

بررسی امکان فرآوری باریت‌های آذربایجان غربی به منظور کاربرد در صنایع دارویی با روش‌های ترکیبی فیزیکی و شیمیایی

عطاله بهرامی^{۱*}، سید محمدرئوف حسینی^۲، فاطمه کاظمی^۳

۱- استادیار، گروه مهندسی معدن، فرآوری مواد معدنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ارومیه، ارومیه

۲- استادیار، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

۳- کارشناسی ارشد، گروه مهندسی معدن، استخراج معدن

(دریافت ۱۳۹۶/۱۰/۱۹، پذیرش ۱۳۹۷/۰۲/۲۹)

چکیده

در بین مواد معدنی که در ساخت دارو مورد استفاده قرار می‌گیرند، کانی‌های صنعتی جایگاه ویژه‌ای دارند. این کانی‌ها به دو صورت فعال‌کننده و پرکننده در صنایع داروسازی استفاده می‌شوند. باریت از جمله کانی‌های صنعتی مورد استفاده در صنایع دارویی، رادیولوژی و پزشکی است. این تحقیق برای بررسی امکان استفاده از ذخایر باریت استان آذربایجان غربی در صنعت دارویی کشور انجام شده است. بدین منظور نمونه‌هایی از معادن باریت قره بلاغ، مرانه، عبدالله‌آباد و شاخ سفید شهرستان مهاباد تهیه و بر روی آن‌ها آنالیزهای XRF و مطالعات کانی‌شناسی انجام شد. سپس نتایج حاصل با استاندارد دارویی USP در مورد سولفات باریم مقایسه شد. بر اساس این نتایج، نمونه‌های تمامی معادن دارای میزان فلزات سنگین بیش از حد مجاز و درجه خلوص $BaSO_4$ کمتر از مقدار استاندارد USP بودند. نمونه معدن شاخ سفید با عیار باریت ۹۳/۰۷ درصد دارای بیشترین تطابق با استاندارد یاد شده بود. در ادامه برای حصول شرایط استاندارد، بر روی نمونه باریت معدن شاخ سفید آزمایش‌های فرآوری بر اساس روش دنیس دلبیو. جی استون انجام گرفت. پس از انجام عملیات فرآوری محصولی با درجه خلوص سولفات باریم ۹۹/۳ درصد، چگالی ۴/۵۱ گرم بر سانتی‌متر مکعب و میزان فلزات سنگین کمتر از حد مجاز استاندارد دارویی حاصل شد. در مجموع با انجام چندین مرحله عملیات ساده فرآوری شامل سنگ‌جوری، خردایش، آسیاکنی و لیچینگ بر روی باریت‌های استان آذربایجان غربی، محصولی با خواص نزدیک به استانداردهای دارویی و قابل کاربرد در صنعت داروسازی، با قیمت تمام شده کمتر در مقایسه با نمونه وارداتی تولید خواهد شد.

کلمات کلیدی

صنایع دارویی، باریت، استاندارد USP، عملیات فرآوری، روش دنیس دلبیو. جی استون.

۱- مقدمه

استفاده می‌شود. سولفات باریم متشکل از گوگرد و باریم با فرمول شیمیایی $BaSO_4$ است. این ترکیب از ۶۵٫۷ درصد اکسیدباریم (BaO) و ۳۴٫۳ درصد اکسیدسولفور (SO_3) تشکیل شده است و به ندرت به صورت خالص در طبیعت یافت می‌شود. کانی باریت به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد، شامل وزن مخصوص بالا، سختی متوسط، قیمت نسبتاً پایین، خنثی بودن از نظر شیمیایی، فراوانی ذخایر و ساینده‌گی پایین کاربردهای فراوانی در صنایع گل حفاری چاه‌های نفت (عمده‌ترین کاربرد)، رنگ، لوازم آرایشی، لباس‌های عایق، مصارف شیمیایی، دارویی، رادیولوژی و پزشکی دارد [۱۷]. این ماده معدنی از جمله رادیو داروهاست که تا چند سال اخیر در ایران به صورت وارداتی مصرف می‌شد، اما با راه‌اندازی مجدد شرکت تعاونی تولیدی سولفات باریم با تولید سالانه ۱۵۰ تن محصول فرآوری شده و همکاری شرکت‌های دارویی داروپخش و فارما شیمی، نیاز داخلی کشور به این دارو تامین شده است.

سولفات باریم به دلیل داشتن خاصیت فلوتورسانس و فسفرسانس در صنایع رادیولوژی، برای ایجاد کنتراست^۶ مناسب عکس‌برداری استفاده می‌شود (در صورت عدم استفاده از این ماده کیفیت عکس حاصل پایین خواهد بود). سوسپانسیون سولفات باریم بعنوان ماده واسطه مثبت غیریونی بوده که بطور وسیعی در رادیولوژی و سی تی اسکن برای قسمت‌های مختلف دستگاه گوارش استفاده می‌شود. میزان مصرف سوسپانسیون‌های سولفات باریم وابسته به نظر پزشک معالج و معمولاً در رادیولوژی مری، معده و روده بزرگ بین ۱۵۰ تا ۳۰۰ میلی‌لیتر است. این ماده ضمن عبور از دستگاه گوارش میزان جذب اشعه ایکس را افزایش می‌دهد و بدین ترتیب شکل و ساختمان دستگاه گوارش را آشکار می‌سازد (شکل ۱). نحوه عملکرد باریت در صنعت داروسازی به عنوان محیط تباین^۷ آزمایش‌های اشعه ایکس است (محیط تباین رادیوگرافیکی شامل عناصری با عددهای اتمی بالاست که اشعه ایکس را جذب کنند). پس از انجام عملیات عکسبرداری برای خارج شدن سولفات باریم از بدن، باید مایعات به میزان زیاد مصرف شود زیرا باقی ماندن این ماده معدنی در بدن عوارضی همچون انسداد روده، یبوست، تحریک صفاق، سوراخ شدن روده را دارد و در مواردی منجر به مرگ می‌شود. سولفات باریم در برونکوگرافی (نایژه‌گرافی) و یا مکیدن و تخلیه ریه‌ها (آسپیریشن) که منجر به فرم‌های گرانولومایی شده نیز کاربرد دارد. همچنین سولفات باریم به سیمان‌های مربوط به ساخت

صنعت داروسازی از جمله صنایعی است که سرمایه‌گذاری‌های عظیمی در سراسر جهان برای آن انجام گرفته است. جانسون و جانسون^۱، فایزر^۲ و هوفمان - لا روش^۳ از جمله شرکت‌های بزرگ داروسازی بر مبنای تعداد کالاهای تولیدی و میزان تجارت سالیانه، در دنیا هستند. شرکت دارویی سرمایه‌گذاری تامین، بزرگترین تولیدکننده دارو در ایران بوده است که در رده ۴۵ شرکت‌های دارویی جهان قرار دارد، پس از آن شرکت داروپخش دومین واحد فعال در عرصه تولید دارو در ایران است.

بخشی از مواد اولیه صنایع دارویی (مواد موثر یا اکسی‌پیان‌ها) منشأ معدنی دارند، از این‌رو شناخت ویژگی‌ها و خصوصیات این مواد اولیه دارویی که اغلب در کتاب‌های داروسازی^۴ بیان می‌شوند، بسیار مهم است [۱]. در بین مواد معدنی، کانی‌های صنعتی به‌وفور در داروسازی به صورت ماده موثر دارویی یا پرکننده به عنوان عامل تعلیق، رقیق‌کننده، چسباننده، متلاشی‌کننده، افزایش‌دهنده ویسکوزیته و نظایر آن مورد استفاده قرار می‌گیرند. استفاده از کانی‌های صنعتی پرکننده در صنایع داروسازی، به علت خنثی بودن و خواص فیزیکی منحصر به فرد آن‌هاست [۲]. مهم‌ترین خواص فیزیکی و شیمیایی کانی‌های مورد استفاده در صنایع دارویی، واکنش‌های سطحی مانند تورم، ظرفیت جذب اسید و قابلیت حل شدن آن‌ها در آب و اسید است [۳-۶]. از جمله کانی‌های صنعتی دارویی می‌توان به باریت^۵ و نمک‌های باریم، بنتونیت، بروبورات‌ها، برماین، کلسیت، ژپیس، منیزیت، پتاس، هالیت، تالک و نظایر آن اشاره کرد [۷]. هرچند میزان فروش کانی‌های صنعتی به صنایع دارویی نسبت به دیگر صنایع حجم بسیار پایینی دارد اما با توجه به قیمت بالای این کانی‌ها با خصوصیات کاملاً منطبق با استانداردهای دارویی، فرآوری و تولید این کانی‌ها موجب ایجاد ارزش افزوده بسیار بالایی خواهد شد [۸].

سولفات باریم یک ماده واسطه غیر محلول است که از باریت تهیه می‌شود. وزن مخصوص این مایع ۴٫۵ گرم بر سانتی‌مترمکعب و وزن مولکولی آن ۲۳۳٫۴ است [۹]. باریت، سولفات طبیعی باریم و از سولفات‌های بی‌آب، یک کانی سنگین با وزن مخصوص ۴٫۵ - ۴٫۲ گرم بر سانتی‌مترمکعب و سختی ۳٫۵ - ۲٫۵ (در استاندارد موس) است. با توجه به اینکه مشخصه مهم باریت وزن مخصوص آن است، برای بیان عیار باریت موجود در ماده معدنی از ویژگی وزن مخصوص آن

جدول ۱: مشخصات باریت در صنایع دارویی، استاندارد USP [۱۲]

حد مجاز	مشخصات
حداقل ۹۷٫۵ درصد	سولفات باریم
حداکثر ۰٫۰۰۱ درصد (۱۰ ppm)	فلزات سنگین (سرب و روی)
کمتر از ۰٫۵ ppm	سولفیدها (سولستین، گالن، اسفالریت و موارد مشابه)
کمتر از ۰٫۸ ppm	آرسنیک
حداکثر ۰٫۰۰۱ درصد	های باریم قابل حل نمک (کلرید باریم)
حداکثر ۰٫۳ درصد	مواد قابل حل در اسید (دیگر ترکیبات باریت)

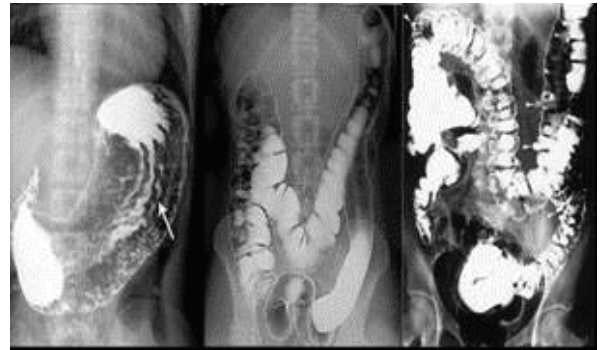
باریت ایران می‌توان به معدن باریت مفتخر یزد (با ذخیره ۳۲۹ هزار تن) و معدن باریتین آبرش کرمان (میزان ذخیره ۳۰۰ هزار تن) اشاره کرد. استان آذربایجان غربی دارای معادن فعال و ذخایر اکتشافی فراوانی در زمینه تولید باریت است. این استان با دارا بودن ۲۱٫۳۴ درصد معادن باریت کشور، از استان‌های غنی در زمینه ذخایر باریت محسوب می‌شود. در این تحقیق با تهیه نمونه‌هایی از معادن مختلف این استان، به مطالعه و امکان‌سنجی استفاده از این ذخایر در صنایع دارویی پرداخته شده است. نمونه‌های مورد مطالعه بر مبنای درجه خلوص باریت، میزان ناخالصی‌ها با توجه به استانداردهای داروسازی و تناژ معادن تهیه شده است. پس از تطابق خواص نمونه‌ها با استانداردهای صنایع دارویی، نمونه‌های مستعد برای انجام فرآیند خالص‌سازی انتخاب و بر روی آن‌ها عملیات فرآوری انجام شده است.

۲- روش تحقیق

سولفات باریم مورد استفاده در تهیه باریم خوراکی برای آزمایش‌های اشعه ایکس به دو صورت شیمیایی و طبیعی تولید می‌شود. در روش تولید سولفات باریم طبیعی، باریت استخراج شده از معدن برای رسیدن به استانداردهای مورد نظر در صنایع داروسازی (USP) باید فرآوری شود. استاندارد USP (۲۰۰۷) در رابطه با کاربرد سولفات باریم در صنایع دارویی به شرح زیر است:

- سولفات باریم موجود در کانی نباید کمتر از ۹۷٫۵ و بیشتر از ۱۰۰٫۵ درصد باشد.
- در ظروف کاملا بسته نگهداری شود.

استخوان‌های مصنوعی و گچ دندانپزشکی اضافه می‌شود [۱۱،۱۰].



شکل ۱: کاربرد باریت در رادیولوژی برای عکسبرداری از قسمت‌های مختلف سیستم گوارشی

باریت خوراکی یا مورد استفاده در صنایع دارویی باید با توجه به استانداردهای مورد قبول کشور سازنده، تولید شود. استاندارد سولفات باریم مصرفی در صنایع دارویی ایران، USP^۱ (داروسازی ایالات متحده آمریکا) است. در جدول ۱ ویژگی‌های باریت دارویی در استاندارد USP آمده است [۱۲]. برای دستیابی به این استاندارد، کانسنگ استخراجی از معدن باید طی عملیات فرآوری خالص شود. ذخایر باریت در طبیعت به صورت لایه‌ای و یا رگه‌ای تشکیل شده‌اند. این ذخایر معمولاً با کانی‌های فلوتورین، سولستین، کوارتز، گالن، اسفالریت، کلسیت، دولومیت و سیدریت در محیط‌های مختلف زمین‌شناسی همراه اند [۱۷]. با توجه به اینکه در معدن باریت همواره امکان دسترسی به باریت خالص مطابق با استانداردهای داروسازی وجود ندارد، لزوم جدایش باریت از باطله‌های همراه و فرآوری کانسنگ مطرح می‌شود. برای فرآوری باریت مورد نیاز صنایع گوناگون، یک روش کانه‌آرایی به تنهایی پاسخگو نیست و باید مجموعه‌ای از روش‌های فرآوری شامل سنگ‌جوری، خردایش، آسیاکنی، جداکننده‌های مغناطیسی، جیگ، اسپیرال، فلوتاسیون، لیچینگ و نظایر آن به کار گرفته شود [۱۳].

ذخیره باریت جهان حدود ۲ میلیارد تن تخمین زده شده است که حدود ۵۱ درصد از این ذخیره در قاره آسیا قرار دارد. چین، هند، آمریکا، مراکش، مکزیک و ایران کشورهای عمده تولید کننده باریت‌اند. در ایران منابع متعددی از باریت در استان‌های مختلف گزارش شده است. از بزرگترین معادن

مالینکروت ذرات ریز کانی باریت به وسیله اسید به صورت محلول درآمده و سپس سولفات باریم رسوب داده می‌شود. به دلیل خنثی نبودن سولفات باریم، این روش بسیار مشکل و پرهزینه است. همچنین رسوب تشکیل شده از سولفات باریم حاوی ناخالصی است که نیاز به مراحل خالص‌سازی بیشتر و لیچینگ اسیدی دارد، بنابراین روش مالینکروت یک روش مشکل و پرهزینه در تولید سولفات باریم دارویی است؛ بلعکس روش پتنت دنیس دلیو. جی استون یک روش آسان و اقتصادی در تهیه سولفات باریم دارویی است [۱۲]. این روش شامل آسیاکردن کانی باریتی که به طور طبیعی حاوی کریستال‌های منحصر به فرد از سولفات باریم خالص به همراه کانی‌های باطله است. پس از خردایش اولیه کانی باریت، برای جدایش ذرات مغناطیسی از یک جداکننده مغناطیسی تر شدت بالا استفاده می‌شود. بخش غیرمغناطیسی باقیمانده حاوی سولفات باریم و کانی‌های با وزن مخصوص پایین است که برای جداکردن سولفات باریم خالص از این مواد، از روش‌های جدایش ثقلی استفاده می‌شود، سپس اندازه ذرات سولفات باریم جدا شده با استفاده از آسیای ساینده^{۱۱} به حدود ۱۰۰ میکرون رسانده می‌شود. برای جلوگیری از آلودگی سولفات باریم از واسطه‌های خردایش سرامیکی و یا آلیاژهای فولادی استفاده می‌شود. برای جداکردن ناخالصی‌های همراه سولفات باریم که قابل حل در اسیدند، عملیات لیچینگ با اسید سولفوریک و اسید هیدروکلریک انجام می‌گیرد. پسماند به دست آمده به عنوان محصول نهایی با آب شسته می‌شود و سپس برای بررسی تطابق با استانداردهای دارویی مورد آنالیز قرار می‌گیرد [۱۴].

۳- مواد و روش

در این تحقیق با تهیه نمونه‌هایی از معادن باریت قره‌بلاغ، مرانه، عبدالله‌آباد و شاخ سفید شهرستان مهاباد استان آذربایجان غربی، امکان استفاده از ذخایر باریت این معادن در صنایع دارویی کشور مورد بررسی قرار گرفته است. قبل از عملیات فرآوری انجام مطالعات کانی‌شناسی بر روی مواد معدنی باعث دستیابی به شناخت دقیق‌تر کانسنگ از نظر نوع کانی‌های سازنده، نحوه درگیری کانی‌های مختلف، اندازه ذرات و همچنین درجه آزادی آن‌ها می‌شود [۱۵]. بر اساس مطالعات کانی‌شناسی انجام شده بر روی مقاطع نازک نمونه‌های باریت معادن مورد مطالعه، در نمونه مربوط به معدن قره‌بلاغ کانی‌های باریت به صورت تک کانی با ویژگی‌های

pH - بین ۳٫۵ تا ۱۰ در یک سوسپانسیون آبی (w/w) ۱۰ درصد باشد.

- میزان فلزات سنگین با جوشاندن ۴ گرم از مخلوط ۲ میلی‌لیتر اسید استیک و ۴۸ میلی‌لیتر آب به مدت ۱۰ دقیقه، رقیق کردن محصول با آب تا ۵۰ میلی‌لیتر، سپس فیلتر کردن و استفاده از ۲۵ میلی‌لیتر از ماده فیلتر شده اندازه‌گیری می‌شود. در نهایت حد مجاز فلزات سنگین، ۰٫۰۰۱ درصد است.

- حد مجاز سولفید: برای اندازه‌گیری میزان سولفیدها، ۱۰ گرم از محصول در یک فلاسک مخروطی ریخته شده و سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک ۰٫۳ N به آن اضافه می‌شود، سپس در فلاسک، با کاغذ فیلتری مرطوب شده با ۰٫۱۵ میلی‌لیتر استات سرب TS پوشانده شده و مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه جوشانده می‌شود. در نهایت میزان تیره شدن کاغذ باید کمتر از میزان تیره شدن در آزمایش کنترلی باشد. میزان سولفید نباید بیشتر از ۵ میکروگرم باشد.

- حد مجاز مواد قابل حل در اسید: مخلوط به دست آمده از آزمایش مرحله قبل را خنک کرده و سپس با آب مخلوط و با کاغذ صافی محتوی اسید هیدروکلریک ۳ N فیلتر می‌شود. ۵۰ میلی‌لیتر از ماده فیلتر شده را بر روی یک حمام بخار، بخاردهی کرده تا ماده خشک شود، پس از آن ۲ قطره اسید هیدروکلریک و ۱۰ میلی‌لیتر آب داغ به آن اضافه می‌شود. محلول به دست آمده را با استفاده از کاغذی که همان شرایط قبلی را دارد (شسته شده با اسید) فیلتر می‌کنند. پسماند باقی‌مانده بر روی کاغذ را با ۱۰ میلی‌لیتر آب داغ شسته و در نهایت ماده پسماند با حمام بخار به مدت ۱ ساعت و در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک می‌شود. وزن پسماند به دست آمده نباید بیشتر از ۱۵ میلی‌گرم باشد (میزان مواد قابل حل در اسید کمتر از ۰٫۳ درصد).

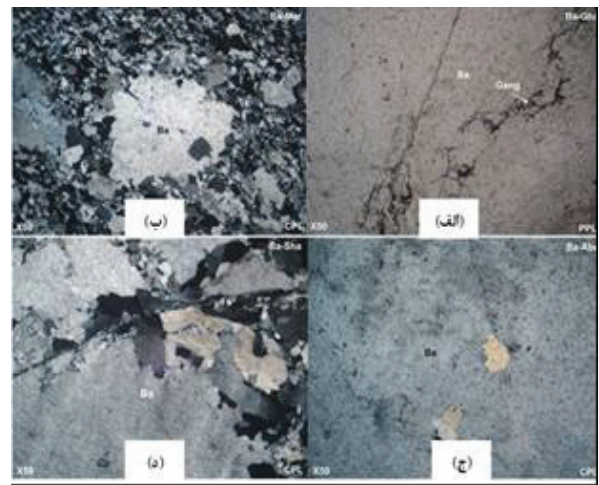
- حد مجاز نمک‌های باریم قابل حل: پسماندی که از مرحله قبلی به دست آمده با ۱۰ میلی‌لیتر آب عمل‌آوری می‌شود. محلول به دست آمده از کاغذ فیلتری که قبلاً با ۱۰۰ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک ۰٫۳ N شسته شده عبور داده می‌شود. سپس ۰٫۵ میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۲ N به آن اضافه می‌شود. میزان حالت تیرگی که در رنگ پسماند به وجود می‌آید نباید بیشتر از حالت کنترلی باشد (حد مجاز نمک‌های باریم کمتر از ۰٫۰۰۱ درصد).

از روش‌های تجاری متداول که برای تولید سولفات باریم دارویی استفاده می‌شود، می‌توان به روش مالینکروت^۹ و روش پتنت دنیس دلیو. جی استون^{۱۱} اشاره کرد. در روش

باعث پایین آمدن کیفیت ماده معدنی شده است (۲-ب). نمونه معدن عبدالله‌آباد دارای تک بلورهای درشت از کانی باریت است. ناخالصی‌های نمونه ذرات اوپک با ابعاد ۲۰۰ میکرون و بیشتر است که ناخالصی‌ها در شکستگی‌های میکروسکوپی و به صورت پراکنده در داخل کانی یافت می‌شوند (شکل ۲-ج). نتایج مطالعه XRD وجود کانی باریت را به همراه مقادیری کانی رسی (به عنوان کانی فرعی)، در نمونه کانسنگ معدن شاخ سفید نشان داده است. در نمونه دستی ناخالصی‌های جزئی از هماتیت، پیریت، کالکوپیریت، مالاکیت و لیمونیت قابل تشخیص است (شکل ۲-د).

برای انجام آزمایش‌های فرآوری، مقدار ۳۰۰ کیلوگرم نمونه از هر معدن تهیه و سپس با استفاده از روش‌های نمونه‌برداری کلوخه‌ای و مخروطی (طبق استاندارد ۲۲۹۲ موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران)، ۵۰ کیلوگرم از هر نمونه برای انجام شناسایی عناصر تشکیل‌دهنده و مقادیر هر یک از آن‌ها، از نمونه باریت هر معدن با خردایش، آنالیز سردی و تقسیم متوالی ۶۲۵ گرم نمونه معرف ۱۵۰ میکرونی برای انجام آنالیز XRF تهیه شد. در جدول ۲ نتایج مربوط به آنالیز XRF ارائه شده است. برای تعیین مقادیر برخی از عناصر مانند Zn و Pb به دلیل اهمیت این عناصر در کیفیت باریت با کاربردهای دارویی، از روش آنالیز شیمیایی تر استفاده شده است. نتایج این آنالیز در جدول ۳ آمده است.

ایتیکی یکسانی‌اند. ناخالصی‌های موجود در نمونه، ترکیبات اوپاک و به مقدار کمتر کربنات‌ها از نوع کلسیت و دولومیت است. حداکثر ابعاد ترکیبات کربناته ۲۰۰ میکرون و ضخامت اوپک‌ها کمتر از ۲۰ میکرون است (شکل ۲-الف). باریت نمونه معدن مرانه به رنگ سفید مایل به خاکستری روشن است. در نمونه‌های دستی ناخالصی‌های جزئی از اکسیدهای آهن (هماتیت و لیمونیت) و گاه مالاکیت دیده می‌شود. باریت این کانسار از نوع میکروکریستالین است و فراوانی سیلیس در آن



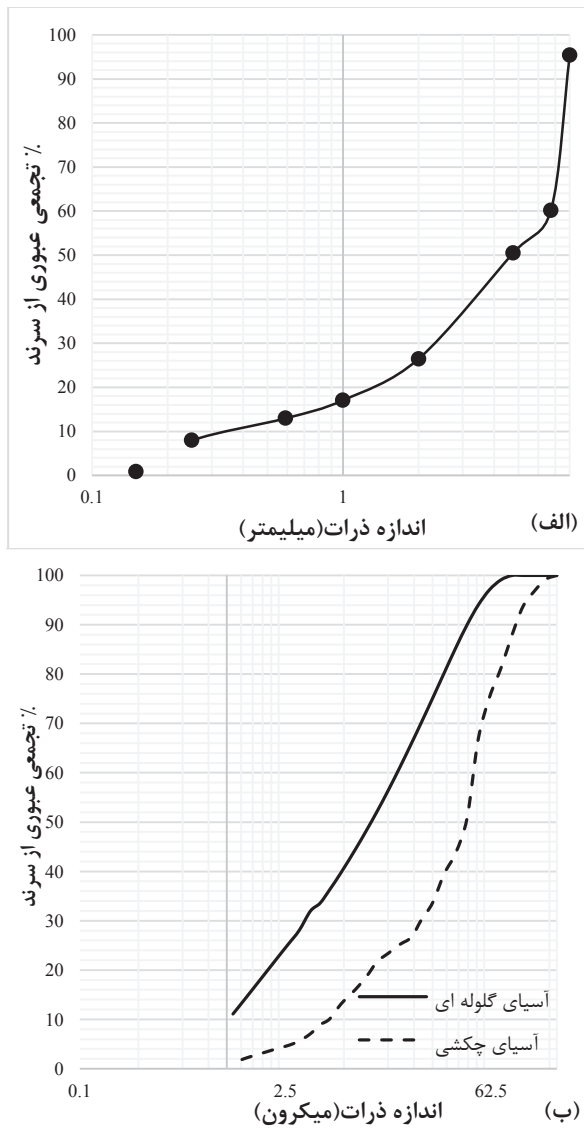
شکل ۲: تصویری از مقاطع میکروسکوپی نمونه باریت معدن (الف) قره‌بلاغ، (ب) مرانه، (ج) عبدالله‌آباد، (د) شاخ سفید

جدول ۲: آنالیز XRF نمونه باریت معادن شهرستان مهاباد

نام معدن	%BaSO ₄	%SiO ₂	%Fe ₂ O ₃	%CaO	%MgO	%MnO	%BaO	%SO ₃	%Al ₂ O ₃	%SrO	دانشیته (gr/cm ³)
قره‌بلاغ	۸۹٫۴۸	۴٫۰۲	۳٫۰۲	۰٫۲۷	۰٫۱۶	۰٫۶۸	۵۷٫۳۶	۳۲٫۳۷	۰٫۴۹	۲٫۳۲	۴٫۲۵
مرانه	۸۸٫۷۱	۴٫۷۷	۱٫۵۹	۲٫۷۸	۰٫۹۹	-	۵۳٫۹۵	۲۹٫۹۹	۰٫۸۶	-	۴٫۱۸
عبدالله‌آباد	۷۶٫۱۳	۲٫۰۴	۱٫۴۸۱	۰٫۳۸	۰٫۴۷	۰٫۶۸	۴۸٫۱۶	۲۷٫۳۷	۰٫۴۵	۰٫۷۱	۴٫۲۱
شاخ سفید	۹۳٫۰۷	۲٫۲۴	۰٫۶	۰٫۵۴	۰٫۲۵	-	۶۳٫۶۵	۳۳٫۵۲	۰٫۱۲	۰٫۳۱	۴٫۲۷

جدول ۳: آنالیز شیمیایی عناصر Zn و Pb

نام معدن	Zn(ppm)	Pb(ppm)
بلاغ قره	۴۸	۵۹
مرانه	۹۳	۱۱۲
عبدالله‌آباد	۹۶	۱۰۶
شاخ سفید	۵۳	۲۶



شکل ۳: الف) آنالیز سرندهی خروجی سنگ شکن فکی، ب) آنالیز لیزری خروجی آسیای چکشی و آسیای گلوله‌ای باریت معدن شاخ سفید

۱۵ درصد جامد وزنی در زمان ۱۲۰ دقیقه و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام پذیرفت.

۴- بحث و نتایج

۴-۱- نتایج آنالیز XRF

سولفات باریم مورد استفاده در عکسبرداری اشعه ایکس، خنثی و غیرفعال است ولی در مجاورت موادی که به صورت محلول به آن اضافه می‌شوند، ممکن است واکنش پذیر شود

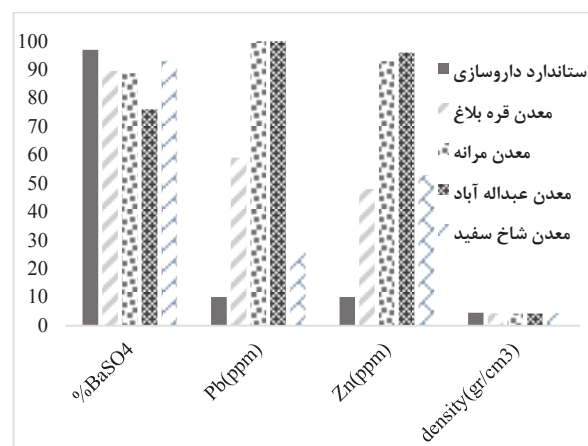
با توجه به جداول فوق مشاهده می‌شود که نمونه باریت معدن شاخ سفید تطابق بیشتری با استانداردهای داروسازی دارد، بنابراین در ادامه آزمایش‌های فرآوری بر روی نمونه این معدن انجام گرفته است. در این تحقیق برای آسانی و کم هزینه بودن روش دنیس دبلیو.جی استون در مقایسه با سایر روش‌های متداول، از این روش برای فرآوری باریت معدن شاخ سفید استفاده شده است. برای انجام آزمایش‌های فرآوری از نمونه موجود که به مقدار ۳۰۰ کیلوگرم است، عملیات باریت که دارای درجه خلوص بالاتری بود برای انجام عملیات فرآوری انتخاب شد (کانسنگ‌های پرعیار سفید رنگ و بلوری‌اند)، سپس برای آماده‌سازی نمونه فرآیند خردایش با استفاده از سنگ شکن فکی انجام گرفت. نتایج آنالیز سرندهی محصول سنگ شکن فکی در شکل ۳-الف آمده است. محصول سنگ شکن فکی به عنوان خوراک به آسیای چکشی^{۱۲} (آسیای مورد استفاده برای خردایش مواد معدنی در صنایع دارویی) وارد شد. نتایج آنالیز دانه‌بندی، خروجی آسیای چکشی با استفاده از دستگاه آنالیز لیزری^{۱۳} در شکل ۳-ب آمده است. در مرحله بعد برای دستیابی به استانداردهای مواد مصرفی در صنایع داروسازی، محصول خروجی از آسیای چکشی با استفاده از آسیای گلوله‌ای سرامیکی مورد خردایش قرار گرفت. عملیات آسیابکاری به صورت تر با درصد جرمی جامد ۳۰ و در مدت زمان ۶۰ دقیقه انجام شد. محصول به دست آمده پس از فیلتر شدن، مورد آنالیز دانه‌بندی لیزری قرار گرفت (شکل ۳-ب).

در فرآیند لیچینگ شرایط بهینه عملیات اسیدشویی روش پنت دنیس دبلیو. جی استون به عنوان مبنا برای این فرآیند انتخاب شد. با انجام فرآیند لیچینگ بر اساس شرایط پنت مشاهده شد که محصول خروجی با استانداردهای دارویی تطابق ندارد، بنابراین با تغییر در پارامترها، آزمایش‌های متعددی انجام و در نهایت عملیات لیچینگ با استفاده از اسید کلریدریک ۸ مولار با درصد جامد وزنی ۳۰، زمان ۱۲۰ دقیقه و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان شرایط بهینه انتخاب شد. اسید کلریدریک مصرفی ساخت مرک^{۱۴} است، فرآیند لیچینگ نیز با استفاده از دستگاه مگنت استیرر مدل هایدولف^{۱۵} آلمان انجام گرفته است. کیک جامد به دست آمده پس از انجام عملیات لیچینگ فیلتر و سپس برای مرحله استریپینگ^{۱۶} آماده‌سازی شد. شستشوی محصول با آب مقطر

کیلومتری شمال شرق شهرستان مهاباد قرار دارد. طبق نتایج آنالیز XRF (جدول ۲)، عیار متوسط سولفات باریم کانسنگ شاخ سفید ۹۳٫۰۷ درصد است، در حالی که در این معدن رگه‌هایی با عیار بیش از ۹۷ درصد نیز یافت می‌شود. میزان SiO_2 در نمونه باریت معدن شاخ سفید برابر ۲٫۲۴ درصد است که در مقایسه با نمونه مورد استفاده در روش پتنت (که ۵٫۶ درصد است) به مراتب کمتر است؛ بنابراین مقدار SiO_2 در نمونه کمتر از حد مجاز است و نیازی به عملیات فرآوری برای حذف آن نیست. مقدار ترکیبات آهن‌دار (هماتیت) نیز ۰٫۶ درصد است. برای جدایش این مقدار اندک نیازی به فرآیند پرهزینه جدایش مغناطیسی نیست، همچنین این مقدار هماتیت در طی عملیات اسیدشویی، در اسید حل می‌شود و به میزان چشمگیری کاهش می‌یابد. در هنگام عملیات خردایش و آسیاکنی نیز برای جلوگیری از اضافه شدن ترکیبات آهن‌دار حاصل از تجهیزات خردایش، می‌توان از واسطه‌های خردایش مانند گلوله‌های فولادی، نیکی، گلوله‌های با آلیاژ با کیفیت بالا و گلوله‌های سرامیکی استفاده کرد. میزان فلزات سنگین نمونه، بخصوص روی، بالاتر از حد استاندارد است. برای کاهش مقادیر فلزات سنگین لازم است که عملیات اسیدشویی یا لیچینگ انجام گیرد. همچنین با انجام فرآیند لیچینگ مقدار مواد قابل حل در اسید و نمک‌های باریم، به مقدار مجاز خواهد رسید. ناخالصی‌های مضر باریت در صنعت داروسازی شامل فلزات سنگین مانند سرب، روی، سولفیدها و آرسنات‌ها [۱۶]. همچنین در کارخانه‌های داروسازی که بر اساس باریم نسبتاً خالص فعالیت می‌کنند، به محصول با محتوای بسیار اندک ترکیبات آهن‌دار نیاز است. بر اساس استاندارد USP حد مجاز فلزات سنگین در سولفات باریم دارویی کمتر از ۰٫۰۰۱ درصد و مقدار سولفیدها نیز کمتر از ۵ میکروگرم است [۱۴]، بنابراین برای دستیابی به این شرایط باید بر روی باریت استخراجی از معادن، عملیات فرآوری با دقت بسیار بالایی انجام گیرد، زیرا وجود عناصر مزاحم در مواد دارویی عواقب خطرناکی را به دنبال خواهد داشت. با توجه به مطالب فوق برای پرعیارسازی باریت استخراجی از معدن شاخ سفید با کاربرد دارویی عملیات فرآوری مطابق فلوشیت شکل ۶ انجام شد.

در جدول ۴ نتایج آنالیز XRF نمونه باریت پس از انجام عملیات فرآوری آمده است. با توجه به نتایج مقادیر تمامی عناصر دارای کاهش چشمگیری نسبت به حالت خام‌اند. درجه خلوص BaSO_4 نیز به ۹۹٫۳ درصد افزایش یافته است که بالاتر

[۱۶]، بنابراین برای جلوگیری از انجام فعل و انفعالات شیمیایی باید عناصر موجود در آن در حد مجاز نگه داشته شود. در شکل ۴ نتیجه مقایسه عناصر تشکیل‌دهنده نمونه‌های باریت معدن قره‌بلاغ، مرانه، عبدالله‌آباد و شاخ سفید مطابق آنالیز XRF و آنالیز شیمیایی تر انجام شده (جدول ۲ و ۳)، با حدود مجاز ترکیبات موجود در سولفات باریم صنایع دارویی آمده است. با توجه به شکل، میزان فلزات سنگین نمونه‌های باریت بالاتر از حد مجاز استاندارد دارویی بوده و میزان BaSO_4 نیز کمتر از میزان استاندارد است که با انجام عملیات فرآوری مانند جدایش ثقلی می‌توان خلوص BaSO_4 را به حد مجاز رساند. از لحاظ میزان چگالی، تمامی نمونه‌های باریت کیفیت مناسب دارند، به طوری که دانسیته کلیه نمونه‌ها بیشتر از ۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب است، با انجام عملیات فرآوری می‌توان این مقدار را به حدود استاندارد دارویی (۴٫۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب) رساند.



شکل ۴: مقایسه نتایج آنالیز XRF نمونه‌های باریت با استاندارد باریت در صنایع دارویی

۴-۲- فرآوری نمونه باریت معدن شاخ سفید مهاباد

با توجه به نتایج آنالیزهای انجام شده و مقایسه آن‌ها با استاندارد USP در صنایع داروسازی مشاهده می‌شود که خواص نمونه باریت معدن شاخ سفید به استانداردهای داروسازی نزدیک‌تر است، بنابراین عملیات فرآوری برای خالص‌سازی سولفات باریم بر روی نمونه باریت مربوط به این معدن انجام شد. معدن باریت شاخ سفید با میزان ذخیره احتمالی و قطعی به ترتیب ۱۴۰۰۰ و ۸۸۵۰۰ تن در ۱۸

باریم وارداتی، در حال حاضر موارد مصرف این دارو در کشور به صورت وارداتی است. در این تحقیق با توجه به این نکته که باریت استخراجی از معدن برای استفاده در ساخت سولفات باریم دارویی باید دارای عیار بالایی (بیش از ۹۷ درصد) باشد، برای دستیابی به محصول پرعیار، باید عملیات سنگ‌جوری به روش دستی بر روی کانسنگ استخراجی انجام گیرد. با انجام عملیات سنگ‌جوری دستی و با احتساب ۲ شیفت کاری در روز، میزان تولید روزانه سولفات باریم معدن شاخ سفید با عیار ۹۳،۰۷ درصد، ۱۶۰ کیلوگرم خواهد بود که با در نظر گرفتن ۳۰۰ روز کاری، تولید سالیانه معدن ۴۸ تن در سال است. این مقدار حدود یک‌سوم باریت تولیدی توسط شرکت تعاونی تولید سولفات باریم است که به نوبه خود حجم قابل توجهی از نیاز کشور به این دارو را برآورده می‌کند. برای تولید این تناژ، فرآیند به صورت کارگاهی و ناپیوسته خواهد بود. با توجه به مطالعات اقتصادی طرح پیشنهادی برای معدن باریت شاخ سفید، مقدار NPV^{18} محاسبه شده بزرگتر از صفر است. همچنین دوره

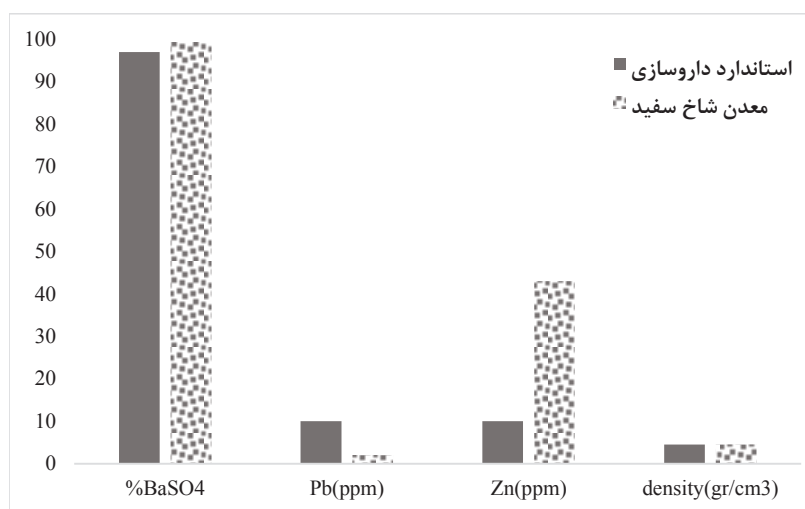
از حد مجاز استاندارد دارویی (۹۷ درصد) است. در شکل ۵ نمودار مقایسه‌ای درجه خلوص $BaSO_4$ ، میزان فلزات سنگین و چگالی نمونه باریت فرآوری شده با مقادیر استانداردهای دارویی آمده است. با توجه به شکل تمامی خواص نمونه جز میزان فلز روی محتوی، کاملاً مطابق با استاندارد USP است. با توجه به اینکه محصول به دست آمده باید مورد تایید معاونت غذا و دارو وزارت بهداشت قرار گیرد، آزمایش‌های فوق در استاندارد USP در یکی از آزمایشگاه پرتو بکساش مورد تایید این وزارت انجام و نتایج فوق مورد تایید واقع شد.

۳-۴- فلوشیت پیشنهادی

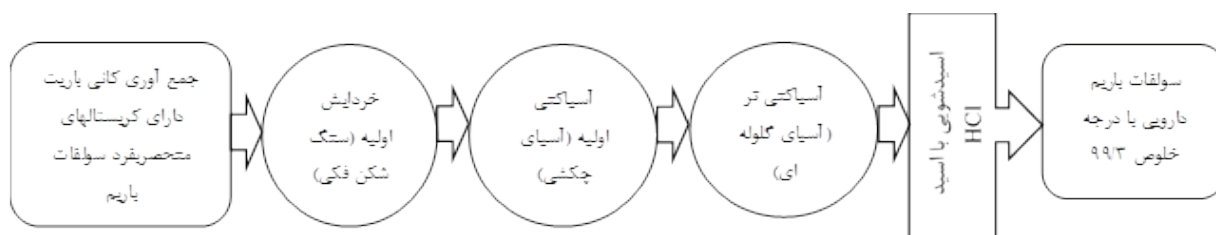
در حال حاضر میزان تولید سالیانه سولفات باریم در ایران در حدود ۱۵۰ تن است که به وسیله شرکت تعاونی تولیدی سولفات باریم با همکاری شرکت‌های دارویی داروپخش و فارما شیمی، تامین می‌شود [شرکت تعاونی تولیدی بارיום سولفات ایران^{۱۷}]، اما با این حال به دلیل بالا بودن کیفیت سولفات

جدول ۴: آنالیز XRF باریت معدن شاخ سفید پس از انجام عملیات فرآوری

عناصر	$BaSO_4\%$	$SiO_2\%$	$Al_2O_3\%$	$Fe_2O_3\%$	$CaO\%$	$Na_2O\%$	$K_2O\%$	$MgO\%$	$MnO\%$	$P_2O_5\%$	$BaO\%$	$L.O.I\%$	$SO_3\%$	Cl (ppm)	Sr (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)
مقدار	۹۹٫۳	۰٫۲۶	۰٫۳	۰٫۱	۰٫۱	۰٫۳	۰٫۱	۰٫۱	۰٫۰۲	۰٫۰۵	۶۵٫۱۴	۰٫۲۵	۳۴٫۱۶	۶۹	۲۴۱۹	۷۴	۴۳	۲	۲۹	۲



شکل ۵: مقایسه نتایج آنالیز XRF باریت معدن شاخ سفید با استاندارد باریت در صنایع دارویی پس از انجام عملیات فرآوری



شکل ۶: فلوشیت پیشنهادی برای فرآوری باریت معدن شاخ سفید به منظور استفاده در صنایع دارویی

مواد قابل حل در اسید و نمک‌های باریت نیاز به یک مرحله اسیدشویی با اسید کلریدریک است. به طور کلی می‌توان گفت که با انجام چندین مرحله عملیات ساده فرآوری شامل سنگ‌جوری، خردایش، آسیاکنی و لیچینگ بر روی باریت‌های استان آذربایجان غربی، محصولی مطابق با استانداردهای دارویی و قابل کاربرد در صنعت داروسازی، با قیمت تمام شده کمتر در مقایسه با نمونه وارداتی تولید خواهد شد.

۶- مراجع

- [۱] اسماعیلی، ک.؛ ۱۳۷۸؛ "بررسی قابلیت استفاده از کانی‌های سیلیکاته در صنایع داروسازی کشور". پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، ص ۱.
- [۲] فنینگ، دی. ای. سی؛ ترجمه: هرمزی، ا.؛ ۱۳۸۰؛ "مبانی کانی‌های صنعتی"، انتشارات تهران مرکز نشر دانشگاهی، ص ۱۰.
- [3] Carretero, M. I., and Pozo, M. (2009). "Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry Part I. Excipients and medical applications". Applied Clay Science, 46: 73–80.
- [4] Love, P. (2004). "Mineral makeover". Industrial Minerals 9: 56–57.
- [5] Carretero, M. I., Gomes, C., and Tateo, F. (2006). "Clays and human health Handbook of Clay Science". Elsevier, Amsterdam, 717–741.
- [6] Lefort, D., Deloncle, R., and Dubois, P. (2007). "Les minéraux en pharmacie". Géosciences, 5: 6–19.
- [۷] کلاین، ک.؛ هارلبوت، ک. اس.؛ ترجمه مر، ف.؛ مدبری، س.؛ ۱۳۸۹؛ "کانی‌شناسی". جلد دوم، چاپ سوم، تهران، مرکز نشر دانشگاهی، ص ۲۱۵-۳۰۰.
- [8] López Galindo, A., Viseras, C., and Cerezo, P. (2007). "Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products". Applied Clay Science, 36: 51–63.

بازگشت سرمایه آن ۲۵ ماه است، بنابراین می‌توان گفت که طرح پیشنهادی فوق از لحاظ اقتصادی توجیه‌پذیر است. در شکل ۶ فلوشیت پیشنهادی برای فرآوری باریت معدن شاخ سفید برای استفاده در صنایع دارویی آمده است [۱۷].

۵- نتیجه‌گیری

با وجود اینکه مقدار استفاده از کانی‌های صنعتی در صنایع دارویی نسبت به دیگر کاربردها حجم بسیار اندکی دارد، اما نوع پودر فرآوری شده این کانه‌ها، مطابق با استانداردهای دارویی، دارای ارزش افزوده بسیار بالایی در حدود ۵۰۰-۴۰۰ درصد است. باریت یکی از کانی‌های صنعتی است که کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف از جمله گل حفاری چاه‌های نفت، پرکننده در تهیه لاستیک، مشمع و کاغذهای مرغوب، کابل‌سازی، گرانول‌سازی، پلاستیک‌سازی، رنگ (به ویژه رنگ سفید)، سرامیک، ساخت شیشه‌های شفاف، صنایع چینی، لوازم آرایشی، جوهر سفید، ساخت لباس‌های عایق، تهیه آلیاژها، لعابکاری، لنت ترمز، چاشنی فشنگ، چراغ‌های راهنمایی با نور سبز و انواع خالص آن در تهیه دارو، مصارف شیمیایی و نیز بلغور مورد نیاز رادیولوژی پزشکی کاربرد دارد. در این تحقیق بر اساس مطالعات کانی‌شناسی انجام شده بر روی معادن باریت استان آذربایجان غربی عمده ناخالصی‌های این معادن را کلسیت، کوارتز، ترکیبات آهن‌دار و ذرات ریز چسبنده مانند رس تشکیل می‌دهند. نتایج آنالیز XRF نمونه‌های باریت معادن منطقه نشان می‌دهد که باریت این معادن درجه خلوص بالایی از سولفات باریت (بیش از ۷۵ درصد) دارند که با انجام عملیات فرآوری می‌توان این میزان را به مقادیر نزدیک به حد مجاز استانداردهای دارویی رساند. طبق مطالعات انجام شده، با انجام عملیات سنگ‌جوری و شستشو، درجه خلوص محصول به دست آمده به حد استاندارد خواهد رسید. برای کاهش میزان فلزات سنگین و همچنین

^۱ Johnson & Johnson^۲ Fizzer^۳ Huphman La rush^۴ Pharmacopoeia^۵ Barite^۶ Contrast^۷ Contrast Medium^۸ US Pharmacopoeia^۹ Mallinckrodt process^{۱۰} Dennis W.J Stone^{۱۱} Attrition mill^{۱۲} استفاده از آسیای چکشی موجب کاهش ورود ناخالصی‌های ناشی از سایش تجهیزات دستگاه آسیا در طی عملیات خردایش، به ماده مورد خردایش می‌شود.^{۱۳} Laser particle size^{۱۴} Merck^{۱۵} Haidolph^{۱۶} Stripping^{۱۷} B.S Iran^{۱۸} Net value Percent

[9] Ginai-Karamat, A. Z. (1987). "Contrast media for radiological examination in gastrointestinal tract leakage: An experimental and clinical study". Printed in the Netherlands by Van den Berg & Versluijs BV. Dordrecht, pp. 13.

[10] Lippincott, W., Wilkins, R. (2006). "the science and practice of pharmacy". 21 st edition, Philadelphia, PA. Lippincott Williams & Wilkins, 100-103.

[11] Remington, J. P., Gennaro, A. R. (2000). "the science and practice of pharmacy". 20 st edition, Baltimore, Md.: Lippincott Williams & Wilkins, 50-56.

[12] Harben, H., and Peter, W. (1998). "Industrial mineral Handbook". Third Edition.

[۱۳] نعمت‌اللهی، ح؛ ۱۳۹۴؛ "کانه آرایبی جلد او ۲". چاپ ششم با ویرایش و افزوده‌ها، موسسه انتشارات دانشگاه تهران، تهران.

[14] Stone, D. W. J. (1979). "Production of pharmaceutical barium sulphate". United States Patent, 119(4): 700.

[15] Lin, C. L., and Miller, J. D. (2002). "Cone beam X-ray micro tomography-a new facility for three-dimensional analysis of multiphase materials". *Minerals and Metallurgical Processing*, 19(2): 65-71.

[16] Sean, U. S. G. S., Sweetman, C. (2005). "Martindale The complete drug reference". 34 edition, 2.

[۱۷] بهرامی، ع؛ حسینی، س. م؛ ۱۳۸۵؛ "طرح استفاده از ذخایر باریت استان آذربایجان غربی در صنایع دارویی کشور". سازمان توسعه و نوسازی معادن و صنایع معدنی ایران، ص ۲۷۸-۲۹۰.