

Evaluation of the Efficiency of Ethyl Silicate 40 / TiO₂ Nano Composite for Consolidation of Damaged Lime Stones in Archaeological Buildings in Cairo.

محمود عبد الحافظ محمد آدم¹، شيماء السيد الشافعي²، إلهام محمد سعيد أحمد³

1- أستاذ مساعد بقسم الترميم – كلية الآثار – جامعة القاهرة

2- أستاذ مساعد بقسم الكيمياء الفيزيائية بالمركز القومي للبحوث بالدقي – الجيزة

3- أخصائي ترميم الآثار بقطاع مشروعات الترميم بوزارة السياحة والآثار

mahmoud_adam@cu.edu.eg

الملخص:

يعد الحجر الجيري من أهم أنواع الأحجار التي شاع استخدامها في مجالات العمارة والفنون؛ حيث استخدمت هذه النوعية من الأحجار مع مواد البناء الأخرى في تشييد المباني التراثية، وتعاني الأحجار الجيرية في المباني الأثرية من العديد من عوامل ومظاهر التلف التي تؤثر على خصائصها الفيزيوكيميائية والميكانيكية، ومن الأمثلة الواضحة على ذلك: الأحجار الجيرية المستخدمة في تشييد المباني الأثرية في البيئات الحضرية؛ لذا يهدف هذا البحث إلى دراسة إمكانية تقوية وتحسين خصائص الأحجار الجيرية الأثرية التي تعرضت للتلف، وركزت هذه الدراسة على تقييم فعالية مترابك سليكات الإيثيل 40 المختلط بنانوثاني أكسيد التيتانيوم بنسبة 5% في تحسين الخواص الفيزيائية للعينات الحجرية الجيرية، ومقارنة النتائج بين سليكات الإيثيل 40 التقليدي ومترابك سليكات الإيثيل 40 المختلط بالجسيمات النانوية، كما تم إجراء تقادم اصطناعي تضمن التقادم بالحرارة والأملاح لعدة دورات متتالية، كما تم تقييم نتائج الدراسة على العينات المقواة والمتقادمة بواسطة مجموعة من الاختبارات والفحوص، من أهمها: دراسة الخواص الفيزيائية للأحجار المعالجة، ودراسة التغير اللوني، وقياس زاوية اتصال الماء، والفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح SEM، وقد تبين من خلال الفحص قدرة مترابك سليكات الإيثيل 40 المختلط بالجسيمات النانوية على تغطية السطح الخارجي، والتغلغل للداخل، أما بالنسبة لزاوية اتصال الماء فكانت قيمتها (141.9)؛ بما يشير إلى قدرة هذا المترابك على تحسين قدرة الأحجار المعالجة على طرد الماء، وفيما يتعلق بالتغير اللوني فقد سجل أقل قيمة للتغير اللوني ($\Delta E=1.61$)، وقد أكدت نتائج الدراسة أن إضافة الجسيمات النانوية إلى سليكات الإيثيل 40 ساعدت على تحسين الخصائص الفيزيائية للعينات الحجرية موضوع الدراسة، حيث حققت كثافة (2.31) جم/سم³، ونسبة مسامية (2.254%)، ونسبة امتصاص (0.976%)، كما ساعد إضافة نانوثاني أكسيد التيتانيوم عينات الحجر الجيري على مقاومة تأثير التقادم الاصطناعي.

الكلمات الدالة: الحجر الجيري، سليكات الإيثيل 40، نانوثاني أكسيد التيتانيوم (TiO₂)، الميكروسكوب الإلكتروني الماسح SEM

Abstract:

The limestone is considered among the most important types of stones whose use was very popular in the fields of architecture and arts, where this type of stones were used alongside some other construction materials in the building of the heritage buildings, The Limestone in the heritage buildings suffer from various damage factors, which affect their physiochemical and mechanical properties, one of the clearest examples of the Limestone used in the construction of archaeological building in urban environments, this paper aims to studying the possibility of consolidation and improving the properties of the archeological Limestone that have been damaged, This study concentrated on the evaluation of the compound Ethyl Silicate 40 mixed

with Nano Titanium dioxide (TiO_2) 5 % in improving the physical properties of the Limestone samples, Additionally, the results of Nano composites on the Limestone were compared with the results of Ethyl Silicate 40 alone as well as the results of Ethyl Silicate 40 mixed with nanoparticles, The artificial aging were performed for these consolidation samples, included thermal and salt aging for several consecutive cycles. The study results were evaluated on the consolidation samples using a group of tests and investigations such as studying the physical properties for the treated stones, studying the color change for the treated samples, measuring water connection angle, and the study using Scanning Electron Microscope (SEM), SEM showed the ability of Ethyl Silicate 40 mixed with nanoparticles compound managed to cover the external surface and to penetrate through to the internal core for the stone, As for the contact water angle, its value was (141.9), which shows the ability of this compound in making the treated stones water repellent , Where the results of color change showed this compound gave the least value for the color change for the treated stones ($\Delta E=1.61$) , The study results confirmed that Addition of nanoparticles to ethyl silicate 40 suitable for consolidation and improving the physical properties of the Limestone samples ,where achieved Density(2.31) ,Porosity (2.254) ,Water absorption(0.976),the addition of nano-titanium oxide helped the Limestone samples to resist the effect of artificial aging.

Keywords: The limestone, Ethyl Silicate 40, Nano Titanium dioxide (TiO_2), Scanning Electron Microscope (SEM).

1- المقدمة:

يعد الحجر الجيري مادة بناء أساسية استخدمت في تشييد المباني الأثرية، و تتعرض المباني الأثرية للتدمير الجزئي أو الكلي نتيجة للتعرض لتأثير عوامل التجوية على الأحجار الجيرية؛ وذلك يتطلب استعداداً للحفاظ على الآثار¹، وكما ذكر² Viles et al. 1997 أن الأحجار تعاني من التلف المرئي، والتلف غير المرئي؛ حيث قسم تلف الأحجار stone deterioration إلى مقياس نانوى Nano scale > مم (تلف غير مرئي non-visible stone deterioration) ومقياس مجهري micro scale مم : سم (تلف مرئي visible stone deterioration) ومقياس متوسط Medium scale سم : م (تلف مرئي visible stone deterioration)، ويتم تحديد تلف الأحجار بواسطة فحص الأثر، ويتم ذلك بالتعاون بين علماء متخصصين في مختلف المجالات، مثل: علوم الأرض geosciences، وعلوم المواد material sciences، والكيمياء chemistry، والفيزياء physics، والميكروبيولوجي microbiology، والمهندسين engineers، والمعماريين architects، والأثريين Archaeologists، وأخصائي الترميم Restoration specialist، ويعتمد تلف الأحجار الجيرية بالمبنى الأثري على عوامل تلف داخلية، وهي تتعلق بالخواص الطبيعية والكيميائية للحجر، مثل: التركيب الكيميائي والبلورى، والمسامية، والنفاذية، والصلابة، والمواد الداخلة في تكوين الحجر، والمواد الرابطة بين حبيبات الحجر... وغيرها، فهذه الخواص تتحكم في درجة تلف الأحجار، وبمساعدة عوامل التجوية المختلفة يتضح مظهر التلف، كما يعتمد التلف على عوامل تلف خارجية: حيث التفاوت الكبير في درجة الحرارة والرطوبة، أثناء ساعات الليل، وفي فصول السنة المختلفة، والمياه الأرضية، بجانب العوامل الميكانيكية، من رياح، وعواصف، وتبلور الأملاح، وهذه العوامل تلعب دوراً خطيراً في تلف

¹ Bernd Fitzner "Diagnosis of Weathering Damage On Stone Monuments" Geological Institute, RWTH Aachen University., Germany, M-38920, 2004, P.21.

² Viles, H. A., Camuffo, D., Fitz, S., Fitzner, B.Lindqvist, O., Livingston, R. A., maravellaki, p.V., Sabbioni, C. & Warscheid, T. Groupreport: "What is the state of our knowledge of the mechanisms of deterioration and how good are our estimations of rates of deterioration?" ,Report of the Dahlem Workshop on Saving our architectural heritage: The conservation of historic stone structures", Baer, N. S. & Sneath, R., eds. John Wiley & Sons Ltd., Berlin, (1997): P. 95-112.

تقييم كفاءة المترابك النانوي سليكات الإيثيل 40 / TiO₂ في تقوية الأحجار الجيرية الأثرية التالفة بالمباني الأثرية في مدينة القاهرة.

الأحجار، وخاصة الأحجار الجيرية الرسوبية؛ فالحجر الرسوبي مكوناته المعدنية مستقلة نسبياً، ومرتبطة بمادة لاصقة؛ فهو أضعف حالاً من غيره، وخاصة إن شمل تركيبة معادن الطفلة، مثل: الكاولينيت، والإليت، والميكا ... وغيرها³.

إن عوامل التجوية لا تقوم بتحطيم الحجر منفردة؛ حيث يتطلب ذلك وجود الماء، وكمية الماء المكثفة على سطح أحجار البناء تعتمد على اختلاف ضغط بخار الماء (درجة الحرارة بين سطح الحجر والهواء)⁴، كما تعتمد كمية المياه داخل الأحجار على حجم المسام، ففي الحجر الجيري المسامي تنتشع المسام بالماء (لوجود النظام المسامي)؛ حيث إنه في حالة ارتفاع الرطوبة النسبية ينتقل بخار الماء داخل المسام، وعند زيادة الرطوبة النسبية إلى 75 : 85 % تملأ جزيئات المسام الصغيرة، وتصل الرطوبة إلى نصف قطر المسام، وعندما تتجاوز نسبة الرطوبة 85% يبدأ تكثيف الماء، ويزداد المحتوى المائي داخل الحجر، ويستمر التكثيف حتى يتم ملء المسام، وزيادة حجم المسام واتساعها يساعد على حركة الماء والأملاح داخل الحجر الجيري؛ مما يتسبب في ذوبان معادن الحجر، وفي حالة الجفاف تساعد على تبلور الأملاح داخل الحجر؛ مما يتسبب في ضغوط ميكانيكية على حبيبات الحجر⁵، وتتعرض المباني الأثرية الحجرية للتلف بسبب التغيرات المستمرة في درجات الحرارة ما بين الارتفاع والانخفاض؛ مما يتسبب في تكرار تمدد وانكماش المعادن المكونة للأحجار؛ مما يؤدي إلى إضعاف بنية الحجر الداخلية، ومن الممكن أن يحدث التمدد في اتجاه، ويحدث الانكماش في اتجاه آخر، وغالباً ما يكون متعامداً عليه؛ مما يتسبب في فقد الترابط بين الحبيبات وانفصالها⁶، وتعتبر المياه هي العامل الرئيسي وراء تلف وتدهور الأحجار الجيرية بالمبنى الأثري، المياه الأرضية Ground water effect هي المياه الموجودة داخل التربة، ومنها يندرج كل من المياه السطحية، والمياه تحت السطحية، والمياه الأرضية والجوفية، كل هذه المصطلحات تشير إلى الميكانيكية التي تهاجم بها المياه الأرضية المباني الأثرية⁷؛ حيث تعتبر المياه الجوفية مذيباً قوياً ناقلاً لمختلف المركبات المعدنية التي تتكون منها الصخور⁸، وتعتبر مياه الأمطار والسيول، وكذلك المياه المتسربة من شبكات الصرف الصحي المتهالكة، من أهم مصادر إمداد التربة أسفل المباني بالمياه، وبعد ارتفاع منسوب المياه تحت السطحية في أساسات المباني الأثرية من العوامل المتلفة والمؤثرة في الخواص الميكانيكية للحجر، وقد لوحظ أن مستوى المياه الأرضية في مدينة القاهرة يتراوح ما بين 1م أسفل سطح الأرض في بعض المناطق، في حين أنها تغمر الأساسات في مناطق أخرى، وقد ترتفع إلى 5 أمتار أو أكثر في بعض المناطق⁹، وتعتبر المياه من أهم مصادر الأملاح؛ حيث إذابة الأملاح وتبلورها على سطح الحجر؛

³Vicente Rives, Jacinta García-Talegón " Decay And Conservation Of Building Stones On Cultural Heritage Monuments" Materials Science Forum Vols. 514-516 (2006) Pp. 1689-1694.

⁴ K. Beck & M. Al-Mukhtar, " Weathering effects in an urban environment: a case study of tuffeau, a French porous limestone " Downloaded from <http://sp.lyellcollection.org/> at Pennsylvania State University, 2016, P103.

⁵ D . Benavente "Why pore size is important in the deterioration of porous stones used in the built heritage " 2011, P1, 2.

⁶ أحمد (أحمد أبو اليمين) "دراسة علاج وصيانة بعض التماثيل الفرعونية والرومانية المنحوتة من الحجر الجيري والرخام تطبيقاً على بعض التماثيل المعروضة بالمتحف المفتوح بسوهاج"، رسالة ماجستير، قسم ترميم الآثار - كلية الآثار - جامعة القاهرة، 2005، ص54.

⁷ عبد المجيد (محمد مصطفى محمد) "دراسة لأسباب تصدع وأنهيار المباني الإسلامية والحلول المقترحة للآثار المختارة"، رسالة ماجستير، قسم ترميم الآثار - كلية الآثار - جامعة القاهرة، 2009، ص153.

⁸ الجوهري (محمد عبد الرؤوف) "تأثير المياه الأرضية على الأحجار الرملية المستخدمة في تشييد بعض المعابد المصرية القديمة في مصر العليا والطرق العلمية والتطبيقية المتبعة في علاجها وصيانتها" رسالة دكتوراه، قسم ترميم الآثار - كلية الآثار - جامعة القاهرة، 2000، ص109.

⁹ Abd El-hady .,M "Ground Water and deterioration of Islamic buildings in Egypt in the restoration and conservation of Islamic buildings in Egypt", the American University in Cairo press , Cairo ,1995,P.115.

مما يتسبب في غلق المسام¹⁰، بمرور الوقت تسببت عمليات التجوية في تغييرات كبيرة في البنية المجهرية للحجر، مثل: زيادة المسامية، وانخفاض الخواص الميكانيكية، وعدد كبير من التغييرات في التركيب الكيميائي، وما إلى ذلك من الأسطح الخارجية نحو الأجزاء الداخلية للحجر، تظهر هذه التغييرات أيضاً من خلال التغيير في اللون، والانفصال، والتفكك الحبيبي، والتفكك الجزئي، والضعف والهشاشة والتقشر، وغالباً ما تحتاج إلى عمليات تقوية¹¹، وتعرف التقوية بأنها: تلك الإجراءات التي تتخذ لإعادة قوة وتماسك البنية الداخلية لأثر حجري، سواء كان منقولاً، أم جزءاً من مبنى أثري، أو هي إكساب الأحجار المعالجة لخواص جديدة تزيد مقاومتها سواء الميكانيكية، أم تعديلاً للخواص الطبيعية، تلك الخواص التي فقدها الحجر نتيجة لتعرضه لمسببات التلف المختلفة¹²، وتهدف عملية التقوية إلى تدعيم وربط الحبيبات، ومنع التلف، وتحسين خواص الأثر الفيزيائية والميكانيكية، وزيادة مقاومته للتغيرات البيئية المحيطة¹³، وتهدف هذه الدراسة إلى تقييم فعالية المواد التقليدية والنانوية في تقوية عينات الحجر الجيري موضوع الدراسة، من خلال تقييم فعالية سليكات الأيثيل 40 التقليدي ومتراكب سليكات الأيثيل 40 المختلط بنانو ثاني أكسيد التيتانيوم بنسبة 5% في تحسين الخواص الفيزيائية للعينات الحجرية الجيرية، ومقارنة النتائج بين المادتين موضوع الدراسة وتقييمها بطرق الفحص والاختبارات الحديثة.

2- مواد وطرق الدراسة:

1-2 مواد الدراسة:

1-1-2 إعداد مواد التقوية التقليدية والنانوية:

اعتمد المنهج العلمي المتبع في هذه الدراسة على المقارنة بين مواد التقوية التقليدية ومواد التقوية المختلفة بمواد نانوية؛ للتعرف على أفضل المواد ثباتاً ومقاومة لعوامل التلف المختلفة التي تتعرض لها الأحجار الجيرية في المباني الأثرية، ومادة التقوية التقليدية التي تم استخدامها في الدراسة هي سليكات الأيثيل 40 ، وهو محلول عديم اللون، إنتاج شركة AG. Hanns-Seidel الألمانية، يتميز بدرجة انصهار 60°C ودرجة الغليان 160°C ، تم استخدامه دون تخفيف، وهو محلول ذو لزوجة منخفضة¹⁴، وبعد تطبيقه ونتيجة حدوث تفاعلات التميؤ والتكثف، فإن هذه المحاليل تتحول إلى السليكا المائية في صورتها الهلامية، التي ما تلبث أن تتقلص تدريجياً مكونة شبكة بوليمرية شبه زجاجية، تعمل على ربط حبيبات الأثر بعضها البعض¹⁵ ، أما بالنسبة للمادة النانوية المستخدمة في الدراسة فتتمثل في سليكات الأيثيل 40 المضاف إليه نانو ثاني أكسيد التيتانيوم Nano Titanium (TiO₂) dioxide؛ حيث تم خلط سليكات الأيثيل 40 مع نانو ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO₂) بنسبة 5% ، وذلك لما يتميز به نانوثاني أكسيد التيتانيوم؛ حيث لا يؤثر على لون العينات الحجرية، ويساعد على تغلغل مادة التقوية داخل الحجر،

¹⁰Fitzner. B, Heinrichs. K and La Bouchardiere. D: " *Limestone weathering on historical monuments in Cairo, Egypt* ". Geological Institute, Aachen University., (2006).

¹¹Caner, Evin " *Limestone Decay In Historic Monuments And Consolidation With Nano dispersive Calcium Hydroxide Solutions*" A Thesis Submitted To The Graduate School Of Natural And Applied Sciences Of Middle East Technical University, 2011,P.24

¹²البناء السيد محمود) " مقدمة في علاج وصيانة الأحجار الأثرية"، قسم ترميم الآثار، كلية الآثار، جامعة القاهرة، كتاب تحت الطبع، 2005-2006 م، ص 74.

¹³الإمام (إبراهيم محمد) "دراسة مظاهر تلف الحوائط الحجرية ذات الرقتين في المباني الأثرية الإسلامية مع التطبيق العلمي للعلاج على بعض النماذج المختارة"، رسالة ماجستير، كلية الآثار، قسم ترميم الآثار، جامعة القاهرة - 2011 م، ص 104.

¹⁴حفي (ياسر كمال) "دراسة تقوية الآثار الحجرية الرملية باستخدام تكنولوجيا النانو تطبيقاً على نموذج مختار" رسالة ماجستير، قسم ترميم الآثار، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2013م، ص 173.

¹⁵Kim, E.K., Won ,J.,Kim,J.J.,Kang, Y.S., Kim,S.D., " *TEOS/GPTMS/Silice Nanoparticle Solutions for conservation of korean Heritage Stones*," 11th International Congress on Deterioration and Conservation of stone ,Torun, 2008,915-923.

تقييم كفاءة المترابك النانوي سليكات الإيثيل 40 / TiO₂ في تقوية الأحجار الجيرية الأثرية التالفة بالمباني الأثرية في مدينة القاهرة.

وعدم سد المسام¹⁶، كما تلعب دوراً واضحاً في انخفاض امتصاص الماء داخل مسام الأحجار، مما يؤدي إلى تحسين الخواص الفيزيائية لمادة التقوية¹⁷.

2-1-2 تجهيز العينات الحجرية الجيرية:

تم اختيار عينات من الحجر الجيري تعاني من الضعف والهشاشة متناثرة بموقع قبة ابن غراب بمنطقة صحراء الممالك بالقاهرة، نتيجة لتعرضها لعوامل التلف المختلفة، واحتياجها الشديد لعملية التقوية، وتم تقطيع العينات في صورة مكعبات 4سم × 4سم × 4سم، تم تقوية المكعبات باستخدام طريقة الإسقاء بالفرشاة ثلاثة دورات متتالية كل 72 ساعة؛ ليتم التأكد من تشرب الحجر لمواد التقوية تماماً، وللتأكد من الحصول على درجة التشبع الكامل للمكعبات بمواد التقوية، ويُغطى الحجر بالبولي إيثيلين، مع التهوية الجانبية؛ حتى يتطاير المذيب تدريجياً في درجة حرارة الغرفة، ويسمح للمواد الصلبة الدخول في مسام الحجر الداخلية، ثم تُركت المكعبات المعالجة في درجة حرارة الغرفة لمدة 4 أسابيع؛ للتأكد من الجفاف وتطاير المذيب، وتصلب المواد المقوية داخل الحجر، وتم إجراء تقادم اصطناعي على العينات الحجرية الجيرية، وقد تم تنفيذ البرنامج طبقاً للمواصفة الأمريكية ASTM C179-85, 2003، وطبقاً لما أشار إليه¹⁸ (Yang, I et al, 2007)؛ وقد تم أولاً إجراء التقادم بمصادر الحرارة والرطوبة؛ حيث غمرت العينات في الماء لمدة 18 ساعة، تلي ذلك وضعها في فرن التجفيف عند درجة حرارة 105 م لمدة 6 ساعات، ثم تبريد العينات في درجة حرارة الغرفة لمدة 12 ساعة، وقد تم تكرار هذه العملية 10 فترات متتالية، تم بعد ذلك إجراء التقادم الملحي بغمر العينات في محلول مشبع من ملح كلوريد الصوديوم لمدة 4 ساعات، ثم ترك العينات لتبرد في درجة حرارة الغرفة لمدة 28 ساعة، ثم تجفيف العينات في فرن لمدة 16 ساعة عند درجة حرارة 105 م، وأخيراً تهوية العينات في درجة حرارة الغرفة لمدة 12 ساعة، وقد تم تكرار هذا التقادم خمس دورات متتالية¹⁹.

2-2 طرق الدراسة:

1-2-2 التحليل بطريقة حيود الأشعة السينية:

تم أخذ عينة من الحجر الجيري التجريبي، وذلك بهدف التحليل المعدني للعينة، وتم التحليل بجهاز حيود الأشعة السينية (XRD) X ray Diffraction (XRD) بقطاع مشروعات الترميم بوزارة الآثار، ذو المواصفات الآتية:

Technique Used

X-Ray Diffraction equipment X'Pert PRO with Secondary Monochromatic, Cu-radiation (1.542Å) at 45 K.V., 35 M.A. and scanning speed 0.02°/sec. were used. The diffraction peaks between $2\theta = 2^\circ$ and 60° , corresponding spacing (d, Å) and relative

¹⁶Chen, X.; Mao, S.S. *Titanium dioxide Nano materials: Synthesis, properties, modifications, and applications*. Chem. Rev. 2007, 107, 2891–2959.

¹⁷Lucia Toniolo and Francesca Gherardi " *The Protection of Marble Surfaces: The Challenge to Develop Suitable Nanostructured Treatments*" Advanced Materials for the Conservation of Stone, Springer, 2018, P75.

¹⁸Yang, L., Wang, L. P. and Wang, P., "Investigation of photo-stability of acrylic polymer Paraloid B72 used for conservation", Sciences of conservation and archaeology, 2007, pp. 19: 50.

¹⁹ Mohammad A. Aldoasri ; Sawsan S. Darwish ; Mahmoud A. Adam ; Nagib A. Elmarzugi and Sayed M. Ahmed " *Performance of Clay, SiO₂, Ca(OH)₂ and CaCO₃ Polymeric Nano composites for Conservation and Preservation of Limestone Artworks*" Preprints (www.preprints.org), 2018, P 8.

intensities (I/I₀) were obtained. The diffraction charts and relative intensities are obtained and compared with ICDD files.

2-2-2-2 الميكروسكوب الإلكتروني النافذ (TEM) :

تم فحص المواد النانوية المستخدمة في عمليات التقوية بعد تحضيرها، وبعد الخلط بمواد التقوية التقليدية بالميكروسكوب الإلكتروني النافذ TEM؛ للتعرف على شكل وحجم الحبيبات النانوية قبل وبعد الخلط، والتأكد من نجاح عملية خلط الحبيبات النانوية بالمواد التقليدية؛ حيث تم الفحص بالمركز القومي للبحوث بالدقي، تحت ظروف التشغيل الآتية:

Electron accelerating voltage 200 kV using lanthanum hexaboride (LaB₆) electron source gun and the diffraction pattern imaging. Eagle CCD camera with (4k*4k) image resolution was used to acquire and Collect transmitted electron images .

2-2-3-3 قياس زوايا اتصال سطح الحجر بالماء :

يتم قياس زوايا اتصال سطح الحجر بالماء؛ وذلك لتقييم قدرة سطح الحجر على طرد الماء، وأثبتت العديد من الدراسات في الآونة الأخيرة أن إضافة الحبيبات النانوية إلى البوليمرات المستخدمة في تقوية الأحجار الأثرية أدى إلى زيادة قدرة الحجر على طرد الماء، وقد تم إجراء الاختبار بمركز جامعة القاهرة للنانو تكنولوجي بالشيخ زايد، بالموصفات التالية :

(Model T330, Generated with One Attension Version 2.7(r5433), the volume of the drops was 7.29 µl. Company name: biolin scientific, Place : Finland).

2-2-4-4 قياس التغير اللوني:

يعتبر الحفاظ على المظهر العام للأحجار من أهم مبادئ الترميم؛ لذلك تم تقييم مدى تأثير مواد التقوية على لون عينات الحجر الجيري، وقد تم اختبار مقياس التغير اللوني Colorimetric measurement بالمعهد القومي للقياس والمعايرة، ويهدف قياس التغير اللوني للعينات المختبرة إلى تحديد نسبة التغير اللوني في لون العينات، وتحولها من اللون الأصلي لهذه العينات قبل المعالجة، وإذا ما حدث أي تغير في لون العينات نتيجة لإجراء عمليات التقوية، وأيضاً بعد إجراء عمليات التقادم الصناعي للعينات المعالجة.

2-2-5-5 قياس الخواص الفيزيائية :

تم دراسة تأثير مواد التقوية على الخصائص الفيزيائية للعينات المعالجة، وعمل مقارنة بين تأثيرها على العينات الحجرية؛ وذلك لتقييم فاعلية مواد التقوية في تحسين خواص الحجر، ومن أهم هذه الخصائص الفيزيائية: الكثافة - المسامية - امتصاص الماء

2-2-6-6 الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM):

تم أخذ عينات من الحجر الجيري المقوى، وفحصها تحت الميكروسكوب الإلكتروني الماسح (S.E.M)، وذلك لتقييم مدى نجاح مواد التقوية في تحقيق أهدافها؛ حيث التغلغل داخل المسام، وسد الشقوق، والانفصالات، وتقوية الحبيبات، وتماسكها، تم الفحص بمعمل الميكروسكوب الإلكتروني الماسح بالمتحف المصري الكبير تحت ظروف التشغيل الآتية :

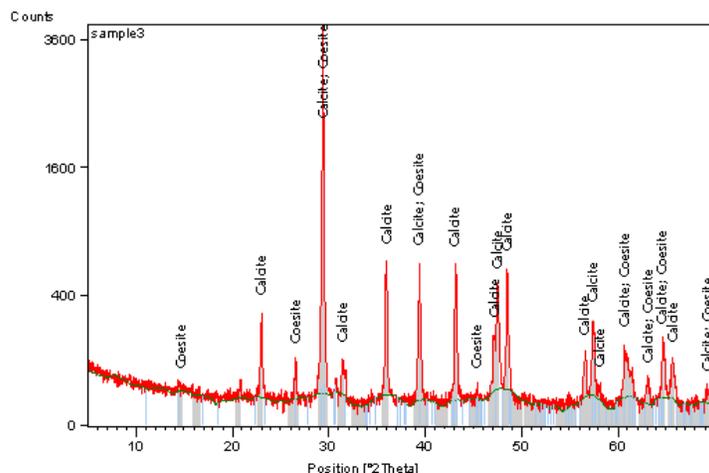
(SEM Model Quanta 250 FEG (Field Emission Gun) attached with EDX (Energy Dispersive Analyses), with accelerating Voltage 30 KV .magnification 4X up to 100000 and resolution For Gun. 1n).

3- النتائج والمناقشات:

تقييم كفاءة المترابك النانوي سليكات الإيثيل 40 / TiO₂ في تقوية الأحجار الجيرية الأثرية التالفة بالمباني الأثرية في مدينة القاهرة.

1-3 التحليل بطريقة حيود الأشعة السينية :

عند تحليل العينة باستخدام حيود الأشعة السينية X ray Diffraction وجد أن العينة تتكون من الكالسيت (كربونات الكالسيوم CaCO₃) كمكون أساسي، وتحتوى على نسبة من الكوارتز SiO₂ (شكل رقم 1) (جدول رقم 1)



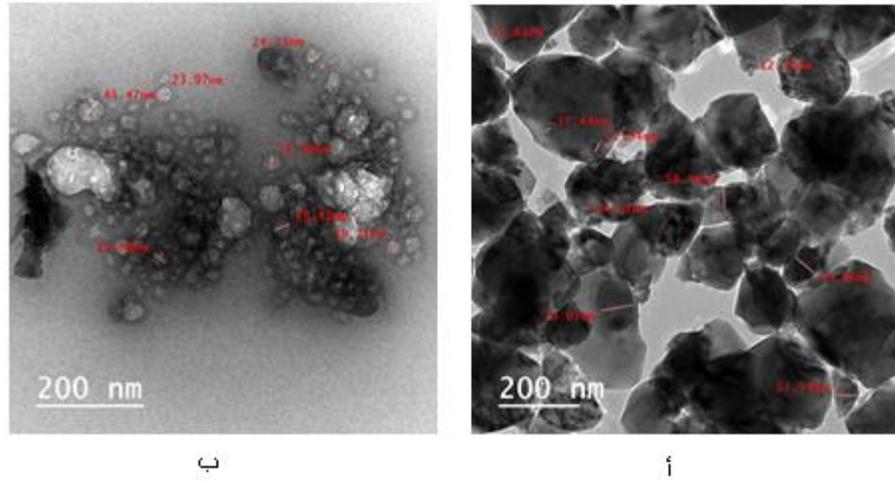
شكل (1) يوضح نمط حيود الأشعة السينية للعينة الحجرية الجيرية التي تتكون بشكل أساسي من الكالسيت بالإضافة إلى معدن ثانى أكسيد السليكون

جدول رقم (1) يوضح مكونات عينة الحجر الجيرى المستخدمة فى الدراسة التجريبية

No.	V...	Re...	Compound Name	Chemical Formula	Score	Semi Quant[%]
1	√	01....	Calcite	Ca (co ₃)	83	44
2	√	01....	Quartz	Si o ₂	21	56

2-3 الميكروسكوب الإلكتروني النافذ (TEM) :

تم الفحص للعينات باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني النافذ (TEM) لقياس حجم حبيبات نانوثانى أكسيد التيتانيوم قبل الخلط؛ للتأكد من حجمها النانوي، وتم الفحص للنانو أكسيد التيتانيوم المختلط بسليكات الإيثيل 40؛ للتأكد من حجمها النانوي، وعدم تأثر حجمها بعملية التحضير والإضافات التي استخدمت أثناء تفاعلها مع البوليمر، ويتضح من الفحص أن الحجم النانوي للعينات (أقل من 100 نانوميتر)، كما يوضح الفحص مدى نجاح عملية الخلط بين المواد النانوية والبوليمرات؛ حيث تظهر المواد بشكل متجانس تتوزع بداخله الحبيبات النانوية التي غلفت جزيئات البوليمر بشكل جيد (لوحة رقم 1).



لوحة رقم (1) توضح الفحص بالميكروسكوب النافذ، (أ) توضح حجم حبيبات نانو أكسيد التيتانيوم قبل الخلط (أقل من 100 نانومتر)، (ب) توضح مدى نجاح عملية الخلط بين الحبيبات النانوية ومادة سليكات الإيثيل 40؛ حيث يظهر المترابك بشكل متجانس تنتزع بداخله الحبيبات النانوية، التي غلفت جزيئات البوليمر بشكل جيد.

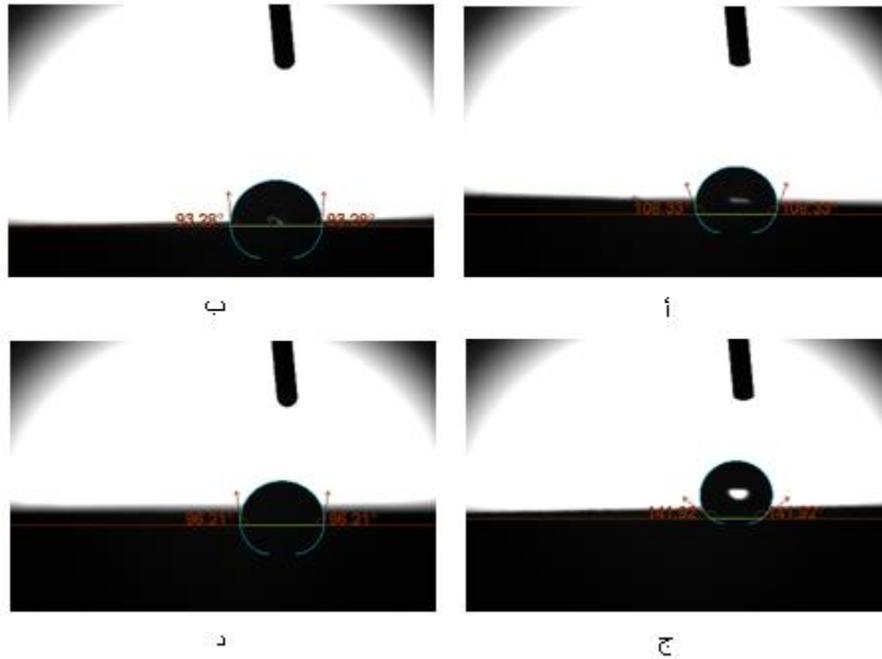
3-3- قياس زوايا اتصال سطح الحجر بالماء :

تعد المياه من أهم عوامل وقوى التلف التي تساهم بدور فعال في معظم عمليات التلف، والتي تقوم بدور الوسيط لها في زيادة فعاليتها في عملية التلف، والتي تساهم بصورة أو بأخرى في تلف سطح وبنية الأثر؛ لهذا فقد تم إجراء اختبار قياس زوايا اتصال سطح الحجر بالماء، واتضح من النتائج أن العينات المقواة بمادة سليكات الإيثيل 40 حققت 108.33، والعينات المقواة بسليكات الإيثيل 40 المختلط بالنانوثاني أكسيد التيتانيوم 5% حققت 141.92، والعينات المقواة بمادة سليكات الإيثيل 40 بعد التقادم الاصطناعي حققت 93.28، والعينات المقواة بسليكات الإيثيل المختلط بالنانوثاني أكسيد التيتانيوم 5% بعد التقادم الاصطناعي حققت 96.21 (الجدول رقم 2) (لوحة رقم 2).

جدول رقم (2) يوضح قياس زوايا اتصال سطح الحجر بالماء لعينات مواد التقوية.

قياس زوايا اتصال سطح الحجر بالماء	مادة التقوية
108.33	سليكات الإيثيل 40
141.92	سليكات الإيثيل 40 المضاف إليه نانو أكسيد التيتانيوم 5%
93.28	سليكات الإيثيل 40 بعد التقادم الاصطناعي
96.21	سليكات الإيثيل 40 المضاف إليه نانو أكسيد التيتانيوم 5% بعد التقادم الاصطناعي

تقييم كفاءة المترابك النانوي سليكات الإيثيل 40 / TiO_2 في تقوية الأحجار الجيرية الأثرية التالفة بالمباني الأثرية في مدينة القاهرة.



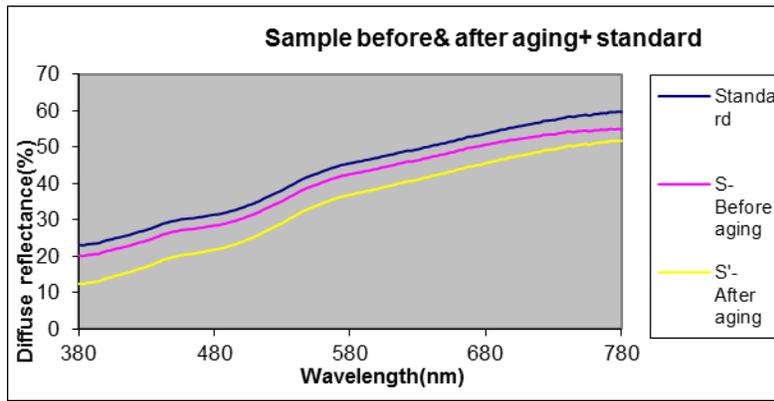
لوحة رقم (2) تبين زاوية اتصال الماء للعينات الحجرية قبل وبعد تطبيق مواد التقوية، وبعد التقادم. (أ) العينة المقواة بمادة سليكات الإيثيل 40 ، (ب) العينة المقواة بمادة سليكات الإيثيل 40 بعد التقادم، (ج) العينة المقواة بمادة سليكات الإيثيل 40 المختلط بنانو أكسيد التيتانيوم 5% ، (د) العينة المقواة بمادة سليكات الإيثيل 40 المختلط بنانو أكسيد التيتانيوم 5% بعد التقادم الاصطناعي.

4-3-4- قياس التغير اللوني:

يعتبر الحفاظ على المظهر العام للأحجار من أهم مبادئ الترميم؛ لذلك تم تقييم مدى تأثير مواد التقوية على لون عينات الحجر الجيري، وقد تم اختبار مقياس التغير اللوني Colorimetric measurement بالمعهد القومي للقياس والمعايرة، ويهدف قياس التغير اللوني للعينات المختبرة إلى تحديد نسبة التغير اللوني في لون العينات، وتحولها من اللون الأصلي لهذه العينات قبل المعالجة، وإذا ما حدث أي تغير في لون العينات نتيجة لإجراء عمليات التقوية، وأيضاً بعد إجراء عمليات التقادم الاصطناعي للعينات المعالجة، واتضح من قيم ΔE للعينات المعالجة بمواد التقوية، أن معدل التغير اللوني لسليكات الإيثيل 40 هو 3.24، ومعدل التغير اللوني لسليكات الإيثيل 40 المختلطة بحبيبات أكسيد التيتانيوم النانوية 5% هو 1.61، ومعدل التغير اللوني لسليكات الإيثيل 40 بعد التقادم الاصطناعي هو 4.47، ومعدل التغير اللوني لسليكات الإيثيل 40 المختلطة بحبيبات أكسيد التيتانيوم النانوية 5% بعد التقادم الاصطناعي هو 3.88 (جدول رقم 3) ، ويتضح مما سبق أن الأكثر تأثيراً على المظهر العام للعينات سليكات الإيثيل 40 بعد التقادم الاصطناعي، يليه سليكات الإيثيل 40 المختلطة بحبيبات أكسيد التيتانيوم النانوية 5% بعد التقادم الاصطناعي، ثم سليكات الإيثيل 40 قبل التقادم، وأخيراً سليكات الإيثيل 40 المختلطة بحبيبات أكسيد التيتانيوم النانوية 5% (شكل رقم 3، 2) (جدول رقم 4، 5) ، واتضح أن القيم لم تتخط الحدود المسموح بها ؛ حيث لا تتجاوز قيم ΔE للقيمة (5) وفقاً للمقاييس العالمية لذلك فإن التغير لم يكن بدرجة كبيرة.

جدول رقم (3) يوضح معدل التغير اللوني لعينات الحجر الجيري المعالجة بمواد التقوية.

	L*	a*	b*	ΔE
Standard	70.28	4.89	15.62	
سليكات الإيثيل 40	67.46	5.73	16.98	3.24
سليكات الإيثيل 40 المضاف إليه نانو أكسيد التيتانيوم 5%	69.07	5.32	16.59	1.61
سليكات الإيثيل 40 بعد التقادم الاصطناعي	66.57	6.12	17.79	4.47
سليكات الإيثيل 40 المضاف إليه نانو أكسيد التيتانيوم 5% بعد التقادم الاصطناعي	67.10	5.87	17.61	3.88

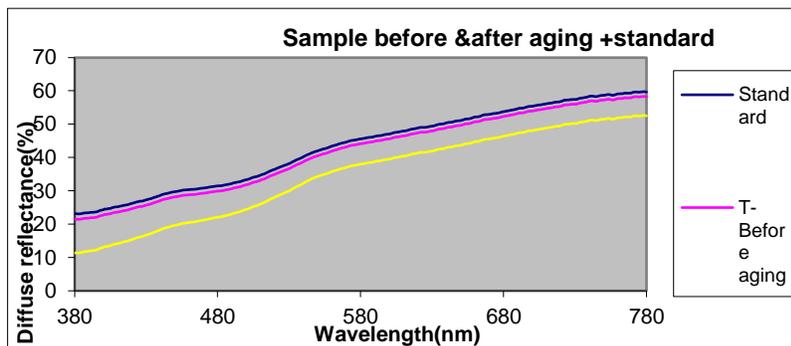


شكل رقم (2) يوضح معدل التغير اللوني لعينات الحجر الجيري المعالجة بسليكات الإيثيل 40 قبل وبعد عمليات التقادم الحراري والملحي .

جدول رقم (4) يوضح التغير اللوني لعينات الحجر الجيري المعالجة بسليكات الإيثيل 40 قبل وبعد عمليات التقادم الحراري والملحي .

	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Before aging	-2.82	0.84	1.36	3.24
After aging	-3.71	1.23	2.17	4.47

تقييم كفاءة المترابك النانوي سليكات الإيثيل 40 / TiO₂ في تقوية الأحجار الجيرية الأثرية التالفة بالمباني الأثرية في مدينة القاهرة.



شكل رقم (3) يوضح معدل التغير اللوني لعينات الحجر الجيري المعالجة لسليكات الإيثيل 40 المختلطة بحبيبات أكسيد التيتانيوم النانوية 5% قبل وبعد عمليات التقادم الحرارى والملحى .

جدول رقم (5) يوضح معدل التغير اللوني لعينات الحجر الجيري المعالجة لسليكات الإيثيل 40 المختلطة بحبيبات أكسيد التيتانيوم النانوية 5% قبل وبعد عمليات التقادم الحرارى والملحى .

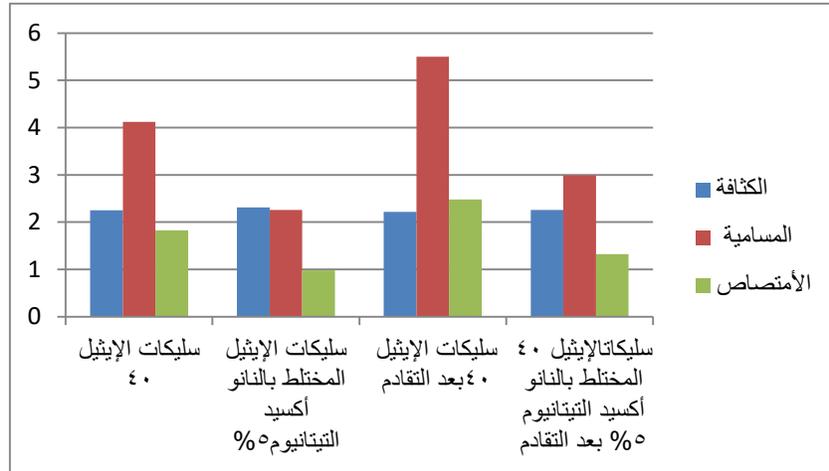
	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Before aging	-1.21	0.43	0.97	1.61
After aging	-3.18	0.98	1.99	3.88

3-5- قياس الخواص الفيزيائية:

تعتبر الكثافة Density من أهم الخواص الفيزيائية التي يجب أن تتحسن عند استخدام المادة المقوية، ويتضح بعد إجراء اختبارات الكثافة أن مادة سليكات الإيثيل 40 حققت 2.25 جم/سم³، ومادة سليكات الإيثيل المختلط بالنانو أكسيد التيتانيوم 5% حققت 2.31 جم/سم³، أما بعد إجراء عملية التجوية الصناعية فإن مادة سليكات الإيثيل 40 حققت 2.22 جم/سم³، ومادة سليكات الإيثيل المختلط بالنانو أكسيد التيتانيوم 5% حققت 2.26 جم/سم³. أما بالنسبة للمسامية Porosity يتضح أن مادة سليكات الإيثيل 40 حققت مسامية 4.12 % ، ومادة سليكات الإيثيل المختلط بالنانو أكسيد التيتانيوم 5% حققت مسامية 2.254%، أما بعد التجوية الصناعية فإن مادة سليكات الإيثيل 40 حققت 5.502% ، ومادة سليكات الإيثيل المختلط بالنانو أكسيد التيتانيوم 5% حققت 2.993%. أما بالنسبة لامتصاص الماء Water absorption فإن مادة سليكات الإيثيل المختلط بالنانو أكسيد التيتانيوم 5% حققت أقل نسبة امتصاص 0.976% يليها مادة سليكات الإيثيل 40 حققت 1.83 % ، أما بعد التجوية الصناعية فإن مادة سليكات الإيثيل المختلط بالنانو أكسيد التيتانيوم 5% حققت أقل امتصاص 1.324%، يليها مادة سليكات الإيثيل 40 حققت 2.478 % . (جدول رقم 6)(شكل رقم 4)

جدول (6) يوضح نتائج تعيين الخصائص الفيزيائية لعينات الحجرية الجيرية بعد التقوية وبعد التقادم الاصطناعي

العينة	الكثافة جم/سم ³	نسبة المسامية %	نسبة امتصاص الماء %
Untreated sample	2.03	20.6	10.1
سليكات الإيثيل 40	2.25	4.12	1.83
سليكات الإيثيل المختلط بالنانو أكسيد التيتانيوم 5%	2.31	2.254	0.976
سليكات الإيثيل 40 بعد التقادم	2.22	5.502	2.478
سليكات الإيثيل 40 المختلط بالنانو أكسيد التيتانيوم 5% بعد التقادم	2.26	2.993	1.324

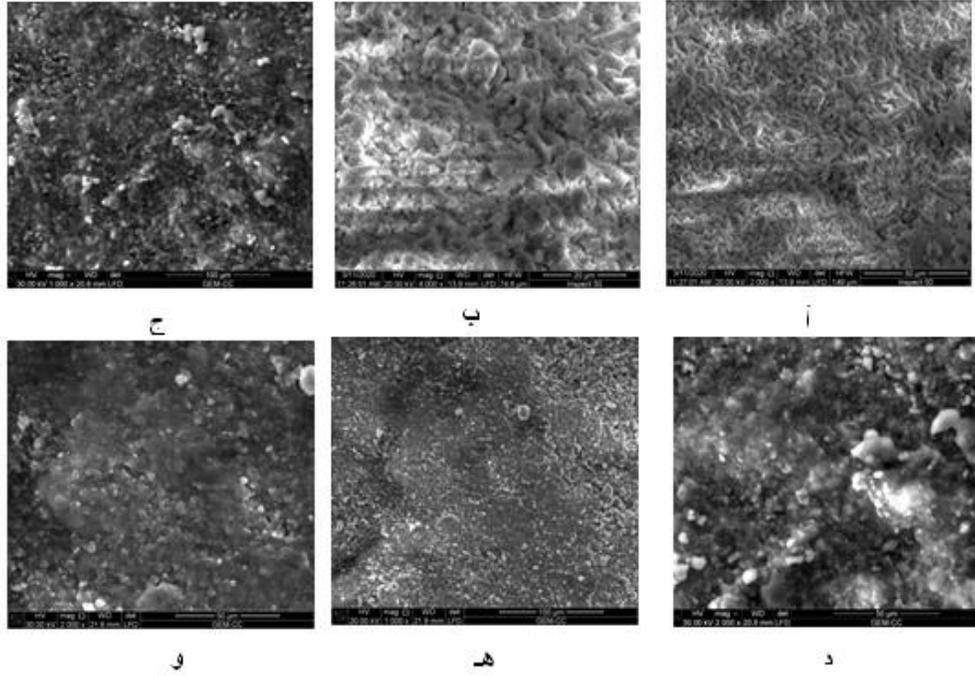


شكل رقم (4) يوضح نتائج تعيين الخصائص الفيزيائية للعينات الحجرية الجيرية بعد التقوية وبعد التقادم الاصطناعي

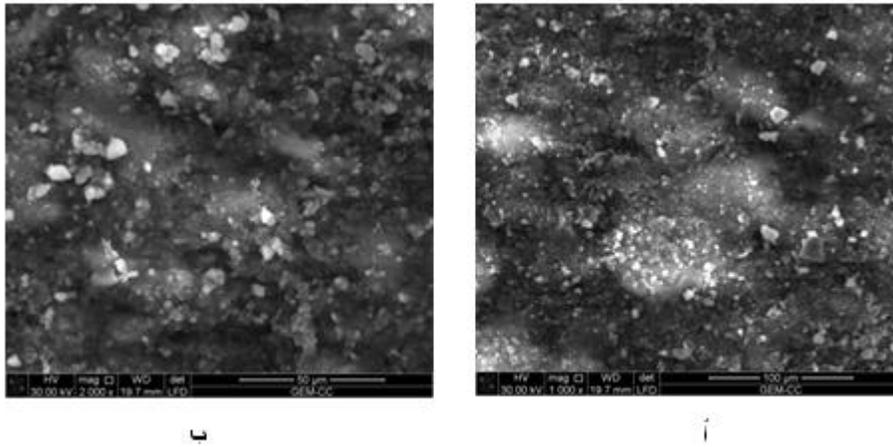
3-6- الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM) :

يمكن التعرف من خلال المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) على مدى تأثير مواد التقوية في الحفاظ على العينات الحجرية الجيرية موضوع الدراسة؛ من أجل بقائها بحالة جيدة لأطول فترة ممكنة، وقد تم إجراء فحص أسطح العينات التجريبية قبل وبعد التقوية، وبعد التقادم الاصطناعي؛ وذلك لتقييم مدى نجاح مواد التقوية في تحقيق أهدافها؛ حيث التغلغل داخل المسام، وسد الشقوق، والانفصالات، وتقوية الحبيبات، وتماسكها، تمت أولاً عملية الفحص للعينات الحجرية التجريبية باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني الماسح Scanning electron microscope، بمعمل الميكروسكوب الإلكتروني الماسح، بالمتحف المصري الكبير، واتضح مدى تدهور التركيب الفيزيائي للعينات، وكذلك تفتت مكوناتها المعدنية، ووجود بلورات الأملاح داخل الحبيبات المعدنية، بعد إجراء عملية التقوية لعينات الحجر الجيري بواسطة المواد المقوية موضوع الدراسة، حيث يتم أخذ عينات من الحجر الجيري المقوى، وفحصها تحت الميكروسكوب الإلكتروني الماسح (S.E.M)، من خلال الفحص لعينات الحجر الجيري، وبالمعالجة بمادة سليكات الإيثيل 40 اتضح عدم الانتشار الجيد والمتجانس لمادة التقوية بين الحبيبات المعدنية؛ حيث توجد بعض الحبيبات المعدنية لم تغلف بمادة التقوية بصورة كاملة، ولكن في بعض الأجزاء يتضح قدرة مادة التقوية على التغلغل داخل المسام وربط الحبيبات المعدنية؛ ومن خلال الفحص لعينات الحجر الجيري المعالجة بمادة سليكات الإيثيل 40 المختلط بالنانو أكسيد التيتانيوم 5%، يتضح قدرة المادة النانوية على تحسين قدرة المادة المقوية، وقدرتها العالية في التغلغل وتغليف الحبيبات وسد الشقوق والفجوات وانتشار مادة التقوية بصورة متجانسة (لوحة رقم 3)، كما أظهرت عينات الحجر الجيري المقواة بسليكات الإيثيل 40 بعد التجوية الصناعية، وكذلك المختلط منها بمواد نانوية، درجة كبيرة من الثبات لدورات التجوية الصناعية؛ حيث يتضح انتشار البوليمر والتغليف الجيد للحبيبات مع ترسب الأملاح على السطح (لوحة رقم 4،5).

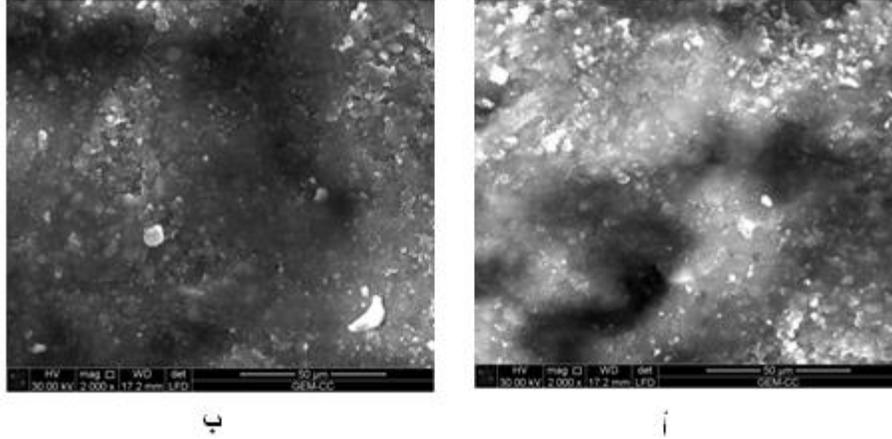
تقييم كفاءة المترابك النانوي سليكات الإيثيل 40 / TiO_2 في تقوية الأحجار الجيرية الأثرية التالفة بالمباني الأثرية في مدينة القاهرة.



لوحة رقم (3) توضح الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح للعينات الحجرية الجيرية قبل وبعد تطبيق مواد التقوية، (أ، ب) العينة التجريبية، (ج، د) العينة المقواة بمادة سليكات الإيثيل 40، (هـ، و) العينة المقواة بمترابك سليكات الإيثيل 40 المختلط بنانو ثاني أكسيد التيتانيوم .



لوحة رقم (4) (أ، ب) توضح الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح للعينات الحجرية الجيرية المقواة بمترابك سليكات الإيثيل 40 المختلط بمادة نانوثاني أكسيد التيتانيوم بعد التقوية والتقدم .



لوحة رقم (5) (أ، ب) توضح الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح للعينات الحجرية الجيرية المقواة بمتراكب سليكات الإيثيل 40 المختلط بمادة نانو ثاني أكسيد التيتانيوم بعد التقوية والتقدم .

4- الخلاصة:

تتعرض الأحجار الجيرية في المباني الأثرية للعديد من مظاهر التلف المختلفة التي تؤثر على قوتها ومتانتها؛ لذلك تم دراسة فعالية مادة سليكات الإيثيل 40 التقليدية ومتراكب سليكات الإيثيل 40 المختلط بمادة نانو ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) بنسبة 5%، وتم استخدام طرق مختلفة للفحص والدراسة؛ للتعرف على مدى كفاءة تلك المواد، وثباتها بعد التطبيق، وبعد مراحل التقدم الاصطناعي، وقد أظهر الفحص باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني النافذ (TEM) نجاح عملية الترابط والتجانس بين سليكات الإيثيل 40 ومادة نانو ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) بنسبة 5%، كما تبين من الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM) مدى تغلغل مواد التقوية داخل مكونات الحجر الجيري، واتضح تأثير المادة النانوية في تحسين قدرة سليكات الإيثيل 40 في قوة التغلغل وتغليف الحبيبات وربط الحبيبات المعدنية، كما أبدت العينات المعالجة بمتراكب سليكات الإيثيل 40 المختلط بمادة نانو ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) بنسبة 5% خصائص مقاومة للماء أفضل من العينات المعالجة بسليكات الإيثيل 40؛ حيث حققت زاوية اتصال للماء 141.92° ، وحققت بعد التقدم الاصطناعي زاوية اتصال للماء 96.21° ، وحققت تحسناً في نسبة امتصاص الماء 0.976 %، المسامية 2.254، الكثافة 2.31، فيما أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من خلال قياسات التغير اللوني أن العلاج بمتراكب سيليكات الإيثيل 40 المضاف إليها المادة النانوية حققت أقل قيمة في التغير اللوني الكلي، وهو $\Delta E = 1.61$ ، ويتضح بعد إجراء التقدم الاصطناعي قدرة العينات المعالجة بمادة سليكات الإيثيل 40 المختلط بمادة نانو ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) بنسبة 5% على مقاومة عوامل التلف؛ حيث حققت نسبة امتصاص الماء 1.324 %، المسامية 2.993 %، الكثافة 2.26، وبشكل عام يتضح من نتائج الدراسة مجتمعة أن سيليكات الإيثيل 40 مضاف إليها المواد النانوية يعد أفضل المتراكبات التي يمكن استخدامها في علاج الآثار الحجرية الجيرية .

المراجع:

- أحمد (أحمد أبو اليمين) "دراسة علاج وصيانة بعض التماثيل الفرعونية والرومانية المنحوتة من الحجر الجيري والرخام تطبيقاً على بعض التماثيل المعروضة بالمتحف المفتوح بسوهاج"، رسالة ماجستير، قسم ترميم الآثار – كلية الآثار - جامعة القاهرة، 2005م.
- الإمام (إبراهيم محمد)، "دراسة مظاهر تلف الحوائط الحجرية ذات الرقبتين في المباني الأثرية الإسلامية مع التطبيق العلمي للعلاج على بعض النماذج المختارة" رسالة ماجستير، كلية الآثار، قسم ترميم الآثار، جامعة القاهرة، 2011م.
- البنا (السيد محمود)، "مقدمة في علاج وصيانة الأحجار الأثرية"، قسم ترميم الآثار، كلية الآثار، جامعة القاهرة، كتاب تحت الطبع، 2005-2006م.
- الجوهري (محمد عبد الرؤوف) "تأثير المياه الأرضية على الأحجار الرملية المستخدمة في تشييد بعض المعابد المصرية القديمة في مصر العليا والطرق العلمية والتطبيقية المتبعة في علاجها وصيانتها" رسالة دكتوراه، قسم ترميم الآثار – كلية الآثار - جامعة القاهرة، 2000م.

تقييم كفاءة المترابك النانوي سليكات الإيثيل 40 / TiO_2 في تقوية الأحجار الجيرية الأثرية التالفة بالمباني الأثرية في مدينة القاهرة.

-
- حفنى (ياسر كمال) "دراسة تقوية الآثار الحجرية الرملية باستخدام تكنولوجيا النانو تطبيقاً على نموذج مختار" رسالة ماجستير، قسم ترميم الآثار، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2013م.
 - عبد المجيد (محمد مصطفى محمد) "دراسة لأسباب تصدع وأنهيار المباني الإسلامية والحلول المقترحة للآثار المختارة"، رسالة ماجستير، قسم ترميم الآثار – كلية الآثار - جامعة القاهرة، 2009م.
 - Abd El-hady .,M "Ground Water and deterioration of Islamic buildings in Egypt in the restoration and conservation of Islamic buildings in Egypt", the American University in Cairo press , Cairo ,1995.
 - Bernd, Fitzner "Diagnosis of Weathering Damage On Stone Monuments" Geological Institute, RWTH Aachen University., Germany, M-38920, 2004.
 - Caner, Evin " Limestone Decay In Historic Monuments And Consolidation With Nano dispersive Calcium Hydroxide Solutions" A Thesis Submitted To The Graduate School Of Natural And Applied Sciences Of Middle East Technical University, 2011.
 - Chen, X.; Mao, S.S. *Titanium dioxide Nano materials: Synthesis, properties, modifications , and applications* .Chem. Rev. 2007.
 - D. Benavente "Why pore size is important in the deterioration of porous stones used in the built heritage" 2011.
 - Fitzner. B, Heinrichs. K and La Bouchardiere. D:" *Limestone weathering on historical monuments in Cairo, Egypt* ". Geological Institute, Aachen University., (2006).
 - K. Beck & M. Al-Mukhtar," *Weathering effects in an urban environment: a case study of tuffeau,a French porous limestone* " Downloaded from <http://sp.lyellcollection.org/> at Pennsylvania State University, 2016 .
 - Kim, E.K., Won,J.,Kim,J.J.,Kang, Y.S., Kim,S.D., *TEOS/GPTMS/Silice Nanoparticle Solutions for conservation of korean Heritage Stones*, 11th International Congress on Deterioration and Conservation of stone ,Torun, 2008.
 - Lucia, Toniolo and Francesca Gherardi " *The Protection of Marble Surfaces: The Challenge to Develop Suitable Nanostructured Treatments*" Advanced Materials for the Conservation of Stone, Springer, 2018.
 - Mohammad A. Aldoasri ; Sawsan S. Darwish ; Mahmoud A. Adam ; Nagib A. Elmarzugi and Sayed M. Ahmed " *Performance of Clay, SiO2, Ca(OH)2 and CaCO3 Polymeric Nano composites for Conservation and Preservation of Limestone Artworks*" Preprints (www.preprints.org) ,2018.
 - Vicente Rives, Jacinta García-Talegón " *Decay And Conservation Of Building Stones On Cultural Heritage Monuments*" Materials Science Forum Vols. 514-516 (2006) .
 - Viles, H. A., Camuffo, D., Fitz, S., Fitzner, B.Lindqvist, O., Livingston, R. A., maravellaki, p.V., Sabbioni, C. & Warscheid, T. Groupreport:" *What is the state of our knowledge of the mechanisms of deterioration and how good are our estimations of rates of deterioration?*" , Report of the Dahlem Workshop on Saving our architectural heritage: The conservation of historic stone structures", Baer, N. S. & Sneathlge, R., eds. John Wiley & Sons Ltd., Berlin, (1997).
 - Yang, L., Wang, L. P. and Wang, P., "*Investigation of photo-stability of acrylic polymer Paraloid B72 used for conservation*", Sciences of conservation and archaeology, 2007.