



## **papersave swiss Massenentsäuerungsanlage - Erkenntnisse und Erfahrungen aus 4 Jahren Betrieb**

*Hanspeter Andres, Markus Reist, Pascal Beer,  
Marcel Wälchli, Beat Vogelsanger*

NITROCHEMIE Wimmis AG  
CH-3752 Wimmis  
Tel. +41 (0)33 228 10 00  
Fax +41 (0)33 228 13 30  
[papersave.swiss@nitrochemie.com](mailto:papersave.swiss@nitrochemie.com)

### **Zusammenfassung**

Massenentsäuerung ist die einzige Möglichkeit zum Erhalt grösserer Bestände von schriftlichem Kulturgut im Original. In den 4 Jahren Betrieb der 'papersave swiss' Entsäuerungsanlage in Wimmis konnten so bereits 350 t Bücher und Archivalien entsäuert und damit den zukünftigen Generationen erhalten werden. Die dabei durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die 'papersave swiss' Behandlung sehr reproduzierbar verläuft – die Dokumente werden vollständig, homogen und in allen drei Dimensionen entsäuert. Durch die Behandlung wird die Lebensdauer der Dokumente um mindestens den Faktor 4 verlängert. Der Informationsgehalt wurde praktisch zu 100 % im Original erhalten, bei über 95 % des Behandlungsgutes wurden keine sichtbaren Veränderungen festgestellt. Als zusätzliche bestandserhaltende Massnahme zeigen angelaufene mikrobiologische Untersuchungen eine sterilisierende Wirkung des 'papersave swiss' Prozesses.

### **Abstract**

Mass deacidification is the only possibility to preserve large stocks of written cultural heritage in the original form. In the last 4 years of service 350 tons of books and archival material were deacidified in the papersave swiss plant in Wimmis; thus conserved for future generations. Thorough initial experiments showed that the papersave swiss treatment can be operated reproducibly – all documents are deacidified homogeneously in all three dimensions of space. The lifetime of the documents is increased by at least a factor of 4 through the treatment. Almost a 100 % of the information has been conserved in the



original form, over 95 % of the treated materials did not show any signs of visible damage. Recent studies revealed a sterilising effect of the process.

## **1 Einleitung**

Bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts war Papier ein handgefertigtes Qualitätsprodukt. Mit dem Beginn der industriellen Papierherstellung (etwa um 1850/60) nahm die Qualität von Papier jedoch massiv ab. Dies einerseits wegen des Ersatzes hochwertiger Faserstoffe durch Holzschliff als Rohstoff, andererseits wegen dem Einbringen von Säuren durch die damals erfundene Harz-/Alaun-Leimung. Diese Säuren, zusammen mit den Luftschadstoffen, bewirken einen katalytischen Abbau und eine Oxidation der Zellulose im Papier. Da die Zellulose für die mechanische Festigkeit des Papiers verantwortlich ist, verursachen diese Reaktionen einen fortschreitenden Papierzerfall, welcher mit zunehmender Zeit zur Unbrauchbarkeit des Papiers führt. In Westeuropa ist die Papierproduktion seit ca. 20 Jahren umgestellt auf säurefreies und damit deutlich alterungsresistenteres Papier. Im Schweizerischen Bundesarchiv (BAR) und der Landesbibliothek (SLB) lagern je ca. 3'000 t, in den andern öffentlichen bzw. privaten Schweizer Bibliotheken und Archiven weitere ca. 10'000 t an säurehaltigen Dokumenten. BAR und SLB verfolgen die Konservierungsstrategie, ihre Dokumente für die Nachwelt im Original benutzbar zu erhalten. Die Massenentsäuerung ist eine präventive Massnahme, um Originalbestände in ihrer Gesamtheit zu erhalten. Konvertierungsverfahren wie die Mikroverfilmung oder die Digitalisierung erlauben nur die Erhaltung der Information. Aufgrund ihrer ungleich höheren Kosten werden sie für ausgewählte Dokumente, viel benutzte oder besonders wertvolle Bestände eingesetzt, sowie für Zeitungsbestände, wo es für eine Massenentsäuerung schon zu spät ist.

Die verschiedenen Verfahren zur Massenentsäuerung basieren auf der Behandlung mit (a) wässrigen Lösungen von Erdalkalikarbonaten, (b) nicht-wässrigen Lösungen von Erdalkalialkoholaten in Freon, Perfluoralkanen oder Siloxanen, (c) ultrafeinen Partikeln von Erdalkalikarbonaten und -Oxiden, entweder als Aerosol oder als Suspension in Perfluoralkanen. Möglichkeiten und Grenzen dieser Verfahren sind in der Literatur beschrieben (Porck96, Blüher01).

In 1990 wurde ein gemeinsames Projekt von SLB und BAR mit dem Ziel der Evaluation einer Schweizerischen Massenentsäuerungsanlage gestartet. In dieser Evaluation erwies sich das 'papersave' Verfahren als am Besten geeig-

net, dies aufgrund der überzeugenden Entsäuerungsresultate, der Möglichkeit zur Entsäuerung von gebundenen Büchern und losem Archivmaterial in Kartonboxen, sowie der Umweltfreundlichkeit des Verfahrens. Das Parlament sprach 1998 den Objektkredit zum Bau einer Papierentsäuerungs-Anlage und den Rahmenkredit für die Entsäuerung von Archivmaterial und Bücher in den ersten fünf Betriebsjahren der Anlage. Dies ermöglichte dem BAR und der SLB, die Anlage von Beginn weg zu rund zwei Drittel auszulasten. Die Fa. NITROCHEMIE ihrerseits konnte das unternehmerische Risiko abschätzen. Damit war der Weg frei für eine vorbildliche Kooperation zwischen Privatwirtschaft und Staat zu beiderseitigem Nutzen. Im 2000 wurde die Papierentsäuerungs-Anlage in Wimmis in Betrieb genommen (Blüher01, NIKE99). Die Anlage ist Eigentum des Bundes, wird aber durch die Fa. NITROCHEMIE betrieben, welche über eine grosse Erfahrung im Gebiet der Zellulosechemie und –analytik verfügt und seit 1990 im Projekt involviert ist. In einem Betreibervertrag ist der Betrieb der Anlage für die ersten zehn Jahre geregelt.

## **2 Die papersave swiss Massenentsäuerungsanlage**

### **2.1 Die Anlage**

Die Schweizerische Entsäuerungsanlage basiert auf der dritten Generation des von der Fa. Battelle entwickelten 'papersave' Prozesses – dieser verbesserte Prozess, 'papersave swiss' genannt, unterscheidet sich von seinen in Deutschland betriebenen Vorgängern durch eine flexiblere und besser kontrollierte Prozessführung sowie durch eine aktive Rekonditionierungs-Anlage. Mit den zwei Behandlungskammern wird eine jährlich Behandlungskapazität von 120 t erreicht, wovon je 40 t für SLB und BAR reserviert sind und die verbleibenden 40 t für andere Kunden zur Verfügung stehen. Diese Anlage ist zurzeit die grösste und modernste der Welt. Für die Entsäuerung der behandlungsbedürftigen Bestände unserer beiden Hauptkunden wird einen Zeitbedarf von etwa 25 Jahren angenommen.

### **2.2 Der Prozess**

Die zu behandelnden Bücher, Dokumente und Archivboxen werden in Behandlungskörben abgefüllt und in Chargen von 500 – 1'200 kg in die Behandlungskammer gegeben (Abbildungen 1 und 2). Hier wird das Behandlungsgut vorgetrocknet, d.h. der normale Feuchtigkeitsgehalt von 5 – 8% wird durch

mildes Erwärmen im Vakuum auf  $< 1\%$  reduziert. Darauf folgt die eigentliche Entsäuerung, wobei die Behandlungskammer vollständig mit der Entsäuerungslösung geflutet wird, welche das Papier durchtränkt. Nach Ablassen der Lösung wird das noch im Material vorhandene Lösungsmittel durch Vakuumtrocknung entfernt, wobei das verdampfte Lösungsmittel kondensiert und recycelt wird. Diese drei Prozessschritte dauern ca. 3-4 Tage.

Während der nun folgenden Rekonditionierungsphase wird während 3 bis 4 Wochen Luft von definierter Temperatur, Feuchte und Menge durch das Behandlungsgut geblasen. Das Papier erhält dabei seine zuvor abgegebene Feuchtigkeit zurück und chemische Reaktionen laufen ab. Das entsäuerte Material wird anschliessend den Kunden zurückgeliefert.

Um auf die materialspezifischen Besonderheiten Rücksicht nehmen zu können, wurden unterschiedliche Behandlungsprogramme für Bibliotheksmaterialien (primär gedruckte und gebundene Bücher) und Archivmaterialien (primär Einzeldokumente in Archivboxen) entwickelt. So wurden im Programm für Archivmaterialien die Wirkstoff-Konzentration um einen Drittel reduziert und Behandlungszeiten angepasst.



Abbildung 1: Beladen der Behandlungskammer.

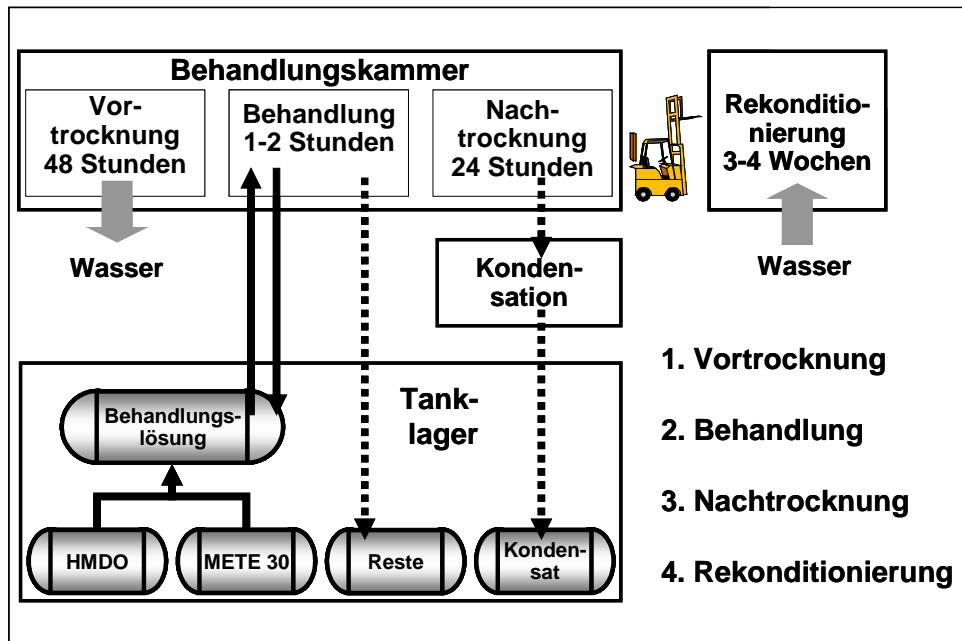


Abbildung 2: Flussdiagramm des 'papersave swiss' Entsäuerungsprozesses.

### 2.3 Die Chemie

Die Hauptschwierigkeit bei der Entwicklung eines Massenentsäuerungsverfahrens liegt darin, ein umweltschonendes, unpolares Lösungsmittel für Erdalkalialkoholate zu finden. Das 'papersave' Verfahren basiert auf der Erfindung der Fa. Battelle, wonach sich ein Komplex von Magnesium- und Titanalkoholat (METE) in Hexamethyldisiloxan (HMDO) löst. Während der Behandlung neutralisiert das Magnesiumalkoholat sofort die im Papier vorhandenen freien Säuren. Während der Rekonditionierung wird das überschüssige Magnesiumalkoholat durch Feuchtigkeit und Kohlendioxid zu einem alkalischen Puffer umgewandelt, welcher das Papier vor zukünftigen Säureangriffen schützt. Das ebenfalls im Papier eingebrachte Titanalkoholat reagiert mit Feuchtigkeit zu Titanhydroxid, welches in das inerte Titandioxid und Wasser zerfällt. Damit trägt das Titanalkoholat nichts zur Entsäuerung bei, muss aber in der Behandlungslösung vorhanden sein, weil Magnesiumalkoholat alleine in HMDO unlöslich ist. Titandioxid wird seit bald hundert Jahren zur Steigerung des Weissgehaltes von Papieren eingesetzt.

### **3 Resultate / Erkenntnisse zur Behandlungswirkung**

#### **3.1 Abklärungen vor und während der Inbetriebnahme**

##### *3.1.1 Erarbeitung von zerstörungsfreien Analysenverfahren*

Da die zerstörende Prüfung an Originalmaterialien nicht möglich ist, mussten vorgängig zur Inbetriebnahme geeignete zerstörungsfreie Analysenverfahren entwickelt und validiert werden.

Die meisten Nebenwirkungen der Behandlungen können durch optisch-haptische Untersuchungen der Dokumente nachgewiesen werden. Zur quantitativen Bestimmung von Farbveränderungen wurde eine spektrometrische Methode eingeführt.

Durch eine einfache und günstige Messung des Oberflächen-pH-Wertes kann festgestellt werden, ob ein Papier vollständig entsäuert ( $\text{pH} \geq 7.0$ ) ist oder nicht. Dies jedoch mit der Einschränkung, dass der Oberflächen-pH-Wert um 1 – 1.5 pH-Einheiten tiefer liegen kann als der 'effektive', im wässrigen Extrakt bestimmte pH-Wert des Papiers.

Zur quantitativen Bestimmung des Behandlungserfolges (Stärke und Homogenität der Entsäuerung) wurde ein deutlich aufwändigeres, auf Röntgenfluoreszenz-(XRF)-Spektroskopie basierendes Verfahren entwickelt. Ein käufliches XRF-Spektrometer wurde dazu mit einer grossen Vakuumkammer versehen. In dieser ist ein in zwei Achsen beweglicher Probenhalter angebracht, welches es ermöglicht, jede beliebige Stelle eines Buches oder Dokumentes über dem XRF Detektor zu positionieren und damit zu analysieren. In der Routineanalytik wird die Mg- und/oder Ti-Aufnahme an 7 verschiedenen Positionen bestimmt.

##### *3.1.2 Nachweis der Einhaltung der Qualitätsstandards*

Im Rahmen der Abnahme der Anlage im Frühjahr 2000 wurden die ersten 6 Behandlungschargen eingehend analysiert. Dabei wurden in allen Chargen sämtliche Qualitätsanforderungen eingehalten (bez. Vollständigkeit, Stärke und Homogenität der Behandlung, Farbveränderungen und Nebenwirkungen). In allen Kriterien zeigten sich zwischen den 6 Chargen keine statistisch signifikanten Unterschiede (gem. Varianzanalyse).

### *3.1.3 Abklärung bezüglich Prozessfähigkeit der Anlage*

An diesen 6 Chargen wurde zudem die Prozessfähigkeit der Anlage überprüft, d.h. die Fähigkeit des Prozesses, die Qualitätsanforderungen bezüglich Stärke der Behandlung von Testbüchern einzuhalten (Anforderung: Alkaliaufnahme zwischen 0.5 und 2.0%  $\text{MgCO}_3$ ). Dabei wurden Werte der Prozessfähigkeitsindizes  $c_p$  bzw.  $c_{pk}$  von über 2.0 erhalten – dies bedeutet, dass der Prozess sehr robust ist und bereits in diesen 6 Chargen sehr effektiv gefahren wurde. Von industriellen Prozessen werden heute  $c_p$ - bzw.  $c_{pk}$ -Werte von über 1.0 ('Six-Sigma') oder von über 1.33 ('Eight-Sigma') gefordert (Kromidas99, Schott96). Bei einem  $c_p$ - bzw.  $c_{pk}$ -Wert von 1.0 liegt die 'Ausschussquote' (hier der Anteil an zu schwach oder zu stark behandelten Dokumenten) gemäss Statistik bei 0.27%, im Falle von  $c_p$  bzw.  $c_{pk} = 1.33$  bei 0.006%.

Anmerkung: Dies zeigt eindrücklich die Fähigkeit des 'papersave swiss' Prozesses zur gleichmässigen und reproduzierbaren Entsäuerung eines bestimmten Papiertyps. Bei der Entsäuerung von Originalgut kommt hier noch der viel grössere Einfluss des Materials (Papiertyp) hinzu – d.h. die Bandbreite der Behandlungstärke von Originalmaterial wird nicht durch die Fähigkeit des Prozesses, sondern durch die Unterschiede im Behandlungsgut bestimmt.

## **3.2 Weitergehende Abklärungen zum Behandlungserfolg**

### *3.2.1 Einheitlichkeit der Behandlung*

Hierzu wurde der Einfluss der Position des Buches im Gestell bzw. in der Behandlungskammer auf die Behandlungstärke abgeklärt. Dabei zeigte sich kein signifikanter Einfluss – die Alkaliaufnahme der 10 über die ganze Kammer verteilten Testbücher (d.h. in der Mitte, am Rand, oben und unten im Gestell, direkt bei der Kammertür, usw.) lag im schmalen Band zwischen 1.46 und 1.55%  $\text{MgCO}_3$ , d.h. innerhalb  $\pm 3\%$  relativ um den Mittelwert.

### *3.2.2 Homogenität der Behandlung über Papierblatt*

Ausführliche Analysen der Magnesium- und Titaneinlagerung im Papier (z.B. Analyse von 66 Positionen pro A4-Blatt) zeigten, dass alle untersuchten Papiere über die gesamte Papierfläche vollständig und recht homogen behandelt sind. Abbildung 3 zeigt die Homogenität der Behandlung über eine typische Buchseite. Bei Archivmaterialien resultiert eine noch bessere Homogenität.

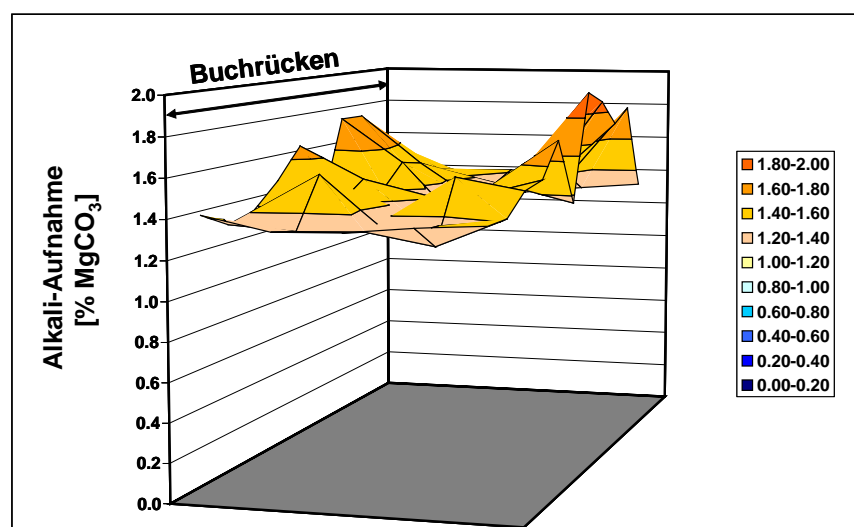


Abbildung 3: Homogenität der Behandlung über eine Buchseite. Die Alkaliaufnahme liegt zwischen 1.30 und 1.85% MgCO<sub>3</sub> – die Behandlung ist vollständig und recht homogen (bei anderen Massenentsäuerungsverfahren treten zwischen Buchmitte und Nähe Buchrücken Gradienten bis zu Faktor 10 auf).

### 3.2.3 Nachweis der 'dreidimensionalen' Entsäuerung

Weiter war nachzuweisen, dass die 'papersave swiss' Behandlung dreidimensional wirkt; d.h. dass die Papiere nicht nur auf ihrer Oberfläche, sondern über die gesamte Papiermatrix entsäuert werden. Dies war von Interesse, weil bei bestimmten Entsäuerungsverfahren die Hauptmenge der Wirkchemikalie an der Oberfläche der Papierblätter abgelagert wird und damit den Blattinnenbereich nicht vollständig zu entsäuern vermag.

Für den 'papersave swiss' Prozess konnte die dreidimensionale Entsäuerungswirkung jedoch durch drei verschiedenen Verfahren nachgewiesen werden:

1. Mit direkter REM-EDXRF (Rasterelektronenmikroskopie kombiniert mit Spektroskopie) wurden die Komponenten der Wirksubstanz (Mg und Ti) über die gesamte Rissfläche eines behandelten Papiers in etwa gleicher Konzentration gefunden.
2. XRF-Messungen in gespaltenen Schichten eines behandelten Papiers ergaben im Blattinneren sogar geringfügig höhere Mg- und Ti-Gehalte als an der Blattoberfläche (Abbildung 4).

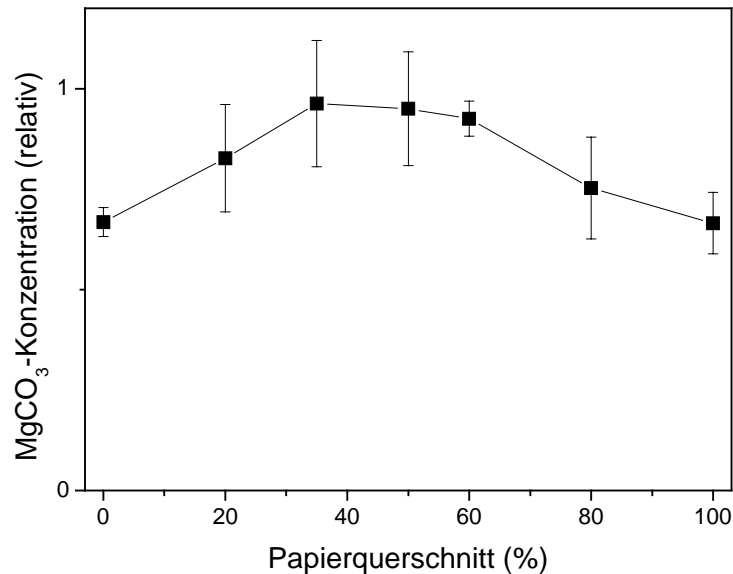


Abbildung 4: Verlauf der relativen Behandlungsstärke (in % MgCO<sub>3</sub>) über den Querschnitt eines behandelten Papiers von verso nach recto. Der Einfluss der inhomogenen Verteilung der Füllstoffe auf den Messwert wurde korrigiert.

3. Papierblätter, welche in versiegelten Briefumschlägen behandelt wurden, zeigten eine gleich starke MgCO<sub>3</sub>-Aufnahme wie offen behandelte Blätter – dies obwohl die Behandlungslösung bei dieser Anordnung zuerst die Papierschicht der Briefumschläge durchwandern muss. Dies beweist, dass die Behandlungslösung das Papier vollständig durchtränkt und damit auch die Wirkchemikalie an jeder Stelle im Papier ablagert.

#### 3.2.4 Verbesserung des Alterungsverhaltens

Die wohl wichtigste Frage ist, wie lange sich der Papierzerfall durch eine Massenentsäuerung herauszögern lässt. Zu diesem Punkt wurden verschiedene Abklärungen gemacht:

1. In einer früheren Arbeit von Liers und Vogelsanger (Liers97, Liers99) wurde der chemische Aspekt der Papieralterung untersucht. Dazu wurden die durch Behandlung und Alterung verursachten Veränderungen im Polymerisationsgrad der Zellulose eines sauren Holzschliffpapiers mittels Derivatisierung / Ausschlusschromatographie analysiert. Es zeigte sich einerseits, dass der Polymerisationsgrad der Zellulose durch die 'papersave' Behandlung nicht signifikant verändert wird. Andererseits wurde im unbehandelten Papier bereits in 40 Tagen beschleunigter Alterung (bei 80°C / 65% r.F. gemäss ISO 5630-3) der Zellulose-Polymerisationsgrad um 40% abgebaut, während im

entsäuerten Papier selbst nach 250 Tagen beschleunigter Alterung der Polymerisationsgrad nur um 20% abnahm.

2. In der gleichen Arbeit wurde auch der Einfluss der Alterung auf die mechanischen Eigenschaften des Papiers untersucht: Unter den Bedingungen der künstlichen Alterung nahm die Bruchkraft nach Falzung im entsäuerten Papier viermal langsamer ab als diejenige des unbehandelten Papiers. Bei Betrachtung der normalen Bruchkraft war die Differenz noch grösser.
3. Liers dehnte seine Arbeit auch auf andere Papiere aus und untersuchte zudem den Einfluss der Behandlungsstärke auf das Alterungsverhalten (Liers01). Dabei wurde bestätigt, dass sich die mechanischen Eigenschaften im entsäuerten Papier ca. um den Faktor vier langsamer verschlechterten als im unbehandelten Papier. Weiter wurde festgestellt, dass bei mechanisch noch intakten Papieren die Behandlungsstärke (im Bereich 0.6 – 4.4%  $\text{MgCO}_3$ ) praktisch keinen Einfluss auf das Alterungsverhalten ausübt, während mechanisch stark geschädigte Papiere nach einer mildereren Behandlung (0.6%  $\text{MgCO}_3$ ) deutlich langsamer altern als nach einer starken Behandlung (1.7 bzw. 3.4%  $\text{MgCO}_3$ ).
4. Diese Resultate wurden durch eigene Messungen bestätigt. So wurden zwei verschiedene Papiere (saurer Holzschliff- und Sulfatzellulose-Papier) in der 'papersave swiss' Anlage nach zwei verschiedenen Behandlungsprogrammen entsäuert (Standardprogramm für Bibliotheks- und Archivmaterial). Die Papiere wurden an der EMPA St. Gallen während 24 und 48 Tagen bei 80°C / 65% r.F. gealtert und anschliessend jeweils längs und quer zur Produktionsrichtung der Papiere vier verschiedene mechanische Prüfungen durchgeführt, nämlich: Zugfestigkeit (EN-ISO 1924/2), Zugfestigkeit nach zweifacher Bansa-Hofer Falzung, Durchreisswiderstand nach Elmendorf (EN 21974) und Doppelfalzzahl nach Schopper (ISO 5626), mit den folgenden Resultaten:

Die Entsäuerungsbehandlung veränderte die mechanischen Eigenschaften der Papiere nicht signifikant (d.h. weder Verbesserung noch Verschlechterung der Papierfestigkeit). Die behandelten Papiere zeigten in allen Testverfahren bei künstlicher Alterung eine massiv (um Faktor 2.5 bis 7.5) langsamere Abnahme der mechanischen Festigkeit als die entsprechenden unbehandelten Papiere, siehe Abbildung 5.

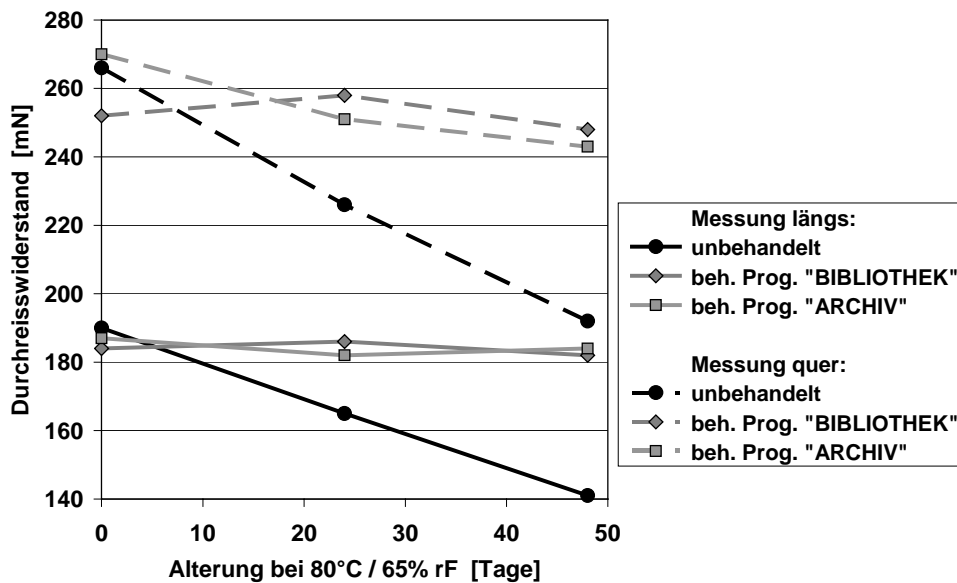


Abbildung 5. Verlauf des Durchreisswiderstandes nach Elmendorf von unbehandeltem und nach 2 verschiedenen Verfahren entsäuertem Holzschliff-Papier, gemessen längs und quer zur Produktionsrichtung, nach 0, 24 und 48 Tagen Alterung bei 80°C / 65% r.F.

Aufgrund der vorliegenden Resultate kann also geschlossen werden, dass die 'papersave swiss' Behandlung die Lebensdauer der Papiere mindestens um den Faktor 4 verlängert. Dies bedeutet, dass z.B. ein Buch oder eine Archivalie, welche ohne Behandlung nach 50 Jahren aufgrund unzureichender Festigkeit unbrauchbar würde, dank der Entsäuerung noch über 200 Jahre verwendbar bleibt.

## 4 Erfahrungen aus 4 Jahren Betrieb 'papersave swiss'

### 4.1 Leistungsausweis (behandelte Mengen)

Im Zeitraum März 2000 bis März 2004 wurden in der 'papersave swiss' Anlage über 500 Behandlungschargen Dokumente und Bücher mit einem durchschnittlichen Behandlungsgewicht von 700 Kilogramm behandelt. Das behandelte Gut setzte sich etwa wie folgt zusammen:

Archivmaterial                      ca. 180 t = ca. 16'500'000 Unterlagen

Bei Einheiten, die mit Büroklammern, Bostitch oder Ähnlichem geheftet sind, wird jede Seite als Einzelunterlage gezählt. Geheftete Bücher und Broschüren werden als eine Unterlage gezählt.

Bibliotheksmaterial      ca. 170 t = ca. 5'100 Laufmeter Bücher

Dies ergibt eine Gesamtmenge von 350 t entsäuertem Material. Neben den Hauptkunden wurden für öffentliche und private Bibliotheken, Firmen- und Kirchenarchive aus der Schweiz und Liechtenstein grössere Bestände entsäuert und 'papersave swiss' konnte den Kundenkreis erheblich erweitern.

Während der ganzen Zeit arbeitete die Anlage störungsfrei, zuverlässig und äusserst stabil, dank integrierter Wartung und Instandhaltung durch die Fa. NITROCHEMIE.

## **4.2      Resultate der physikalisch-chemischen Qualitätskontrolle**

In diesen 4 Jahren wurden im Rahmen der regulären Qualitätskontrolle 4000 Items (Bücher und Archivalien) analysiert. In der ersten Phase des Betriebs wurden pro Charge 10 Testbücher und 10 Originalbücher (bei Bibliotheksmaterial) bzw. 10 Referenzunterlagen (bei Archivmaterial) analysiert. Im Verlauf des ersten Betriebsjahres wurde der Prüfumfang reduziert auf 3 Testbücher und 5 Originalbücher beziehungsweise 5 Referenzunterlagen. Referenzbücher bzw. -Archivalien entsprachen bezüglich Alter und Papiertyp dem jeweiligen Originalmaterial, erlaubten aber neben der zerstörungsfreien auch eine zerstörende Prüfung. Im Folgenden wird diese Kombination von Original- und äquivalentem Testmaterial vereinfachend unter 'Originalmaterial' aufgeführt.

Insgesamt wurden 64'000 Einzelanalysen durchgeführt und 8'200 Resultate ausgewiesen. Eine Auswertung dieses immensen Datensatzes ergab Folgendes:

### *4.2.1    Vollständigkeit der Behandlung (Testbücher)*

Das geprüfte Testmaterial war zu 100.0% vollständig entsäuert – alle 1'603 untersuchten Testbücher wiesen Oberflächen-pH-Werte von  $\geq 8.0$ , d.h. im klar alkalischen Bereich, auf.

#### 4.2.2 Vollständigkeit der Behandlung (Originalmaterial)

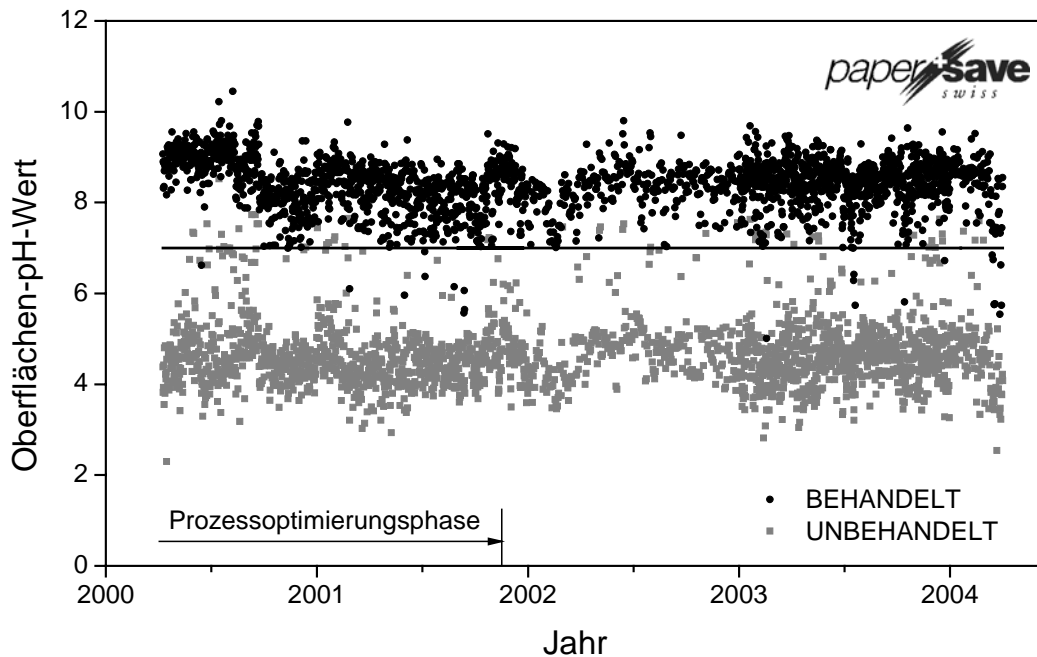


Abbildung 6: Zeitlicher Verlauf des Oberflächen-pH-Wertes vor (graue Rechtecke) und nach der Entsäuerung (schwarze Kreise) vom Originalmaterial. Der Oberflächen-pH-Wert des entsäuerten Materials weist prozessbedingt höhere Schwankungen in der Einführungsphase auf.

Daneben waren auch 99.9% des Originalmaterials nachweislich vollständig entsäuert (Anforderung:  $\geq 98\%$ ). Bei 2'340 der geprüften 2'363 Originalbücher oder Archivalien erfolgte dieser Nachweis über das Vorliegen eines Oberflächen-pH-Wertes (Abbildung 6) im alkalischen Bereich ( $> 7.0$ ). Die verbleibenden 23 Dokumente zeigten einen Oberflächen-pH zwischen 5.0 und 7.0. Aufgrund der bereits erwähnten Unzulänglichkeit dieser Analysenmethode war davon auszugehen, dass ein Grossteil dieser 23 Dokumente trotzdem vollständig entsäuert war. Tatsächlich konnte bei 20 dieser 23 Dokumente mit anderen Verfahren (Extrakt-pH-Wert, nasschemisch bestimmter Alkaligehalt, XRF, usw.) eine vollständige Entsäuerung nachgewiesen werden. Lediglich bei 3 Originaldokumenten (0.1% der überprüften Menge Originalmaterial) gelang dieser Nachweis nicht.

#### 4.2.3 Stärke der Behandlung (Testbücher)

Die XRF-Analyse der Testbücher (Abbildung 7) zeigt, dass der Prozess sehr stabil und robust ist: Die Qualitätsanforderungen ( $\geq 95\%$  der Testpapiere zwischen 0.5 und 2.0%  $\text{MgCO}_3$ -Aufnahme) wurden problemlos erfüllt – tatsächlich lagen alle der 1'603 geprüften Testbücher in diesem Bereich.

Die Behandlungsprogramme mit höherer Wirkstoffkonzentration ergaben eine durchschnittliche  $\text{MgCO}_3$ -Aufnahme von 1.22%, die Programme mit der tieferen Konzentration eine solche von 0.82%. Diese Differenz in der  $\text{MgCO}_3$ -Aufnahme widerspiegelt genau die durchschnittliche Differenz der METE-Konzentration in den zwei Behandlungslösungen (Faktor 0.67).

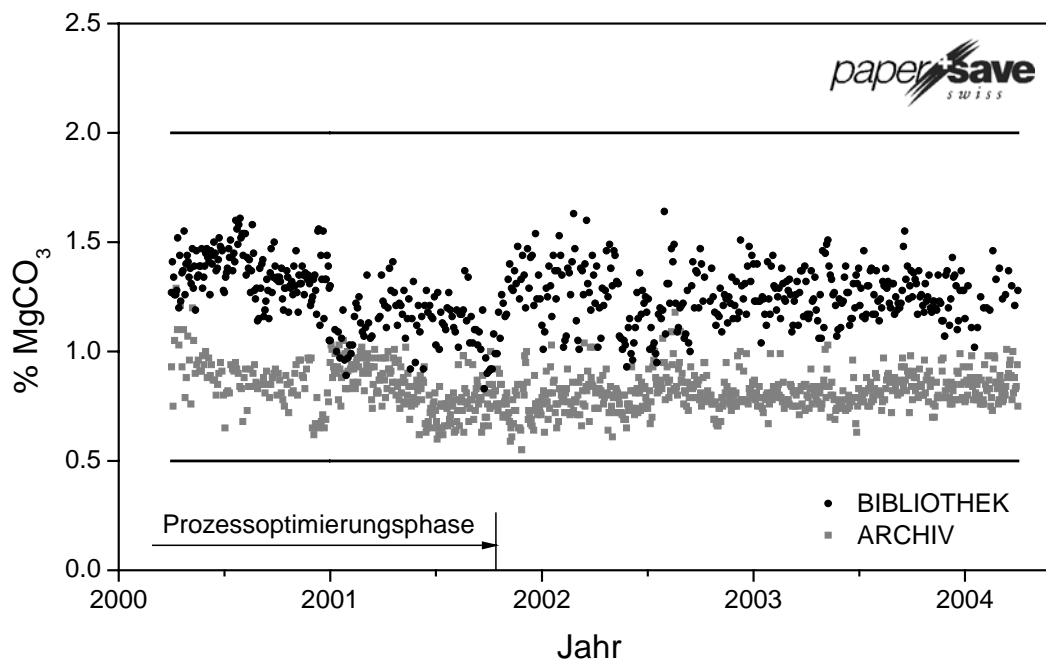


Abbildung 7. Prozesskarte der  $\text{MgCO}_3$ -Aufnahme von 1'603 Testbüchern aus 185 Chargen mit hoher (schwarze Kreise) und 306 Chargen mit tiefer (graue Rechtecke) METE-Konzentration, bestimmt durch XRF-Analyse von 3 – 10 Testbüchern pro Charge. Wie der Oberflächen-pH-Wert weist die  $\text{MgCO}_3$ -Konzentration prozessbedingt höhere Schwankungen in der Einführungsphase auf.

#### 4.2.4 Stärke der Behandlung (Originalmaterial)

Gemäss Qualitätsanforderungen müssen  $\geq 95\%$  der Testpapiere eine  $\text{MgCO}_3$ -Aufnahme zwischen 0.3 und 2.3% aufweisen. Auch diese Anforderung konnte erfüllt werden – gemäss XRF-Analyse lagen alle der 835 geprüften Originalbücher in diesem Bereich. Diese aufwändigere Analyse erfolgt nur auf Kundenwunsch.

#### 4.2.5 Homogenität der Behandlung (Testbücher und Originalmaterial)

Gemäss Qualitätsanforderungen an die Homogenität der Behandlung muss bei  $\geq 95\%$  der Original- und Testpapiere die Standardabweichung der  $\text{MgCO}_3$ -Aufnahme über die 7 XRF-Messpunkte  $\leq 0.5\%$   $\text{MgCO}_3$  betragen. Diese Anforderung wurde ebenfalls erfüllt; für 99.1% der Testbücher (1'589 von 1'603 geprüften Büchern) sowie für 98.3% der Originalmaterialien (821 von 835 geprüften Dokumenten) lag die Standardabweichung unter  $0.5\%$   $\text{MgCO}_3$ .

### **4.3 Nebenwirkungen beziehungsweise Beanstandungen**

Unter Nebenwirkungen werden optisch-haptisch erkennbare Veränderungen verstanden, deren Ursache die 'papersave swiss' – Behandlung sein kann. Es wird hier hauptsächlich die Beeinträchtigung der Ästhetik, der Benutzbarkeit, des Informationsgehaltes und der Authentizität berücksichtigt.

Da die Gewichtung und die Toleranzgrenze subjektiv ausfallen können, wurden von der Schweizerischen Landesbibliothek und dem Bundesarchiv interne Richtlinien für ihre Qualitätskontrolle ausgearbeitet. In diesen Richtlinien werden die Nebenwirkungen in die Stufen schwach, mittel und stark unterteilt.

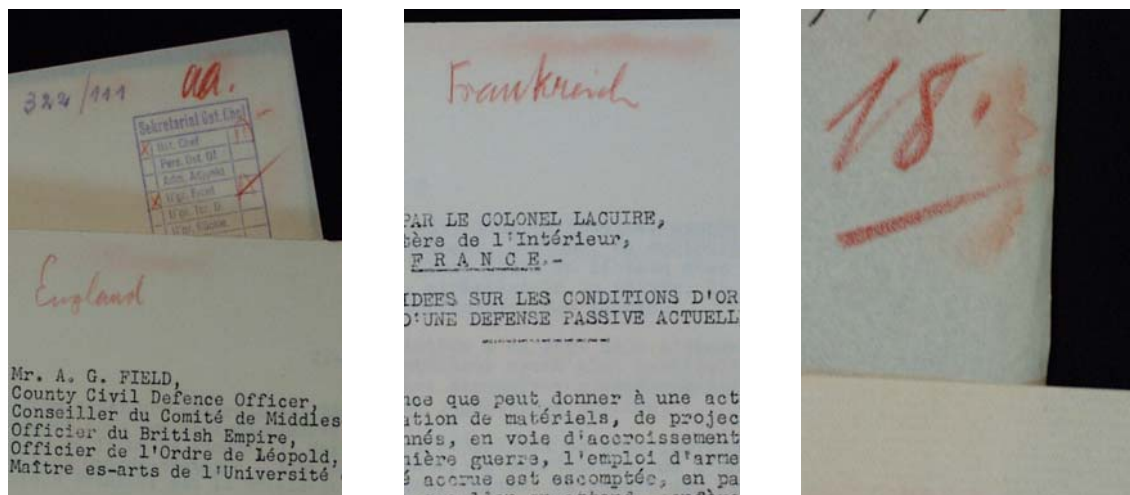
#### *4.3.1 Archivmaterial*

Die nachfolgenden Zahlen für Archivmaterial basieren auf diesen Richtlinien und sind dem Qualitätsbericht des Bundesarchivs für das Jahr 2003 entnommen, welcher der Fa. NITROCHEMIE zur Verfügung gestellt wurde (Piller03).

951'000 Unterlagen, dies entspricht einer Kontrollquote von 25%, wurden mit folgendem Resultat geprüft:

Totalschaden, d.h. Informationsverlust	0	Unterlagen = 0.00%
Beanstandung stark	1234	Unterlagen = 0.13%
Beanstandung mittel	6683	Unterlagen = 0.72%
Beanstandung schwach	21781	Unterlagen = 2.30%

Der weitaus grösste Teil dieser Beanstandungen ist auf das Ausbluten von roten Buntstiften zurückzuführen. Die Gewichtung erfolgte gemäss den nachfolgenden, aus den Richtlinien des BAR entnommenen Beispielen (Piller01):



schwach

Mittel

stark

Abbildung 8: Beispiele der Gewichtungen schwach, mittel und stark des Ausbluten roter Buntstifte nach den Richtlinien BAR sind dargestellt.

#### 4.3.2 Bibliotheksmaterial

Die SLB als grösster Kunde mit Bibliotheksmaterial hat in den vier Betriebsjahren ca. 611'000 Dokumente behandeln lassen; verteilt auf 335'729 Monografien und 275'200 Vereinsschriften (archivähnliche Dokumente)

Als Beispiel betrachten wir hier einen typischen Monografienbestand, der in den Jahren 2002 / 2003 behandelt wurde und 71'600 Bücher umfasst. Die hauptsächlich beanstandete Veränderung betrifft das sogenannte „Ausbluten“ von Druckfarben und Einbänden in verschieden starker Ausprägung. Dabei findet eine Verlagerung von Farbstoffen bei Einband, Umschlag oder auch Druck statt. Besonders betroffen sind rote Farbstoffe.

Die nachfolgenden Zahlen sind der Statistik der SLB entnommen, welche der Fa. NITROCHEMIE zur Verfügung gestellt wurde (Blüher04).

23'000 Bücher des behandelten Monografienbestandes, dies entspricht einer Kontrollquote von 32%, wurden mit folgendem Resultat geprüft:

Beanstandung stark	64 Bücher = 0.28 %
Beanstandung mittel und schwach	498 Bücher = 2.17 %

Die Klassierung erfolgte an Hand der folgenden, dem Bericht von Frau Blüher entnommenen Beispiele (Blüher 03):



Abbildung 9: Beispiele der Gewichtungen schwach, mittel und stark des Ausbluten von Farbstoffen nach den Richtlinien SLB sind dargestellt.

Auf Grund der gemachten Erfahrungen kann gesagt werden, dass mehr als 95% der entsäuerten Dokumente die Behandlung ohne eine sichtbare Veränderung durchlaufen. Bei den restlichen Dokumenten können Veränderungen erkannt werden, die jedoch auf Grund ihrer Ausprägung und Art nicht immer als störend empfunden werden, für die Statistik jedoch erfasst werden.

## **5 Laufende Projekte und neue Erkenntnisse**

Zur Zeit wird die Auswirkung der 'papersave swiss' Behandlung auf Buchleder im Rahmen einer internationalen Zusammenarbeit untersucht. Es werden vermutlich reversible Veränderungen der mechanischen Eigenschaften beobachtet. Erste Resultate weisen darauf hin, dass der pH-Wert des Leders nicht in den kritischen Bereich der Entgerbung angehoben wird. Unter Einbezug einer beschleunigten Alterung zeigten sich in einer, auf ausgewählte Parameter beschränkte Untersuchung, keine relevanten Auswirkungen auf die Alterungsbeständigkeit des Leders (Beer04). Die Praxisrelevanz dieser Veränderungen sowie Möglichkeiten zur Prozessoptimierung sollen noch untersucht werden.

In einem weiteren Projekt werden mikrobiologische Auswirkungen der Behandlung abgeklärt. Durch die 'papersave swiss' Behandlung wird die Anzahl mikrobiologisch nachgewiesener Keime auf einem Testpapier von 3-4 auf 0 pro Quadratzentimeter reduziert, d.h. das Behandlungsgut wird desinfiziert. Inwieweit die Behandlung sich als wachstumshemmend für zukünftigen Pilzbefall erweist, wird momentan abgeklärt.

Ausserdem wird derzeit nach Möglichkeiten zur weiteren Verringerung des Ausblutens von Farbstoffen gesucht. Neben selektivem Aussortieren von gefährdetem Gut und Schutzmassnahmen, zum Beispiel durch das Einlegen eines speziell entwickelten Einlegepapiers während der 'papersave swiss'

Behandlung, konnten die Auswirkungen des Ausbluten von Farbstoffen auf ein erträgliches Mass reduziert werden. Die Fa. NITROCHEMIE arbeitet jedoch zur Zeit an aussichtsreichen Verfahren zur Fixierung der Farbstoffe vor bzw. während der Behandlung.

## **6 Schlussfolgerungen und Ausblick**

Im Rückblick auf die 4 Jahre Betrieb der 'papersave swiss' Anlage kann das Projekt einer Schweizerischen Massenentsäuerungsanlage als voller Erfolg gewertet werden. Wichtigster Faktor dazu war die sehr offene und konstruktive Zusammenarbeit zwischen der Betreiberfirma NITROCHEMIE und den beiden Hauptkundinnen SLB und BAR. Im Rahmen dieser Zusammenarbeit wurde nicht nur das 'Tagesgeschäft' gepflegt (d.h. die 1 – 3 Entsäuerungs-Chargen pro Woche und Kundin), sondern auch die Erkenntnisse über Massenentsäuerung im Allgemeinen und das 'papersave swiss' Verfahren im Speziellen massiv erweitert. Die sehr umfangreichen Daten aus der Qualitätssicherung wurden regelmässig ausgewertet und der Behandlungsprozess weiter optimiert. Zusätzliche Untersuchungen (wie z.B. die hier beschriebenen Abklärungen bezüglich Homogenität und Dimensionalität der Behandlung oder Auswirkungen auf das Alterungsverhalten) ergaben ein tiefes Verständnis über Eigenheiten und Auswirkungen des 'papersave swiss' Prozesses. Für Nebeneffekte konnten Lösungen gefunden werden; diese somit gemildert (z.B. Ausbluten) oder ganz eliminiert (z.B. Newton'sche Ringe) werden.

Diese Arbeiten sind noch keineswegs abgeschlossen. Wie die laufenden Projekte zeigen, wird der Prozess weiter verbessert. Dazu hat die Fa. NITROCHEMIE eine Labor-Entsäuerungsanlage aufgebaut, mit welcher auch grössere Prozessvariationen als in der Grossanlage gefahren und 'exotischere' Behandlungen durchgeführt werden können (z.B. Verwendung von alternativen und neue Prozesschemikalien). Auf dieser Laboranlage sind auch Versuche zur Kombination der Entsäuerung mit einer Papierverfestigung geplant.

## **7 Würdigung**

Die Autoren danken den Partnern und Partnerinnen aus BAR und SLB, insbesondere Frau Dr. Agnes Blüher, Frau Gabriela Grossenbacher, den Herren Marcel Piller und Erwin Oberholzer für die hervorragende Zusammenarbeit in diesem Projekt. In der Fa. NITROCHEMIE seien insbesondere Frau Ossola Jasmin für die Analytik, die Herren Bützer Beat

und Loosli Kurt für die Durchführung der Behandlungen und Herr Guyer Robert für die Unterstützung des Projektes verdankt.

## **8 Literatur**

- A. Blüher and B. Vogelsanger; Mass Deacidification of Paper, *Chimia* 55, 981 – 989, 2001.
- A. Blüher, Experience in Paper Deacidification, *Papier Restaurierung* 4, 21-28, 2003.
- A. Blüher, private Korrespondenz, 2004.
- P. Beer, A. Blüher, M. Hügli, M. Reist, E. Menzel, E. Oberholzer, Abklärungen zur Behandlung von Leder in der papersave swiss Papierentsäuerungsanlage, *Nitrochemie Wimmis AG*, 2004 .
- S. Kromidas; Validierung in der Analytik, WILEY-VCH, ISBN 3527-28748-5, 1999.
- J. Liers, B. Vogelsanger; Das Massenentsäuerungsverfahren der Deutschen bibliothek, *Das Papier* 51, 118-126, 1997.
- J. Liers; Mass Deacidification – the Efficiency of the Papersave Process, *Restaurierung* 2, 57-62, 2001.
- J. Liers; private Korrespondenz, 2002.
- M. Piller, Papierneutralisation, Qualitätskontrolle Optisch/Haptisch des Betriebsjahres 2003, Schweizerisches Bundesarchiv, 2003.
- M. Piller, Massenneutralisation, Qualitätskontrolle Optisch / Haptisch, Schweizerisches Bundesarchiv, Fachbereich Bestandeserhaltung und Betrieb, 2001
- H.J. Porck; Mass Deacidification – an Update of Possibilities and Limitation, European Commission on Preservation and Access (ECPA), Amsterdam, and Commission on Preservation and Access (CPA), Washington, 1996.
- W. Schott; TQM Prozessbeherrschung – Design for Quality – Was Six-Sigma wirklich bedeutet, *SAQ ASPQ Qualität* 7+8/96, 36-41, 1996.
- Die Anlage zur Papierentsäuerung in Wimmis, *NIKE Bulletin* 4/99, 4-8, 1999.

