost in water. In een discussie met haar leraar, zegt Marian dat ze dit gek vindt. Ze had op grond van de structuurformule verwacht dat indigo wel oplosbaar in water zou zijn.

- 2p **20** Noem een argument dat Marian kan gebruiken om aannemelijk te maken dat indigo oplosbaar is in water. Geef aan met welk argument de leraar duidelijk kan maken dat indigo niet oplosbaar is in water.  
 Noteer je antwoord als volgt:  
 Argument Marian: ...  
 Argument leraar: ...

Toen de blauwe stof inderdaad indigo bleek te zijn, vermoedden de artsen dat deze zeer zeldzame aandoening veroorzaakt werd door een afwijkende stofwisseling van het aminozuur tryptofaan. Tryptofaan wordt in de maag en darmen door hydrolyse van eiwitten gevormd en vervolgens in het bloed opgenomen.

- 3p **21** Geef de reactievergelijking in structuurformules voor de gedeeltelijke hydrolyse van het fragment ~Ala – Trp, waarbij Trp gevormd wordt. Van de eenheid Trp in de eiwitketen is de zuurgroep nog aanwezig.



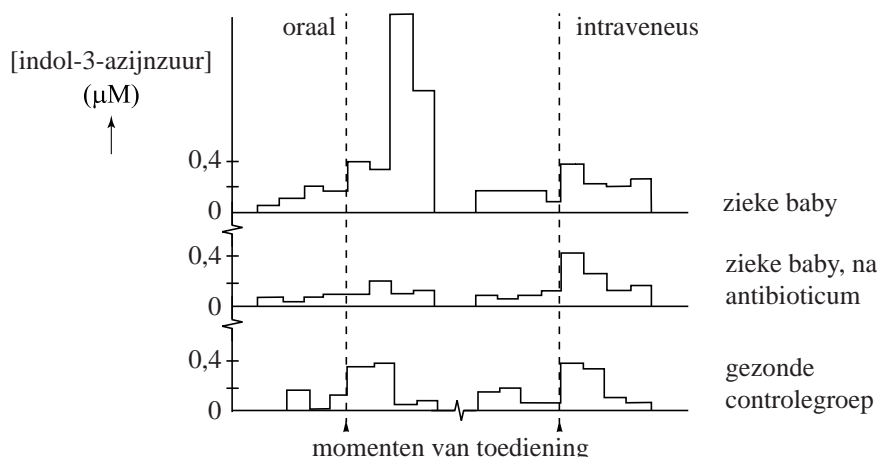
De ziekte, het Blauwe Luier Syndroom (BDS), kenmerkt zich door een ongebruikelijke afbraak van het tryptofaan. Eén van afbraakproducten van tryptofaan is het zogenoemde indol-3-azijnzuur. Bij BDS komt deze stof in afwijkende concentraties voor in de urine. Om vast te stellen of urine van het zieke kind inderdaad indol-3-azijnzuur bevatte, werd een chromatografieproef uitgevoerd.

- 2p **22** Beschrijf hoe je door middel van chromatografie kunt aantonen dat indol-3-azijnzuur in urine voorkomt. Geef ook aan waaruit blijkt dat in de onderzochte urine inderdaad indol-3-azijnzuur voorkomt.

Bij gezonde mensen worden eiwitten in de maag en in de darmen gehydrolyseerd, waarbij losse aminozuren ontstaan. Vanuit de darmen worden de aminozuren deels opgenomen in het bloed. Een deel dat niet opgenomen wordt, wordt door bacteriën omgezet. De in het bloed opgenomen aminozuren worden gebruikt voor de eiwitsynthese. Overtollige aminozuren worden in de lever omgezet. De afbraakproducten worden uitgescheiden via de urine.

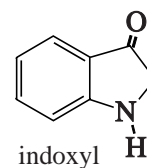
Om te onderzoeken in welke fase van de spijsvertering een afwijking optreedt, werd een test opgezet. In de test kreeg een zieke baby oraal (via de mond) tryptofaan toegediend. Op een later tijdstip kreeg de baby intraveneus (rechtstreeks in het bloed) tryptofaan toegediend. Deze test werd ook bij een controlegroep uitgevoerd.

Deze test werd herhaald nadat de zieke baby vier dagen lang een antibioticum had geslikt. Het antibioticum doodt alle bacteriën in de darm. In de urine van de baby's werd de concentratie van indol-3-azijnzuur gemeten. De urine van alle baby's werd verzameld van 24 uur voor tot 24 uur na de toediening van tryptofaan. Hieronder staan de resultaten van de test weergegeven.



- 2p **23** Leg aan de hand van de onderzoeksresultaten uit of de afwijkende omzetting van tryptofaan tot indol-3-azijnzuur in de darmen of in de lever van de zieke baby plaatsvindt.

Omdat de blauwe kleur vaak niet meteen ontstond, maar pas als de luiers enige tijd aan de lucht was blootgesteld, was de aanname dat indigo ontstaat uit in de urine aanwezig indoxyl. Indoxyl is bij BDS het belangrijkste afbraakproduct van tryptofaan.



- 3p **24** Geef de vergelijking van de halfreactie waarbij indoxyl wordt omgezet tot indigo. In de vergelijking van deze halfreactie komt onder andere ook  $H^+$  voor. Gebruik in de vergelijking bovenstaande weergaves van indoxyl en indigo.
- 1p **25** Geef aan waarom de luiers pas blauw kleurden nadat ze aan de lucht waren blootgesteld.

Een eenvoudige test om aan te tonen dat iemand lijdt aan BDS is de Obermeijer-test. In de test wordt indoxyl omgezet tot indigo. De test is hieronder beschreven.

Doe 5 mL urine en 5 mL Obermeijer-reagens in een reageerbuis, meng dit en laat de buis 5 minuten staan. Hierbij wordt indigo gevormd. Voeg 2 mL chloroform toe en meng de inhoud net zo lang tot alle indigo in de chloroform is opgelost. Voeg druppelsgewijs een verzadigde kaliumchloraat-oplossing toe. Schud de buis na iedere toegevoegde druppel en tel het aantal druppels dat nodig is om de kleur te laten verdwijnen. Als niet meer dan 2 druppels nodig zijn, dan is er geen sprake van BDS. Obermeijer-reagens: Los 2 g ijzer(III)chloride op in 1 L geconcentreerd zoutzuur. Verzadigde kaliumchloraat-oplossing: Los 6,6 g watervrij kaliumchloraat ( $KClO_3$ ) op tot 100 mL oplossing.

Van een proefpersoon is met een andere methode vastgesteld dat de concentratie indoxyl in de urine  $6,0 \cdot 10^{-2}$  M bedraagt.

- 4p **26** Ga met een berekening na of de Obermeijer-test uitwijst of deze persoon aan BDS lijdt of niet. Gebruik de volgende gegevens:
- het volume van 1 druppel bedraagt 0,05 mL;
  - de molverhouding waarin indigo en chloraat reageren is 3 : 2.