

# PROTOCOLLO OPERATIVO

## Settore industriale: *produzione del pigmento $TiO_2$*

### Classe o tipo di pratica o scenario critico: *gestione e manutenzione degli impianti*

**Versione 2.0**

Il presente protocollo è stato elaborato nell'ambito del progetto di ricerca (BRIC2019 ID30) «Protocolli operativi e metodologie di calcolo per l'attuazione della nuova normativa di radioprotezione, recepimento della direttiva 59/2013/Euratom, in settori industriali NORM di particolare impatto radiologico»

R. Trevisi, A. Bogi, S. Bucci, E. Caldognetto, A. De Stena, F. Leonardi, G. La Verde, L. Luzzi, C. Nuccetelli, I. Peroni, F. Picciolo, G. Pratesi, F. Trotti, R. Ugolini, G. Venoso, M. Pugliese



# Struttura del protocollo operativo

Il presente protocollo operativo si articola in:

- una descrizione generale dei passaggi previsti nella **Fase 1** e nella **Fase 2** in cui si articola il protocollo;
- una sintesi delle principali matrici di interesse per il settore in esame;
- uno schema degli scenari espositivi e delle matrici di interesse ai fini della valutazione dell'esposizione dei lavoratori e dell'individuo rappresentativo(\*);
- 2 tabelle relative alle matrici da campionare con l'indicazione dei radionuclidi da determinare e il metodo di analisi più idoneo (**Fase 1**);
- 1 tabella relativa alle matrici aggiuntive e analisi da effettuare per poter completare la valutazione della dose (**Fase 2**);
- 2 tabelle relative alle metodologie per la valutazione di dose per i lavoratori e per l'individuo rappresentativo (**Fase 2**).
- Le note alle tabelle sono riportate in coda al presente protocollo.

(\*) individuo rappresentativo: la persona che riceve una dose rappresentativa di quella degli individui maggiormente esposti nella popolazione, escluse le persone che hanno abitudini estreme o rare.

# Approccio metodologico graduale generale

## Fase 1

**Analisi del  
processo  
industriale -  
identificazione  
della pratica**

**Identificazione  
delle matrici solide  
di interesse**

**Caratterizzazione  
radiologica delle  
matrici di interesse**

**Confronto dei  
risultati con i LdE  
in termini di conc.  
di attività generali  
e/o specifici**

## Fase 2

**Identificazione  
degli effluenti  
liquidi/gassosi di  
interesse e di altre  
matrici solide**

**Caratterizzazione  
radiologica di altre  
matrici identificate  
e misure in campo**

**Selezione degli  
scenari espositivi e  
stima della dose al  
lavoratore e  
all'individuo  
rappresentativo**

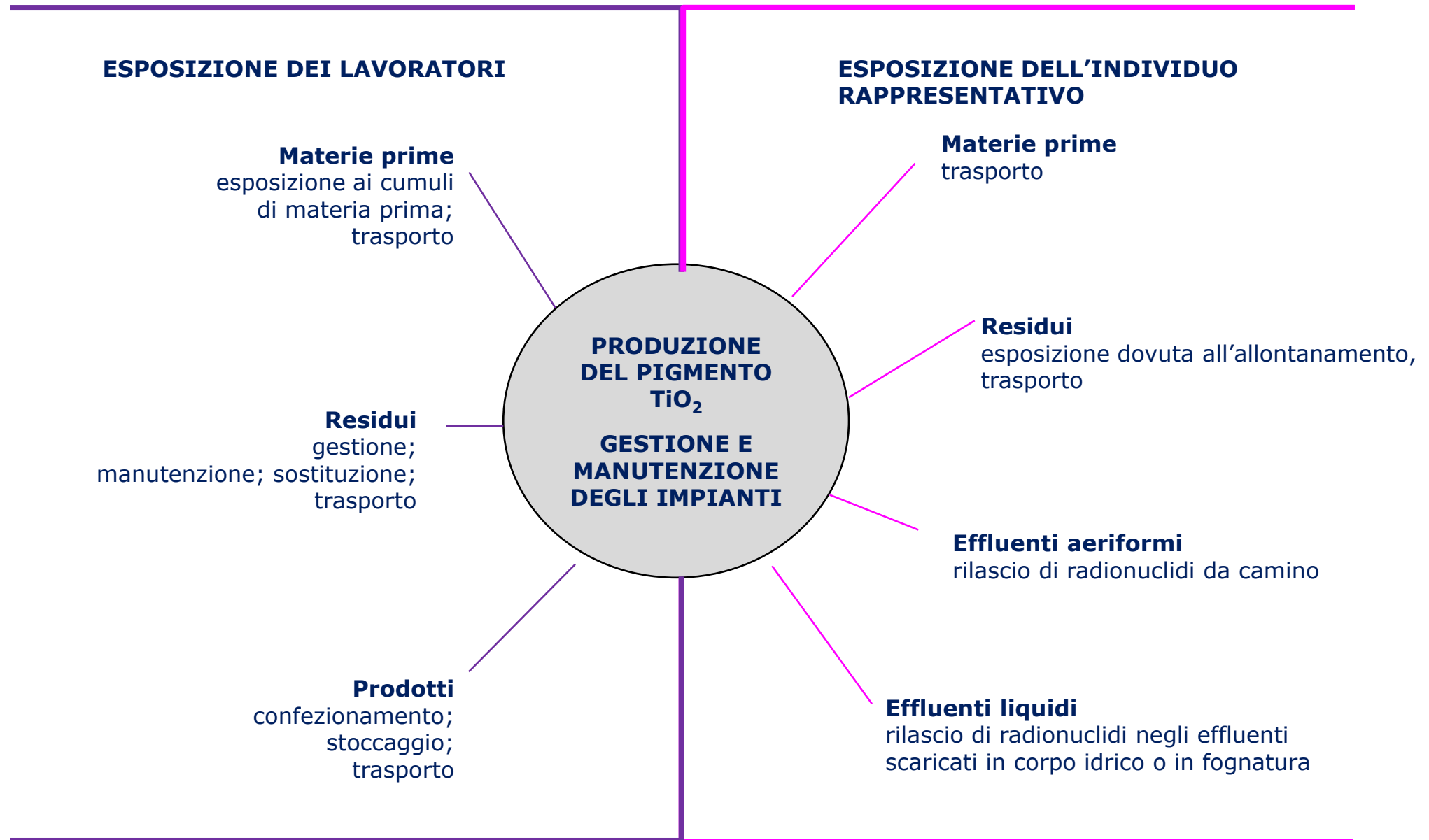
**Confronto dei  
risultati con i LdE  
in termini di dose  
efficace**

# Sintesi delle matrici presenti nel ciclo produttivo



- **Materie prime**  
materia prima titanifera di origine naturale, materia prima titanifera di origine non naturale, altri materiali contenenti radionuclidi di origine naturale
- **Residui**  
polveri di abbattimento, scarti di lavorazione, fanghi, materiale filtrante esausto, incrostazioni, parti di impianto, materiali di processo esausti, rifiuti e sottoprodotti
- **Effluenti liquidi**  
scarico in corpo idrico o in fognatura
- **Effluenti aeriformi**  
rilascio di radionuclidi da camino
- **Prodotti**  
biossido di titanio, Copperas

# Scenari espositivi e matrici di interesse nel caso di produzione del pigmento TiO<sub>2</sub>



# Fase 1



**TABELLA I: MATRICI DI INTERESSE E CARATTERIZZAZIONE RADIOLOGICA**

| Tipologia Matrice    | Matrice   | Descrizione Campione                                       | Tecnica di analisi  | Radionuclidi  |
|----------------------|---|--|---------------------|---|
| <b>Materia prima</b> | materia prima titanifera di origine naturale (1)                | ilmenite   |                     | K-40, catene U-238 e Th-232                                     |
|                      | materia prima titanifera di origine non naturale                | scoria titanifera  | spettrometria gamma | K-40, segmenti di catena U-238 e Th-232                         |
|                      | altri materiali contenenti radionuclidi di origine naturale (1) |  |                     | K-40, segmenti di catena U-238 e Th-232 o catene U-238 e Th-232 |
| <b>Residuo (4)</b>   | polveri abbattimento  | polvere di abbattimento del camino di macinazione (2)      | spettrometria gamma | K-40, segmenti di catena U-238 e Th-232                         |
|                      |   | polvere di abbattimento di camini con processo termico (3) | spettrometria gamma | K-40, segmenti di catena U-238 e Th-232                         |
|                      |   |  | spettrometria alfa  | Po-210  |
|                      | residuo   | tionite (3)  | spettrometria gamma | K-40, segmenti di catena Th-232 e U-238                         |
|                      |   |  | spettrometria alfa  | Po-210  |
|                      | sottoprodotto   | gessi rossi  |                     |   |
|                      | fanghi  | fango da depuratore interno                                | spettrometria gamma | K-40, segmenti di catena U-238 e Th-232                         |
|                      |   | fango da pozzetto di raccolta reflui                       |                     |   |

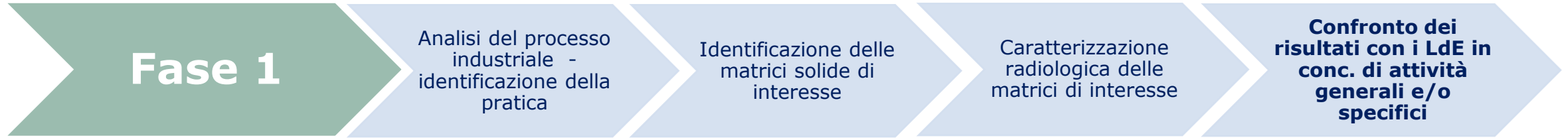
# Fase 1



**TABELLA I: MATRICI DI INTERESSE E CARATTERIZZAZIONE RADIOLOGICA (cont.)**

| Tipologia Matrice    | Matrice                     | Descrizione Campione  | Tecnica di analisi                                  | Radionuclidi                            |   |
|----------------------|-----------------------------|---|---|---|---|
| <b>Residuo (3,4)</b> | materiale filtrante esausto | filtri a carbone attivo   | spettrometria gamma                                 | K-40, segmenti di catena U-238 e Th-232 |   |
|                      |                             |   | spettrometria alfa                                  | Po-210                                  |   |
|                      |                             | altri sistemi filtranti alle emissioni (ad es. maniche filtranti) | spettrometria gamma                                 | K-40, segmenti di catena U-238 e Th-232 |   |
|                      |                             | tele filtranti Moore  | spettrometria gamma, spettrometria gamma nd in situ | K-40, segmenti di catena Th-232 e U-238 |   |
|                      |                             |   | spettrometria alfa                                  | Po-210                                  |   |
|                      |                             | altre tele filtranti (ad es. Moretti, filtri pressa, Fundabac)    | spettrometria gamma, spettrometria gamma nd in situ | K-40, segmenti di catena U-238 e Th-232 |   |
|                      | incrostazioni (5)           | residui derivanti dalla manutenzione di parti di impianto         |   | spettrometria gamma                     | K-40, segmenti di catena Th-232 e U-238 |
|                      |                             |   |   | spettrometria alfa                      | Po-210                                  |
|                      | parti di impianto (5)       | raccordi, valvola, tubi...  |   | spettrometria gamma nd in situ          | K-40, segmenti di catena Th-232 e U-238 |

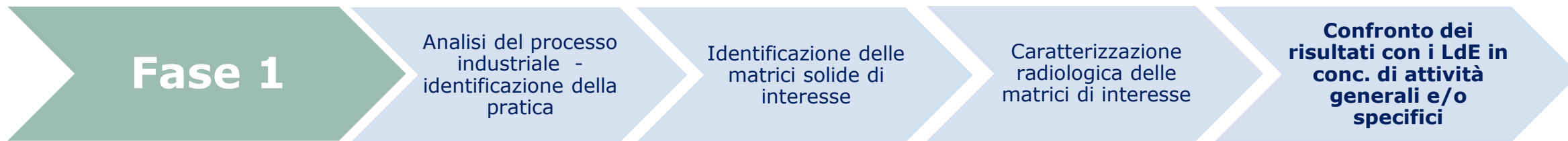
# Fase 1



**TABELLA II: VERIFICA DEI LIVELLI DI ESENZIONE E DI ALLONTANAMENTO  
(art. 22 e All. 2 D.Lgs. 101/2020 e s.m.i.)**

| Tipologia Matrice | Matrice   | Descrizione Campione                                   | Destinazione                | Livelli di esenzione e livelli di allontanamento  |
|-------------------|---|--|-----------------------------|---|
| Materia prima     | materia prima titanifera di origine naturale                | ilmenite   | -                           | Tabella II-2  |
|                   | materia prima titanifera di origine non naturale            | scoria titanifera                                      | -                           | Tabella II-2 con l'eccezione di Pb-210; Po-210 = 5 kBq/kg   |
|                   | altri materiali contenenti radionuclidi di origine naturale |  | -                           | Tabella II-2; a seconda del materiale da valutare l'eccezione di Pb-210; Po-210 = 5 kBq/kg  |
| Residuo           | polveri abbattimento  | polvere di abbattimento del camino di macinazione      | allontanamento – riutilizzo | Tabella II-2, con l'eccezione di Pb-210; Po-210 = 5 kBq/kg<br><br>Per il riutilizzo in sottofondi stradali e conferimento in discarica:<br>Allegato II, sezione II paragrafo 4 punto 4) |
|                   |   | polvere di abbattimento di camini con processo termico |                             |   |
|                   |   | polvere di abbattimento da altri camini                |                             |   |
|                   | residuo   | tionite  |                             |   |

# Fase 1



**TABELLA II: VERIFICA DEI LIVELLI DI ESENZIONE E DI ALLONTANAMENTO  
(art. 22 e All. 2 D.Lgs. 101/2020 e s.m.i.) (cont.)**

| Tipologia Matrice | Matrice                     | Descrizione Campione  | Destinazione                | Livelli di esenzione e livelli di allontanamento   |
|-------------------|-----------------------------|---|-----------------------------|--|
| <b>Residuo</b>    | sottoprodotto               | gessi rossi   | allontanamento – riutilizzo | Tabella II-2, con l’eccezione di<br>Pb-210; Po-210 = 5 kBq/kg<br><br>Per il riutilizzo in sottofondi stradali e<br>conferimento in discarica:<br>Allegato II, sezione II paragrafo 4 punto 4 |
|                   | fanghi                      | fango da depuratore interno                                       |                             |  |
|                   |                             | fango da pozzetto di raccolta reflui                              |                             |  |
|                   | materiale filtrante esausto | filtri a carbone attivo   |                             |  |
|                   |                             | altri sistemi filtranti alle emissioni (ad es. maniche filtranti) |                             |  |
|                   |                             | tele filtranti Moore  |                             |  |
|                   |                             | altre tele filtranti (ad es. Moretti, filtri pressa, Fundabac)    |                             |  |
|                   | incrostazioni               | residui derivanti dalla manutenzione di parti di impianto         |                             |  |
| parti di impianto | raccordi, valvola, tubi...  |   |                             |  |

## Fase 2

### Fase 2

Identificazione degli scenari espositivi per la stima della dose al lavoratore e all'individuo rappresentativo

Caratterizzazione radiologica di altre matrici identificate e misure in campo

Stima della dose al lavoratore e all'individuo rappresentativo

Confronto dei risultati con i LdE in termini di dose efficace

**TABELLA III: LAVORATORI – IDENTIFICAZIONE DEGLI SCENARI ESPOSITIVI, STIMA DELLA DOSE E VERIFICA ESENZIONE IN TERMINI DI DOSE EFFICACE**

| Tipologia Matrice | Matrice   | Descrizione Campione                                      | Scenari specifici                         | Vie di esposizione                               | Livello di esenzione (dose efficace) |
|-------------------|---|---|---|--|--------------------------------------|
| Materia prima     | materia prima titanifera di origine naturale                            | Ilmenite  | trasporto, cumuli di materie prime        | irraggiamento, inalazione, ingestione, radon (9) | 1 mSv/anno                           |
|                   | materia prima titanifera di origine non naturale                        | scoria titanifera   |   |  |                                      |
|                   | altri materiali contenenti radionuclidi di origine naturale             |   |   |  |                                      |
|                   | materiali di processo nuovi contenenti radionuclidi di origine naturale | zirconbeads   |   |  |                                      |
| Prodotto (6)      | pigmento biossido di titanio  |   | confezionamento, stoccaggio, trasporto    | irraggiamento, inalazione, ingestione, radon (9) |                                      |
|                   | Copperas  |   |   |  |                                      |
| Residuo           | residuo   | Tionite   | trasporto, gestione (8)                   | irraggiamento, inalazione, ingestione, radon (9) |                                      |
|                   | sottoprodotto   | gessi rossi   |   |  |                                      |
|                   | Incrostazioni (5)   | residui derivanti dalla manutenzione di parti di impianto | manutenzione (8), gestione (7), trasporto |  |                                      |

## Fase 2

Identificazione degli scenari espositivi per la stima della dose al lavoratore e all'individuo rappresentativo

## Fase 2

Caratterizzazione radiologica di altre matrici identificate e misure in campo

Stima della dose al lavoratore e all'individuo rappresentativo

Confronto dei risultati con i LdE in termini di dose efficace

**TABELLA III: LAVORATORI – IDENTIFICAZIONE DEGLI SCENARI ESPOSITIVI, STIMA DELLA DOSE E VERIFICA ESENZIONE IN TERMINI DI DOSE EFFICACE**

| Tipologia Matrice             | Matrice                     | Descrizione Campione  | Scenari specifici                                       | Vie di esposizione                               | Livello di esenzione (dose efficace) |
|-------------------------------|-----------------------------|---|---|--|--------------------------------------|
| Residuo                       | polveri abbattimento        | polvere di abbattimento del camino di macinazione (3)             | trasporto, gestione (6)                                 | irraggiamento, inalazione, ingestione, radon (8) | 1 mSv/anno                           |
|                               |                             | polvere di abbattimento di camini con processo termico (2)        |   |  |                                      |
|                               |                             | polvere di abbattimento da altri camini                           |   |  |                                      |
|                               | fanghi                      | fango da depuratore interno                                       | trasporto, gestione (6)                                 | irraggiamento, radon (8)                         |                                      |
|                               |                             | fango da pozzetto di raccolta reflui                              |   |  |                                      |
|                               | materiale filtrante esausto | filtri a carbone attivo (2)                                       | manutenzione (7), sostituzione, gestione (6), trasporto | irraggiamento, inalazione, ingestione, radon (8) |                                      |
|                               |                             | altri sistemi filtranti alle emissioni (ad es. maniche filtranti) |   |  |                                      |
|                               |                             | tele filtranti Moore (2)  |   |  |                                      |
|                               |                             | altre tele filtranti (ad es. Moretti, filtri pressa, Fundabac)    |   |  |                                      |
|                               | parti di impianto           | raccordi, valvola, tubi...  | manutenzione (7), sostituzione, gestione (6), trasporto | irraggiamento, radon (8)                         |                                      |
| materiali di processo esausti | zircon beads                | sostituzione, gestione (7), trasporto                             | irraggiamento, inalazione, ingestione, radon (8)        |  |                                      |

## Fase 2

### Fase 2

Identificazione degli scenari espositivi per la stima della dose al lavoratore e all'individuo rappresentativo

Caratterizzazione radiologica di altre matrici identificate e misure in campo

Stima della dose al lavoratore e all'individuo rappresentativo

Confronto dei risultati con i LdE in termini di dose efficace

**TABELLA IV: INDIVIDUO RAPPRESENTATIVO – IDENTIFICAZIONE DEGLI SCENARI ESPOSITIVI, STIMA DELLA DOSE E VERIFICA ESENZIONE IN TERMINI DI DOSE EFFICACE**

| Tipologia Matrice | Matrice   | Descrizione Campione                                   | Scenari specifici   | Vie di esposizione                         | Livello di esenzione (dose efficace) |
|-------------------|---|--|---|--|--------------------------------------|
| Materia Prima     | materia prima titanifera di origine naturale                | ilmenite   | trasporto   | irraggiamento, inalazione                  | 0,3 mSv/anno                         |
|                   | materia prima titanifera di origine non naturale            | scoria titanifera                                      |   |  |                                      |
|                   | altri materiali contenenti radionuclidi di origine naturale |  |   |  |                                      |
| Effluente (10)    | aeriforme   | emissioni in atmosfera dai camini                      | rilascio di radionuclidi nelle polveri emesse dai camini                          | irraggiamento, inalazione, ingestione (13) |                                      |
|                   | liquido   | scarico in corpo idrico o in fognatura                 | rilascio di radionuclidi negli effluenti scaricati in corpo idrico o in fognatura |  |                                      |
| Residuo (11,12)   | polveri abbattimento  | polvere di abbattimento del camino di macinazione      | dipendono dalla destinazione dei residui, trasporto                               | irraggiamento, inalazione, radon           |                                      |
|                   |   | polvere di abbattimento di camini con processo termico |   |  |                                      |
|                   |   | polvere di abbattimento da altri camini                |   |  |                                      |

## Fase 2

### Fase 2

Identificazione degli scenari espositivi per la stima della dose al lavoratore e all'individuo rappresentativo

Caratterizzazione radiologica di altre matrici identificate e misure in campo

Stima della dose al lavoratore e all'individuo rappresentativo

Confronto dei risultati con i LdE in termini di dose efficace

**TABELLA IV: INDIVIDUO RAPPRESENTATIVO – IDENTIFICAZIONE DEGLI SCENARI ESPOSITIVI, STIMA DELLA DOSE E VERIFICA ESENZIONE IN TERMINI DI DOSE EFFICACE –cont.**

| Tipologia Matrice             | Matrice                     | Descrizione Campione  | Scenari specifici                                   | Vie di esposizione                                      | Livello di esenzione (dose efficace) |
|-------------------------------|-----------------------------|---|---|---|--------------------------------------|
| Residuo (11,12)               | residuo                     | tionite   | dipendono dalla destinazione dei residui, trasporto | irraggiamento, inalazione, radon (9)<br>Ingestione (13) | 0,3 mSv/anno                         |
|                               | sottoprodotto               | gessi rossi   |   |   |                                      |
|                               | fanghi                      | fango da depuratore interno                                       |   |   |                                      |
|                               |                             | fango da pozzetto di raccolta reflui                              |   |   |                                      |
|                               | materiale filtrante esausto | filtri a carbone attivo   |   |   |                                      |
|                               |                             | altri sistemi filtranti alle emissioni (ad es. maniche filtranti) |   |   |                                      |
|                               |                             | tele filtranti Moore  |   |   |                                      |
|                               | incrostazioni               | altre tele filtranti (ad es. Moretti, filtri pressa, Fundabac)    |   |   |                                      |
|                               |                             | residui derivanti dalla manutenzione di parti di impianto         |   |   |                                      |
| parti di impianto             | raccordi, valvola, tubi...  |   |   |   |                                      |
| materiali di processo esausti | zircon beads                |   |   |   |                                      |

# Fase 2

## Fase 2

Identificazione degli scenari espositivi per la stima della dose al lavoratore e all'individuo rappresentativo

**Caratterizzazione radiologica di altre matrici identificate e misure in campo**

Stima della dose al lavoratore e all'individuo rappresentativo

Confronto dei risultati con i LdE in termini di dose efficace

**TABELLA V: CARATTERIZZAZIONE RADIOLOGICA DI ALTRE MATRICI DI INTERESSE E MISURE IN CAMPO**

| Tipologia Matrice | Matrice           | Descrizione Campione                                      | Tecnica di analisi                        | Radionuclidi  |
|-------------------|-------------------|---|---|---|
| Effluente         | aeriforme         | emissioni in atmosfera dai camini (14)                    | spettrometria gamma                       | K-40, radionuclidi delle catene di Th-232 e U-238                                 |
|                   |                   |   | spettrometria alfa                        | Po-210  |
|                   | liquido           | acqua di lavaggio polveri impianto<br>abbattimento fumi   | scintillazione liquida (16)<br>ICP/MS     | concentrazione di attività alfa totale e beta totale<br>concentrazione di uranio  |
|                   |                   | scarico impianto di depurazione<br>interna                | spettrometria gamma<br>spettrometria alfa | K-40, radionuclidi delle catene U-238 e Th-232<br>Po-210                          |
| Acqua (15)        | acqua sotterranea | piezometri a monte e a valle della<br>discarica           | scintillazione liquida (16)<br>ICP/MS     | concentrazione di attività alfa totale e beta totale<br>concentrazione di uranio, |
|                   |                   | pozzo in zona discarica                                   | spettrometria gamma                       | K-40, radionuclidi delle catene U-238 e Th-232,                                   |
|                   | acqua in ingresso | acqua di mare, acqua industriale,<br>acqua potabile, ecc. | spettrometria alfa                        | Po-210  |

## Fase 2

### Fase 2

Identificazione degli scenari espositivi per la stima della dose al lavoratore e all'individuo rappresentativo

**Caratterizzazione radiologica di altre matrici identificate e misure in campo**

Stima della dose al lavoratore e all'individuo rappresentativo

Confronto dei risultati con i LdE in termini di dose efficace

**TABELLA V: CARATTERIZZAZIONE RADIOLOGICA DI ALTRE MATRICI DI INTERESSE E MISURE IN CAMPO**

| Tipologia Matrice    | Matrice   | Descrizione Campione       | Tecnica di analisi  | Radionuclidi                            |
|----------------------|---|----------------------------|---------------------|---|
| <b>Materia prima</b> | materiali di processo nuovi contenenti radionuclidi di origine naturale | zircon beads               | rateo di dose       |   |
| <b>Residuo</b>       | parti di impianto   | raccordi, valvola, tubi... | rateo di dose       |   |
|                      | materiali di processo esausti   | zircon beads               | rateo di dose       |   |
| <b>Prodotto</b>      | pigmento di biossido di titanio   |                            | spettrometria gamma | K-40, segmenti di catena U-238 e Th-232 |
|                      |   |                            | spettrometria alfa  | Po-210                                  |
|                      | copperas (solfato di ferro)   |                            | spettrometria gamma | K-40, segmenti di catena U-238 e Th-232 |

# NOTE ALLE TABELLE

1. Equilibrio radioattivo nelle catene dell'U-238 e del Th-232 è ipotizzabile a priori per le materie prime di origine naturale.
2. In assenza di processo termico ad alta temperatura, la concentrazione di attività nelle polveri di abbattimento derivanti da processi di macinazione si può assumere pari a quella dei materiali macinati.
3. Nei processi termici ad alta temperatura può avvenire la volatilizzazione del Po-210 e del Pb-210, pertanto può essere richiesta la spettrometria alfa per le matrici coinvolte in tali processi per la completa caratterizzazione radiologica.
4. L'esercente può non effettuare la misura della concentrazione di attività del Po-210 attraverso spettrometria alfa su tutte le "Matrici" di una medesima "Tipologia Matrice": in tal caso la scelta va motivata e la valutazione sul Po-210 può essere effettuata basandosi sulle concentrazioni rilevate di Pb-210 e sui processi coinvolti che hanno originato il residuo.
5. La concentrazione di attività dei radionuclidi va riferita alla massa delle incrostazioni stesse.
6. Nella valutazione della dose efficace per i lavoratori vanno considerate anche le lavorazioni sui prodotti come finitura, confezionamento, stoccaggio, trasporto ossia tutte quelle lavorazioni che comportano esposizione per i lavoratori prima della commercializzazione dei prodotti
7. La gestione dei residui comprende le operazioni di raccolta, carico e scarico...
8. La manutenzione comprende le operazioni di pulizia, montaggio, smontaggio, ecc.
9. Per l'esposizione al radon, si rimanda al protocollo dedicato
10. La valutazione della dose efficace all'individuo rappresentativo dovuta all'effluente aeriforme può essere calcolata con modelli semplificati (pubblicazione ISPRA "Valutazione da impatti radiologici da NORM, RP 135), oppure con modelli più sofisticati.
11. Nella valutazione della dose efficace all'individuo rappresentativo derivante dall'esposizione ai residui, va considerata la destinazione specifica di ciascun residuo.

## NOTE ALLE TABELLE

12. Tra tutti i residui, vanno considerati nelle stime di dose efficace all'individuo rappresentativo solo quelli con concentrazione di attività superiore al livello di esenzione/livello di allontanamento in termini di concentrazione di attività.
13. Si fa riferimento all'ingestione attraverso la catena alimentare
14. Per l'effluente aeriforme si può dedurre la concentrazione di attività dei radionuclidi con opportune assunzioni dalle concentrazioni di attività misurate nelle polveri di abbattimento dei camini.
15. La misura della concentrazione di attività nell'acqua in ingresso all'impianto è richiesta qualora l'attività misurata nell'effluente liquido sia superiore alla MAR.
16. Nella caratterizzazione delle acque in ingresso e degli effluenti liquidi, se la concentrazione di attività alfa totale è  $< 0,1$  Bq/L e beta totale è  $< 0,5$  Bq/L [rif. D.lgs. 28/2016], non sono necessarie ulteriori analisi.