Lerarenkaart

LATEN WE RECYCLING BLAUW MAKEN

Een veelzijdig systeem voor duurzame terugwinning van kritieke grondstoffen uit water

Index

Algemene inleiding 2

Uitgebreide achtergrondinformatie 2

Leerresultaten 5

Kerncompetentie Europees kader 6

Duurzame Ontwikkelingsdoelen van de Verenigde Naties 7

Inhoud - Theoretische principes 7

Labprocedure 9

Leertraject 9

Evaluatie 10

Beschrijving van studentenkaarten 11

Bronnen 11

Erkenning 12

EIT RawMaterials is supported by the EIT, a body of the European Union

Algemene inleiding

Deze toolkit is gebaseerd op experimentele activiteiten en helpt leerkrachten om leerlingen meer inzicht te geven in het recyclen van metalen, watervervuiling en de relevantie van een circulaire economie. Bovendien kan hiermee het gedrag van de coördinatieverbindingen worden bestudeerd.

De doelgroep voor deze module is 11 tot 19 jaar oud, doordat het mogelijk is om de activiteiten in twee stappen te verdelen:

- Synthese reactie van Pruisisch Blauw. Dit heeft een hogere moeilijkheidsgraad en de docent moet in een scheikundelab werken. Dit is voor leerlingen van 16 jaar en ouder.
- Waterfiltratie. Het gebruikt de Pruisisch Blauwe verbinding om metaalionen uit water te vangen. Het is eenvoudiger, dus ook geschikt voor jongere leerlingen (vanaf 11 jaar), en de docent kan ook in de klas werken.

Pruisisch blauw is een van de eerste synthetische pigmenten ooit gemaakt. Dankzij zijn bijzondere structuur kan het een wisselwerking aangaan met CRM-ionen om ze te vangen.
Pruisisch blauw kan worden gesynthetiseerd in een laboratorium (vanaf 16 jaar) of het kan worden gekocht. De synthese is het meest geschikt voor studenten ouder dan 16, terwijl we voor jongere studenten alleen verder gaan met het terugwinnen van metalen uit het water.

Trefwoorden:

Duurzaamheid, Terugwinning, Coördinatieverbindingen, Kritische grondstoffen, Adsorptie

Uitgebreide achtergrondinformatie

Wat zijn kritieke grondstoffen?

Kritische grondstoffen (Critical Raw materials, CRM's) zijn grondstoffen die economisch en strategisch belangrijk zijn voor de Europese economie, maar waarvan de aanvoer een hoog risico inhoudt. Deze materialen zijn niet alleen 'kritisch' voor belangrijke industriële sectoren en toekomstige toepassingen, maar ook voor het duurzaam functioneren van de Europese economie, omdat ze worden gebruikt in milieutechnologieën, consumentenelektronica, gezondheid, staalproductie, defensie, ruimteverkenning en luchtvaart.

Het is belangrijk om op te merken dat deze materialen niet als "kritiek" worden geclassificeerd omdat ze als schaars worden beschouwd, maar omdat:

1. **Ze van groot economisch belang zijn voor belangrijke sectoren in de Europese economie**, zoals consumentenelektronica, milieutechnologieën, auto's, lucht- en ruimtevaart, defensie, gezondheidszorg en staal.

EN

2. **Ze een hoog voorzieningsrisico hebben** door de zeer grote afhankelijkheid van invoer en de hoge concentratie van bepaalde kritieke grondstoffen in bepaalde landen en **er is een gebrek aan (levensvatbare) substituten door** de zeer unieke en betrouwbare eigenschappen van deze materialen voor bestaande en toekomstige toepassingen

Grondstoffen worden dus gerangschikt volgens het economisch belang van het materiaal in verhouding tot het risico om toegang te krijgen tot het materiaal (het bevoorradingsrisico). Als het bevoorradingsrisico hoog is en het materiaal van groot economisch belang, dan wordt het beschouwd als een kritieke grondstof voor de werking van de Europese economie.

Belangrijkste punten:

Redenen waarom een materiaal kritisch wordt:

- Winning in één of enkele landen
- Lage aanwezigheid in de aardkorst
- Problemen bij extractie en/of verwerking
- Gebrek aan alternatieven in strategische toepassingen
- Afwezig of ontoereikend recyclingnetwerk

Waarom CRM zo belangrijk is?

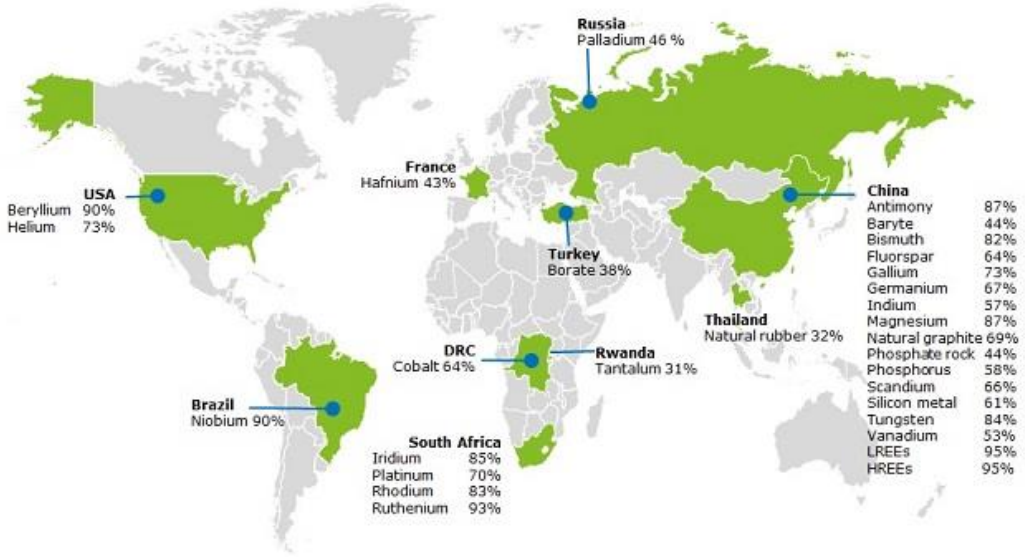
- **Koppeling met de industrie** - niet-energetische grondstoffen zijn gekoppeld aan alle industrieën in alle stadia van de toeleveringsketen
- **Moderne technologie** - technologische vooruitgang en levenskwaliteit zijn afhankelijk van de toegang tot een groeiend aantal grondstoffen. Een smartphone kan bijvoorbeeld wel 50 verschillende soorten metalen bevatten, die allemaal bijdragen aan zijn kleine formaat, lichte gewicht en functionaliteit.
- **Milieu** - grondstoffen zijn nauw verbonden met "schone" technologieën. Ze zijn onvervangbaar in zonnepanelen, windturbines, elektrische voertuigen en energie-efficiënte verlichting.

Waar kunnen we CRM's vinden?

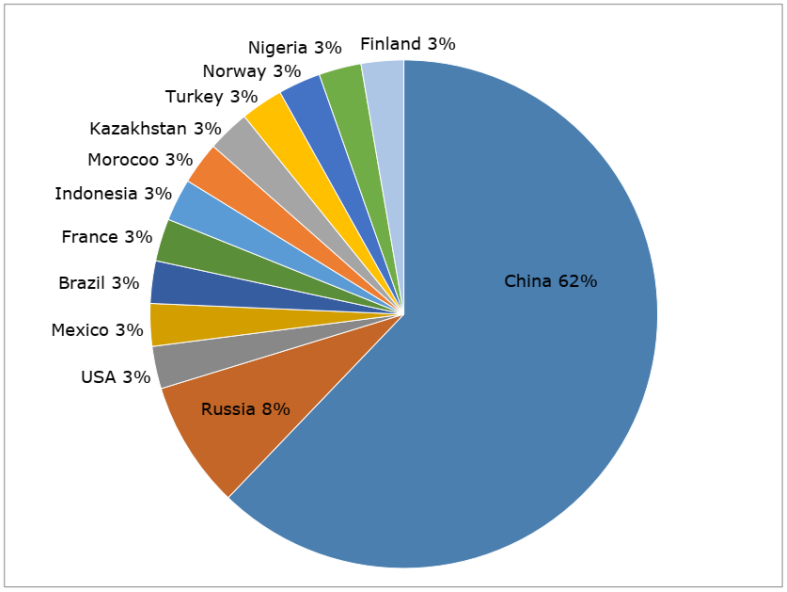
De industrie en de economie van de EU zijn afhankelijk van internationale markten om toegang te krijgen tot veel belangrijke grondstoffen, aangezien deze door externe landen worden geproduceerd en geleverd. Hoewel bepaalde kritieke grondstoffen in de EU zelf worden geproduceerd, met name hafnium, is de EU in de meeste gevallen afhankelijk van invoer uit niet-EU-landen.

China is de belangrijkste leverancier van kritieke grondstoffen, goed voor 70% van hun wereldwijde aanvoer en 62% van hun aanvoer naar de EU (bv. zeldzame aardelementen, magnesium, antimoon, natuurlijk grafiet, enz.) Brazilië (niobium), de VS (beryllium en helium), Rusland (palladium) en Zuid-Afrika (iridium, platina, rodium en ruthenium) zijn ook belangrijke producenten van kritieke grondstoffen. De risico's die gepaard gaan met de concentratie van de productie worden in veel gevallen nog verergerd door lage substitutie- en lage recyclingpercentages.

Landen met grootste aandeel in wereldwijde levering van CRM's



*Belangrijkste EU-leveranciers van CRM's (**op basis van het aantal geleverde CRM's op 37**), gemiddelde van 2010-2014*



***Bron*: Deloitte Sustainability et al., Study on the Review of the List of critical Raw materials, cit., p. 16.**

De lijst van kritieke grondstoffen voor de EU van 2017

In 2017 publiceerde de Europese Commissie haar herziene lijst van kritieke grondstoffen.
De nieuwe lijst bevat 9 nieuwe materialen meer dan de lijst van 2014: bariet, bismut, hafnium, helium, natuurrubber, fosfor, scandium, tantaal, vanadium. Dit brengt het aantal grondstoffen die nu door de Commissie als kritiek worden beschouwd op 27. Drie daarvan zijn volledig nieuw op de lijst: bismut, helium, fosfor. De andere 17 kritieke grondstoffen zijn opgenomen in de onderstaande CRM-tabel. Voor het eerst zijn individuele beoordelingsresultaten beschikbaar voor de drie gegroepeerde metalen: HREE's (heavy rare earth elements; zware zeldzame aardelementen), LREE's (light rare earth elements; lichte zeldzame aardelementen) en PGM's (platinagroepmetalen).
Alle grondstoffen, ook als ze niet als kritiek worden beschouwd, zijn belangrijk voor de economie van de EU.

CRM's 2017					
Antimoon	**Kobalt**	**Hafnium**	**Natuurlijk rubber**	**Siliciummetaal**	**DRIE***
Bariet	**Cokeskool**	**Helium**	**Niobium**	**Tantaal**	**LREE's***
Beryllium	**Vloeispaat**	**Indium**	**Fosfaatgesteente**	**Wolfraam**	**PGM's***
Bismut	**Gallium**	**Magnesium**	**Fosfor**	**Vanadium**	
Boraat	**Germanium**	**Natuurlijk grafiet**	**Scandium**		

*HREEs = Heavy Rare Earth Elements[1] , LREEs = Light Rare Earth Elements[2] , PGMs = Platinum Group Metals.[3]
1 dysprosium, erbium, europium, gadolinium, holmium, lutetium, terbium, thulium, ytterbium, yttrium;
2 cerium, lanthaan, neodymium, praseodymium, samarium
3 iridium, platina, palladium, rodium, ruthenium

Waarom een lijst?

De CRM-lijst, zoals die voor het eerst werd opgesteld in 2010, heeft als voordeel gehad dat het de aandacht van beleidsmakers, belanghebbenden en anderen heeft gevestigd op het belang van bepaalde stoffen voor de Europese economie. Hoewel dit benadrukken van de relevantie positief is, is het niet de moeite waard als deze lijst niet wordt meegenomen in de huidige beleidsvorming en wetgeving. Er moeten inspanningen worden geleverd om de positie van CRM's in de beleidsvorming te formaliseren. CRM's zijn met name relevant op de volgende beleidsterreinen: industriële ontwikkeling, met name hightechindustrieën; internationale handel; Onderzoek & ontwikkeling; milieu- en gezondheidswetgeving.

Leerresultaten

Aan het einde van de activiteit zullen de leerlingen in staat zijn om:

- Het concept van CRM's en hun herstel kennen
- Weten wat een coördinatieverbinding is en de eigenschappen ervan kunnen toepassen in praktische gevallen.
- Een syntheseproces te kiezen volgens de parameters
- De experimentele methode toe te passen en de efficiëntie met verschillende metaalionoplossingen te controleren.

Kerncompetentie Europees kader

Geletterdheid
S1. In staat zijn om concepten, gevoelens, feiten of meningen mondeling en schriftelijk te begrijpen en te interpreteren.
S2. In staat zijn om concepten, gevoelens, feiten of meningen schriftelijk en mondeling uit te drukken.
S3. In staat zijn om de wereld te interpreteren en zich tot anderen te verhouden.
S4. Vermogen om in elke situatie op een gepaste en creatieve manier met elkaar om te gaan.
Meertalige competentie
S1. In staat zijn om concepten, gevoelens, feiten of meningen mondeling en schriftelijk te begrijpen en te interpreteren.
S2. In staat zijn om concepten, gevoelens, feiten of meningen mondeling en schriftelijk uit te drukken.
S3. In staat zijn om de wereld te interpreteren en zich tot anderen te verhouden.
S4. Vermogen om in elke situatie op een gepaste en creatieve manier met elkaar om te gaan.
S5. Kennis van woordenschat, grammatica en taal.
S6. Waardering van culturele diversiteit.
S7. In staat zijn om technische taal te gebruiken die past bij het werkterrein.
Wiskundige competentie en competentie op het gebied van exacte wetenschappen, technologie en techniek
S1. Het vermogen om geconstrueerd denken te gebruiken om in elke situatie een probleem op te lossen.
S4. Bereidheid om nieuwe problemen op nieuwe gebieden aan te pakken.
S6. Kwalitatieve informatie uit kwantitatieve gegevens kunnen halen
S8. In staat zijn om experimentele en observationele onderzoeken te ontwerpen en de daaruit voortvloeiende gegevens te analyseren.
S9. In staat zijn complexe problemen van optimalisatie en besluitvorming te formuleren en de oplossingen in de oorspronkelijke context van de problemen te interpreteren.
Digitale competentie
S2. Basisvaardigheden in ICT
Persoonlijke, sociale en leercompetentie
S1. Vermogen om verschillende soorten leren na te streven en vol te houden.
S2. Beschikbare kansen identificeren.
S3. Het vermogen om nieuwe kennis, vaardigheden en kwalificaties te verwerven en te assimileren die nodig zijn voor carrièredoelen.
Burgerlijke competentie
S1. Vermogen tot effectieve interactie met andere mensen
S2. Het vermogen om je aan te passen aan veranderende situaties, flexibel te zijn en onder druk te werken.
S3. Vermogen om effectief te werken en samen te werken met andere teamleden
Ondernemerscompetentie
S1. Bewustzijn van lokaal, nationaal en Europees cultureel erfgoed en hun plaats in de wereld
S2. Basiskennis van hedendaagse cultuur
S3. Begrip van culturele diversiteit
Cultureel bewustzijn en uitdrukkingsvaardigheid
S1. Vermogen om idee om te zetten in actie
S2. Creativiteit/innovatie

EIT RawMaterials is supported by the EIT, a body of the European Union

S3. Taken kunnen plannen en beheren
S4. Onafhankelijkheid, motivatie en vastberadenheid

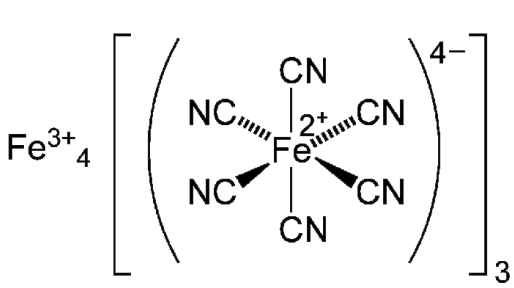
Duurzame Ontwikkelingsdoelen van de Verenigde Naties

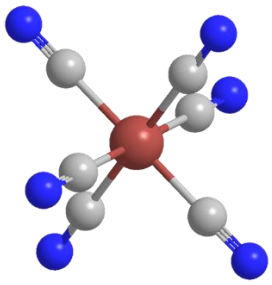
De Duurzame Ontwikkelingsdoelen zijn de blauwdruk voor een betere en duurzamere toekomst voor iedereen. Ze pakken de mondiale uitdagingen aan waarmee we worden geconfronteerd, waaronder uitdagingen op het gebied van armoede, ongelijkheid, klimaatverandering, aantasting van het milieu, vrede en rechtvaardigheid. *Doelen gekoppeld aan deze activiteit:*

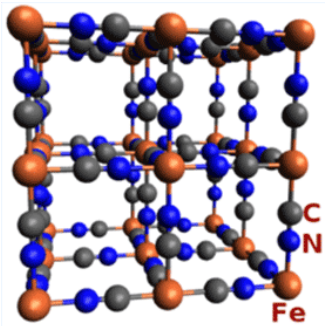
	1 NO POVERTY, 2 ZERO HUNGER — Enable access to basic services		10 REDUCED INEQUALITIES — Equal access to global expertise
	3 GOOD HEALTH AND WELL-BEING — Safe medical devices		11 SUSTAINABLE CITIES AND COMMUNITIES — Sustainable urbanization
✓	4 QUALITY EDUCATION — Access to education		12 RESPONSIBLE CONSUMPTION AND PRODUCTION — Responsible consumption and production
	5 GENDER EQUALITY — Less hardship, more opportunities		13 CLIMATE ACTION — Strengthen resilience, reduce disaster impact
✓	6 CLEAN WATER AND SANITATION — Safe and affordable water	✓	14 LIFE BELOW WATER — Reduce marine pollution
	7 AFFORDABLE AND CLEAN ENERGY — Energy – the golden thread	✓	15 LIFE ON LAND — Sustainable use of terrestrial ecosystems
	8 DECENT WORK AND ECONOMIC GROWTH — Safety of workers and economic growth		16 PEACE, JUSTICE AND STRONG INSTITUTIONS — Promote peaceful and inclusive societies
	9 INDUSTRY, INNOVATION AND INFRASTRUCTURE — Resilient infrastructure and sustainable industrialization	✓	17 PARTNERSHIPS FOR THE GOALS — Better access to technology and innovation

Inhoud - Theoretische principes

Pruisisch blauw (ijzerhexacyanoferraat: $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$) is een metaalcomplex.







Het pigment Pruisisch Blauw bestaat uit ijzerkationen, cyanide-anionen en water. Dit complex bevat Fe(II) en Fe(III).

Zoals te zien is in de twee bovenste tekeningen, is het $Fe(CN)_6$ anion in Pruisisch Blauw octaërodaal. De onderste tekening toont de **eenheidscel**, die een kubusvormige roosterstructuur heeft. Naast het feit dat er wel 16 moleculen water per formule-eenheid zijn, bevat de verbinding meestal anorganische onzuiverheden die de kleur kunnen beïnvloeden.

De naam Pruisisch blauw ontstond in de 18e eeuw, toen de verbinding werd gebruikt om de uniformjassen van het Pruisische leger te verven. In de loop der jaren kreeg het pigment verschillende andere "blauwe" namen, waaronder Berlijns, Parijse en Turnbulls blauw. Het is eeuwenlang gebruikt in diverse toepassingen. Ondanks de aanwezigheid van cyanidegroepen is het pigment niet giftig voor mensen.

Pruisisch blauw werd voor het eerst gesynthetiseerd rond 1704 door de reactie van ijzerzouten in de +2 oxidatietoestand (ijzerzouten) met kaliumferrocyanide; moderne commerciële methoden zijn vergelijkbaar:

$$4FeCl_3 \cdot 6H_2O + 3K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KCl$$

Coördinatieverbindingen zijn moleculen met één of meerdere metaalkernen die gebonden zijn aan liganden (atomen, ionen of moleculen die elektronen afstaan aan het metaal). Deze complexen kunnen neutraal of geladen zijn. Als het complex geladen is, wordt het gestabiliseerd door naburige tegenionen. Een complexion heeft een metaalion aan zijn kant met een aantal andere moleculen of ionen eromheen. Deze kunnen worden beschouwd als verbonden met het centrale ion door coördinaatbindingen (datieve covalente bindingen) en in sommige gevallen is de

binding ingewikkelder dan dat. De moleculen of ionen die het centrale metaalion omringen worden liganden genoemd.

In het Pruisisch Blauw is een complexion Fe^{2+} en Fe^{3+} en zijn de liganden cyanide-ionen CN^- .
Kristallijne zouten met complexe ionen zijn bijvoorbeeld kaliumhexacyanoferraat(3-) (kaliumferricyanide), K_3 $[Fe(CN)_6]$. De lading van het complexe ion wordt in evenwicht gehouden door ionen met een tegengestelde lading. In het kaliumferricyanide houden drie positief geladen kaliumionen, K^+ , de negatieve lading van het complex in evenwicht. De oxidatietoestand van het centrale metaal wordt bepaald door de ladingen op de liganden. In hexacyanoferraat (3-) hebben alle zes cyanideliganden een lading van -1; de totale lading van -3 dicteert dus dat de oxidatietoestand van Fe +3 is.
Wanneer de oplossing met de metaalionen door het Pruisisch Blauw stroomt, wordt Fe 3+ vervangen door het metaalion, waardoor een stabieler complex wordt gevormd.

Labprocedure

De laboratoriumactiviteit bestaat uit twee modules: een eerste die moeilijker is (voor leerlingen ouder dan 16 jaar) en een eenvoudigere tweede (voor alle leerlingen):

1- Pruisisch blauw synthetiseren
2- Extractie van metaalionen uit water

Voor deze activiteit heb je geen speciale instrumenten nodig, alleen reagentia. Als je alleen de tweede activiteit wilt doen, moet je Pruisisch Blauw kopen.

Module 1 - Synthese van Pruisisch Blauw in het lab

Module 2 - Extractie van metaalionen uit water

Leertraject

Stap 1- Tijd en activiteit: 1u: Docenten geven een korte inleiding met een voorbereide PowerPoint-presentatie (Inleiding tot CRM's en theoretische principes)

Stap 2 (module 1) - Tijd en activiteit: 45 minuten: De leerlingen worden in groepen verdeeld (bij voorkeur zijn er 3-4 leerlingen per groep, maximaal 5). Elke groep voltooit de synthese van Pruisisch blauw om het te gebruiken in het tweede deel.

Stap 3 (module 2) - Tijd & Activiteit: 20 minuten: de leerkracht geeft elke groep de opdracht om een oplossing te bereiden die een metaalion bevat met een bepaalde concentratie.

Stap 4 (module 2) - Tijd en activiteit: 30 minuten: elke groep bereidt de filtratieapparatuur voor en test alle eerder bereide oplossingen.

Stap 5 - Tijd& Activiteit: 15 minuten: bespreking van de resultaten van de verschillende groepen.

Stap 6 (module 1 en 2) - Tijd& Activiteit: 45 minuten: evaluatietest. De tijd die wordt besteed aan de evaluatietest hangt af van het aantal ingevulde vragen.

Evaluatie

De voorgestelde evaluatie is geldig voor beide modules; het is aan de docent om te kiezen welke vragen hij/zij/hen toewijst op basis van de uitgevoerde modules. De vragen kunnen worden aangevuld met andere beoordelingssystemen.

1. Wat zijn CRM's?
2. Waarom zijn CRM's zo belangrijk?
3. Waar kunnen we CRM's vinden?
4. Wat is een **coördinatiebinding**?

   De binding die de atomen van de coördinatieverbindingen samenhoudt, wordt de coördinatiebinding genoemd. Deze komt voor tussen het donoratoom van de bindingsgroep en het metaalatoom.

   Over het algemeen is het bindmiddel een molecuul of ion dat een donoratoom bevat dat een of meer niet gedeelde elektronische duplicaten heeft die kunnen worden gebruikt om bindingen te vormen met het centrale metaalion.

5. Waarom zijn de coördinatieverbindingen vaak gekleurd?

   De kleur van veel coördinatieverbindingen komt van de excitatie van elektronen, die energiesprongen maken door lege banen met een hogere energie te bezetten; dit effect wordt geïnduceerd door de straling van het zichtbare. De geabsorbeerde energie hv voor deze overgang komt overeen met de scheidingsenergie. De kleur die wordt waargenomen is de kleur die complementair is aan de λ van het geabsorbeerde licht.

6. Verklaar de verschillende stoichiometrische verhouding van de twee syntheses van Pruisisch blauw.

   Door te werken met twee keer zoveel ijzerchloride als het andere reagens zal de opbrengst van de reactie beter zijn.

7. Waarom wordt papier gedrenkt in hexacyanoferraat gekleurd als het in contact komt met een metaalionoplossing?

   Het metaalion van de oplossing reageert met het kaliumhexacyanoferraat door het kalium te vervangen door het metaalion, wat afhankelijk van het metaal voor enige kleuring zorgt.

8. Waarom verandert het papier niet van kleur als het vlekkerig wordt?

Wanneer de gekleurde oplossing met het metaalion door Pruisisch blauw wordt gehaald, wordt deze kleurloos omdat het metaalion is "gevangen" door de coördinatieverbinding.

9. Is het proces zuiniger wat betreft materiaal- en energiekosten?

De synthese van Pruisisch blauw heeft een hoge opbrengst en lage kosten. Deze methode maakt het ook mogelijk om gevaarlijke opgeloste metalen uit het water te verwijderen.

10. Werkt de procedure alleen bij metalen?

De procedure werkt alleen met metaalionen omdat deze het ijzerion moeten vervangen dat aanwezig is in het Pruisisch Blauw, en het complex dat wordt gevormd moet ook stabieler zijn.

11. Wat zijn de nadelige gevolgen voor het milieu?

De effecten op het milieu zijn positief. Natuurlijk mogen de verschillende gebruikte stoffen niet worden verspreid, maar moeten ze op de juiste manier worden verzameld en afgevoerd.

Als je ook de basisvereisten wilt controleren, kun je een oefening over stoichiometrische reactieverhoudingen introduceren (optionele berekeningen - leerlingenkaart 1):

Bepaal de hoeveelheid reagentia die nodig is om 1 kg Pruisisch blauw te bereiden met het experimenteel bepaalde reactierendement.

Beschrijving van studentenkaarten

Deze activiteit stelt voor om Pruisisch blauw, ook bekend als ijzerhexacyanoferraat, te gebruiken om CRM-ionen uit water te absorberen. Dit pigment kan een wisselwerking aangaan met metalen zoals koper, mangaan en andere.
Pruisisch blauw is een van de eerste synthetische pigmenten ooit gemaakt.
Dankzij zijn specifieke structuur kan het een interactie aangaan met CRM-ionen om ze te vangen. Het wordt ook gebruikt in de farmaceutische sector om gevaarlijke stoffen zoals cesium en thallium op te vangen in geïnfecteerde gastheren.

Het kan worden gesynthetiseerd in een laboratorium of het kan worden gekocht, de synthese wordt alleen aangeraden aan studenten ouder dan 16, terwijl we voor jongere studenten alleen verder gaan met het terugwinnen van metalen uit het water.

Lijst van studentenkaarten die bij deze toolkit horen.

Studentenkaart 1 - Synthese van Pruisisch blauw in het lab

Studentenkaart 2 - Extractie van metaalionen uit water

Bronnen

- http://criticalrawmaterials.org

- https://en.wikiversity.org/wiki/Critical_materials
- http://www.iai.it/en/pubblicazioni/europes-dependence-critical-raw-materials
- Rapport van Legambiente over de toestand van het water in de landen van de Europese Unie op juni 2020.

Erkenning

CNR bedankt het *I.S. A. Sobrero - Casale Monferrato (Alessandria), Italië*, in het bijzonder Prof. Federica Borasi en Daniela Sigaudo voor de waardevolle samenwerking bij het ontwikkelen en testen van deze toolkit.