

تقييم فعالية مستحلبات الزيت في الماء التقليدية والمحسنة بجزيئات نانوية في تنظيف الأحجار الجيرية الأثرية من إفرازات الخفافيش

**Evaluation of the Effectiveness of Conventional and Nanoparticle-Enhanced Oil-in-Water Emulsions for Cleaning Archeological Limestone from Bat Excretions.**

محمود عبد الحافظ محمد آدم<sup>1</sup>، مجدي بولس ولسن<sup>2</sup>، شيرين لطفي عزيز بسالي<sup>3</sup>

- 1- أستاذ ترميم الآثار المساعد، قسم الترميم، كلية الآثار، جامعة القاهرة
- 2- أستاذ الحيوانات الضارة، معهد بحوث وقاية النباتات، معهد البحوث الزراعية، مصر
- 3- أخصائية ترميم، المتحف القبطي، قطاع المشروعات، وزارة السياحة والآثار، مصر

shereen777lotfy@gmail.com

**المخلص:**

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم فعالية مستحلب الزيت في الماء كمادة تنظيف تقليدية، ونفس المستحلب بعد تحسينه باستخدام جزيئات نانو أكسيد زنك في تنظيف الحجر الجيري المتعرض لإفرازات الخفافيش بحصن بابلون. يتعرض حصن بابلون للتلف بسبب سكن مستعمرة من الخفافيش في أسقف أبراجه، والتي تفرز مخلفات عضوية (بول، دم، براز) تتراكم على جدران وأرضيته. وتهدف الدراسة إلى تحسين خواص الحجر الجيري الفيزيائية المتعرضة للتلف وإكسابه صفة طرد الماء، وذلك بتقييم فعالية مستحلب نانوي على عينات تجريبية في تنظيف مخلفات الخفافيش ومقارنتها بمستحلب الزيت في الماء (O/W microemulsion) وهو عبارة عن إيثومين (Ethomeen C-25)(Polyoxyethylene 15) + فيليكس (K<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(Vulpex) تمت دراسة فعالية مستحلب الزيت في الماء في صورته التقليدية مع نفس المستحلب بعد تحسينه باستخدام جزيئات نانو أكسيد زنك تركيز 5%. وتم تقييم النتائج على العينات التجريبية باستخدام مجموعة من الفحوص والاختبارات، بما في ذلك دراسة الخواص الفيزيائية للحجر المعالج، وقياس التغير اللوني، وزاوية اتصال الماء، والفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح SEM، والفحص بالميكروسكوب الجسم، والتحليل بمطيافية الرامان، أظهرت النتائج عدم كفاءة مستحلب الزيت في الماء في صورته التقليدية في تنظيف الحجر الجيري من إفرازات الخفافيش، في حين أثبتت كفاءة نفس المستحلب بعد تحسينه باستخدام جزيئات نانو أكسيد زنك بتركيز 5% في تنظيف الحجر الجيري من إفرازات الخفافيش، وكذلك قدرته على التغلغل داخل مسام الحجر وتغليف حبيبات الحجر، ومن ثم إكساب الحجر خاصية طرد الماء؛ حيث إن قيمة زاوية اتصال الماء = (110.4°)، ليكون أكثر تحملاً لعوامل التلف في المستقبل. وسجل التغير اللوني أقل قيمة ( $\Delta E=2.7$ ) حيث إنها قيمة مقبولة عالمياً، وأكدت الاختبارات أن إضافة نانو أكسيد زنك تركيز 5% إلى مستحلب الزيت في الماء ساعدت في تحسين الخصائص الفيزيائية للحجر المعالج حيث سجلت الكثافة (1.250 جم/سم<sup>3</sup>)، والمسامية (4.993%)، وامتصاص الماء (2.03%).

**الكلمات الدالة:** الحجر الجيري، حصن بابلون، مخلفات الخفافيش، مستحلبات الزيت في الماء، نانو أكسيد الزنك، الميكروسكوب الإلكتروني الماسح، مطيافية الرامان.

**Abstract:**

The study is concerned with evaluating the effectiveness of an Oil in Water emulsion as a traditional cleaning material and its improvement with Zinc oxide nano-emulsion in cleaning the limestone from the bat excretions in Fort Babylon (Blood, Urine, Guano) which accumulates on its walls and floors, so this research aims to study the possibility of cleaning the limestone and improving its physical properties that have been damaged, by evaluating the efficiency of a nano

emulsion used on experimental samples.(O/W microemulsion)It is (Ethomeen C-25) (Polyoxyethylene 15)+ (Vulpex)(K<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) and using the same emulsion after hybridizing it with zinc nano-oxide in concentration 5%,The results of the study were evaluated on the experimental samples by conducting a set of examinations and tests, the most important of which is the study of the physical properties. measuring the color changing, measuring the water contact angle, and examining with a scanning electron microscope (SEM), and examination by stereomicroscope, and analysis by Raman spectroscopy, and it was shown through examination and testing conventional emulsion inefficiency to clean the limestone from bay excretions while the ability of the hybrid emulsion with nano-zinc oxide with a concentration of 5% to clean limestone from bat excretions, as well as its ability to penetrate into the pores of the stone and granule packaging, as well as giving the stone the property of repelling water, as the value of the water contact angle = (110.4°),to be more tolerant of damage factors in the future. Color changing measurement, the lowest value was recorded ( $\Delta E=2.7$ ) as it is an internationally accepted value, and tests confirmed that adding nano-zinc oxide at a concentration of 5% to the oil-in-water emulsion helped improve the physical properties of the treated stone, as it recorded a density = (1.250 g / cm<sup>3</sup>), and porosity = (4.993%), water absorption = (2.03%).

**Keywords:** limestone, Babylon Fortress, Bat excretion, Oil-in-Water emulsion, zinc oxide nanoparticles, SEM, Raman Spectroscopy.

## 1. المقدمة

يعد حصن بابلون بمصر القديمة من أقدم الحصون الرومانية<sup>1</sup> ويعد الحجر الجيري Limestone هو وحدة البناء الرئيسية بحصن بابلون، ويعد هذا الحجر من أهم أنواع الأحجار التي استخدمها المصري القديم في التشييد.

(ب)

(أ)



شكل رقم (1) (أ) منظر علوي للبرج الجنوبي بحصن بابلون (ب) صورة جانبية علوية للبرج الجنوبي بحصن بابلون  
(After: alhadath.net, 2023)

1 يوسف، جورج سعيد، رمسيس، رانيا مجدي، محمد، أسماء سيد، حصن بابلون ومدينة بابلون "دراسة أثرية وتاريخية عن حصن بابلون ومدينة بابلون ومصر القديمة قديماً وحديثاً"، 2018، ص 32

## تقييم فعالية مستحلبات الزيت في الماء التقليدية والمحسنة بجزئيات نانوية في تنظيف الأحجار الجيرية الأثرية من إفرازات الخفافيش

يعد حصن بابلون واحداً من أهم الحصون الرومانية في مصر، وتم بناؤه في منتصف القرن الثاني الميلادي على يد الإمبراطور تراجان، وذلك لحماية مصر من التهديدات الخارجية والداخلية، وللسيطرة على الطريق الرئيسي الذي يربط بين الوجه القبلي والبحري لمصر. ويقع حصن بابلون على بعد حوالي 6 كيلومترات إلى الجنوب من مدينة القاهرة الحديثة، ويتألف من جدران سميقة مصنوعة من الحجر الجيري، وكان يضم عدة أبراج وقاعات ومصانع للأسلحة والأدوات العسكرية الأخرى.

وقد كان حصن بابلون مركزاً هاماً للاحتفالات الدينية والثقافية أيضاً، وكان يضم معابد لعدة آلهة مصرية ورومانية، بما في ذلك معبد إيزيس ومعبد سيرابيس ومعبد يوبيتر. ويعتبر حصن بابلون موقعاً سياحياً شهيراً في مصر الحديثة، ويتمتع بشهرة كبيرة بين الزوار الذين يأتون لزيارة هذا الحصن التاريخي واستكشاف تاريخ مصر الروماني<sup>2</sup>. ومن الجدير بالذكر أن المباني الحجرية تتعرض للتدمير بسبب عوامل داخلية وخارجية. بعض هذه العوامل غير مقصودة وتحدث بسبب التركيب المعدني للحجر أثناء تكوينه، مما يؤثر على خواصه الفيزيائية (كالمسامية والنفاذية وامتصاص الماء والكثافة) والكيميائية. تسمى هذه العوامل "عوامل التلف الداخلية"<sup>3</sup>. بينما تتعرض المباني الحجرية للتدمير بسبب عوامل تلف خارجية، مثل تغيرات درجة الحرارة أثناء الليل والنهار، الإضاءة لتوافر أشعة مضرّة بالأثر كالأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية، تغيرات الرطوبة النسبية، كما يمكن أن تتعرض المباني الحجرية للتدمير بسبب الحيوانات الضارة، مثل الثعابين والخفافيش. وتسبب إفرازات الخفافيش تحديداً تغيرات في تركيب الحجر الجيري، وهذا ما تعرض له حصن بابلون؛ حيث شكلت إفرازات الخفافيش تكلسات على سطح حوائط البرج الجنوبي بالحصن.

والحجر الجيري من حيث التركيب والخواص هو حجر رسوبي، ويتكون الحجر الجيري من عدة معادن أساسية منها: الكالسيت والأرجونيت والدولوميت، وبعض الأحجار الجيرية عبارة عن كربونات كالسيوم نقية، وبعضها به نسبة ضئيلة من الحديد والماغنيسيوم والمعادن الأخرى<sup>4</sup>. وتُعد الأحجار الجيرية ذات مسامية عالية؛ حيث تظل الحبيبات المعدنية للأحجار الجيرية محتفظة بشكلها شبه الكروي أو غير المنتظم مما يسمح بتكون الفراغات<sup>5</sup>. وتمثل الاتساخات المتراكمة على أسطح الأحجار الجيرية بسبب إفرازات الخفافيش ضرراً كبيراً للأحجار الأثرية، فالتكلسات المتراكمة تؤدي إلى تلف وضعف الحجر وفقده، ومع ذلك فإن التطور العلمي والتقني أمد البحث العلمي بأحدث المواد والطرق لإزالة هذه الاتساخات وكسر الروابط بينها وبين وسطح الأثر، وما ترتب عليه من تغلغل مركبات الإتساخ داخل مسام الأسطح الحجرية، ومن ثم تلف وضعف وهشاشة الحجر وفقده. ولذا كان من الضروري الإفادة من هذا التطور العلمي لعلاج تأثيرات هذه الاتساخات واستعادة شكل وخواص الحجر الطبيعي، حفاظاً على التراث الحضاري من التلف والدمار، ويهدف هذا البحث بشكل أساسي إلى دراسة إمكانية تنظيف الحجر الجيري

2 Sheehan, P.G., *Babylon of Egypt, the archaeology of old Cairo and origins of the city*, Revised Edition, 2010, P:25

3 حمدي، أميرة عبد الحكيم، دراسة مقارنة في استخدام الإنزيمات وأشعة الليزر في تنظيف أسطح الأحجار الجيرية والرملية الأثرية تطبيقاً على بعض النماذج المختارة، ماجستير، قسم الترميم، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2016، ص 27

5 الكفافي، عبد الحميد عبد الحميد، دراسات علمية تجريبية وتطبيقية في علاج وصيانة الأحجار الجيرية في بعض المباني الأثرية في مصر من التلف البيولوجي، ماجستير، قسم الترميم، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2006، ص 15.

6 أحمد، أحمد أبو اليمين، دراسة علاج وصيانة بعض التماثيل الفرعونية والرومانية المنحوتة من الحجر الجيري والرخام، تطبيقاً على بعض التماثيل المعروضة في المتحف المفتوح بأخميم وأبيدوس بسوهاج، ماجستير، قسم الترميم، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2005، ص 67.

المستخدم في المباني الأثرية من إفرازات الخفافيش تطبيقاً على مبنى البرج الجنوبي لحصن بابليون، وتحسين خواصه الفيزيائية وإكساب الحجر صفة طرد الماء ليكون أكثر مقاومة لعوامل التلف مستقبلاً.

ومن الجدير بالذكر أن الخفافيش تعيش في أسقف المباني، وتفرز مخلفاتها (بول، براز، دماء) على الجدران، وهي تقع صعبة الإزالة. وعند تعرض الإفرازات الصلبة والسائلة للرطوبة السائدة في البيئة المحيطة سواء عن طريق الرطوبة النسبية أو عن طريق الأمطار فإن هذه الإفرازات تتفاعل مع الماء فتكون أملاح النترات.<sup>6</sup> وقد أثبتت الدراسات العلمية أنه يمكن لمستعمرة مكونة من (50) خفاش فقط إنتاج ما يقرب من (6-9) كجم من المخلفات الصلبة (Guano) وأكثر من 33 لتر من البول (Urine) خلال أشهر النشاط، وتحتوي الفضلات الصلبة على: 10% نيتروجين، 7% فوسفات، 2% كالسيوم، إضافة إلى الماغنيسيوم والبوتاسيوم والألومنيوم والحديد والكبريت. أما الفضلات السائلة (البول) فتحتوي على النيتروجين في صورة 63% يوريا، 6% أمونيا، 1% حمض يوريك، بالإضافة إلى نسبة أملاح البوتاسيوم والكبريت والكلور.<sup>7</sup>

وتسبب إفرازات الخفافيش تغيرات كيميائية في الحجر الجيري المستخدم في المباني الأثرية، حيث تعمل بكتريا النيتروجين الموجودة بسبب هذه الإفرازات على إنتاج مركبات مثل الأمونيا وأحماض النيتروز والنيتريك، تتفاعل هذه المركبات مع الحجر الجيري (كربونات الكالسيوم) وتحوله إلى نترات الكالسيوم، وهي أملاح هشة قابلة للذوبان في الماء. بعض أنواع البكتريا تؤدي إلى عمليات الأكسدة والاختزال، مما يؤدي إلى تكوين أحماض قوية أو ضعيفة، وتؤدي هذه المركبات إلى تآكل وتحلل الحجر الجيري. علاوة على ذلك، تسبب الكائنات الدقيقة التي تنمو على الإفرازات العضوية التلف الفيزيوكيميائي وتغير اللون للحجر. وعندما تتفاعل هذه المركبات مع المكونات العضوية وغير العضوية لمواد البناء، فإنها تتسبب في تلفها. ويحتاج الحجر الجيري الأثري إلى تنظيف البقع الناتجة عن إفرازات الخفافيش باستخدام مواد منظفة تقوم بإزالة الملوثات المتغلغلة داخل المسام وعلى سطح الحجر، للتخلص من الإفرازات المحتوية على النيتروجين والكبريت والفوسفور، وما تسببه تجوية أملاح النترات والفوسفات والكبريتات من نمو للفطريات والكائنات المجهرية، مما يؤدي إلى تغيير لون الأسطح الأثرية وتغيير الحموضة.<sup>8</sup>

وتؤدي إفرازات الخفافيش إلى تبلور الأملاح داخل المسام وعلى سطح الحجر، مما يسبب الانفصال والتفكك الحبيبي والضعف والهشاشة. وقد تسببت الأملاح المختلفة بما لها من خصائص مختلفة من قابلية الذوبان والحجم الجزيئي، وطريقة تحرك الملح داخل مسام الحجر وظهوره على السطح ومدى سرعة تبلوره وتميؤه إلى إحداث ضغط التبلور على الأحجار، مما يؤدي إلى تدهور الأحجار وتلفها.<sup>9</sup> ولذلك، يجب التخلص من بقع الاتساخات ومخلفات الخفافيش

من على سطح الحجر باستخدام مادة منظفة تقوم بتنظيف السطح الخارجي للحجر والمسام من الملوثات المتغلغلة داخله، بالإضافة إلى تغطية حبيبات الحجر الجيري بطبقة تجعلها طاردة للماء. وبذلك يصبح الحجر المعالج أكثر مقاومة لعوامل التلف البيئية المحيطة به، ويكتسب خواص جديدة تساعد في تحسين مقاومته لعوامل التلف الناتجة عن إفرازات الخفافيش، مستقبلاً، خاصة في الآثار الحجرية الثابتة.

7 الكفافي، عبد الحميد عبد الحميد، دراسات علمية تجريبية وتطبيقية في علاج وصيانة الأحجار الجيرية، رسالة ماجستير، 2006، ص: ب.

8 حمدي، أميرة عبد الحكيم، دراسة مقارنة في استخدام الإنزيمات وأشعة الليزر في تنظيف أسطح الأحجار الجيرية والرملية الأثرية، رسالة ماجستير، 2016، ص: 75.

9 Ellewssen, K.M., Salt damage around a bat roost at Urnes Stave Church, masters Dissertation, UIO Department of Archaeology, Conservation and History, University of OSLO, 2019, P:85

10 Hales, J., The Damages Caused by Insectivorous Bats on Historical Surfaces. PHD. University College of London, 2017, P95.

## تقييم فعالية مستحلبات الزيت في الماء التقليدية والمحسنة بجزيئات نانوية في تنظيف الأحجار الجيرية الأثرية من إفرازات الخفافيش

ومن أجل الحفاظ على المباني الأثرية من التأثيرات المتلفة، يجب أيضا اتخاذ الإجراءات اللازمة، مثل تخفيض نسبة الرطوبة والحرارة داخل هذه المباني، والتخلص من إفرازات الخفافيش وتنظيف البقع الناتجة عنها، كما يمكن استخدام تقنيات الحماية الحديثة مثل عمل طبقات حماية على سطح الحجر للحد من تأثير الإفرازات العضوية وحماية الحجر من عوامل التآكل الطبيعية. كما يجب الحرص على تنظيف البقع الناتجة عن أي مصدر آخر للحفاظ على مظهر المباني الأثرية وقيمتها التاريخية والثقافية.

(ب)



(أ)



شكل رقم (2) يوضح الصورة (أ) تمثل بقع الإفرازات على أحد الحوائط الداخلية والصورة (ب) تمثل بقع الإفرازات على الحوائط العلوية الداخلية بالبرج الجنوبي بحصن بابلون ويظهر صبغة الحوائط بألوان الإفرازات (تصوير الباحثة).

ودائما ما يحاول العلماء والمتخصصون في مجال الترميم البحث عن طرق حديثة لتنظيف الحجر الجيري من الملوثات دون التأثير سلبيًا على سلامة الأثر. ويأتي هذا في إطار محاولة تجنب عيوب الطرق التقليدية في التنظيف. ولذلك، بدأ الباحثون في استخدام المواد النانوية في التنظيف، لأنها تتميز بخواص وفعالية كبيرة في التخلص من ملوثات الآثار دون التأثير على سلامة الأثر غالبًا. كما تعمل هذه المواد كمواد محسنة لخواص الحجر، حيث تحسن خواصه الفيزيائية التي تأثرت بعوامل التلف المختلفة. ومنح الحجر المعالج خواص جديدة تساعد في زيادة مقاومة الحجر لعوامل تلف البيئة المحيطة، أو تحسن من خواصه الفيزيائية والميكانيكية التي تأثرت بعوامل التلف المختلفة<sup>10</sup>. وقد تم في هذه الدراسة تقييم فعالية مستحلب الزيت في الماء المكون من الإيثومين (Ethomeen C-25) + (Polyoxyethylene 15) (Vulpex) + (potassium methyl cyclohexy) ( $K_5P_3O_{10}$ )، والذي تم تحسين جزيئاته بإضافة نانو أكسيد زنك تركيز 5% (ZnO NPs)<sup>11</sup> في تنظيف أسطح أحجار البرج الجنوبي بحصن بابلون من إفرازات الخفافيش، وتقييم كفاءة المستحلب النانوي في تحسين خواص الحجر الجيري الفيزيائية، وتم التقييم باستخدام طرق الفحص والدراسة الحديثة.

11 حسنين، أحمد عبد العزيز، دراسة تجريبية وتطبيقية باستخدام المواد النانومترية في علاج وصيانة مواد البناء في المباني الأثرية "تطبيقاً على أحد المباني الأثرية بمدينة رشيد"، دكتوراة، قسم الترميم، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2018، ص53.  
12 Bader, Ala M. Ashry Nabil A. Abd El-Tawab, Cleaning of ISIS tembel's mural painting in Upper Egypt using Zinc Oxide Nanoparticles and Nano Ionic detergent. International Journal of Conservation Science, vol.7, issue.2, 2016, p. 454.

## 1- مواد وطرق الدراسة

### 1-1- مواد الدراسة

#### 1-1-1- إعداد مادة التنظيف النانوية

تستند هذه الدراسة على مقارنة بين مستحلب الزيت في الماء (Oil in Water emulsion) وهو عبارة عن الإيثومين (potassium methyl cyclohexy) (Vulpex)+(Polyoxyethylene 15) (Ethomeen C-25)  $(K_5P_3O_{10})$  بنسبة (1:1) كمادة تنظيف تقليدية، واستخدام نفس المستحلب بعد تحسين جزيئاته بإضافة 2جم نانو أكسيد زنك (ZnO NPs) تركيز 5% لكل 100مل مستحلب. وقد تم استخدام هذا المركب سابقاً في تنظيف الصور الجدارية في معبد إيزيس بصعيد مصر من مخلفات الخفافيش، وقد أثبت كفاءته<sup>12</sup>.

وتعتمد فكرة المستحلب (O/W microemulsion) على إزالة نواتج التلف من على سطح الحجر الجيري المسامي المحب للماء (Hydrophilic surface) باستخدام مزيلات Micelles بحجم نانوى تسمى Surfactants، حيث يتم إذابة البقع الكارهة للماء في مستحلبات (O/W)، لإحداث تفاعل بين المذيب العضوي القطبي وغير القطبي، التي لا تتفاعل مع بعضها للحصول على مركب كيميائي متجانس واحد في الخصائص الكيميائية والفيزيائية والحرارية. ويتم الامتزاج والتفاعل مع المذيب العضوي، سواء كان قطبياً أو غير قطبياً، للحصول على مركب واحد متجانس كيميائياً<sup>13</sup>.

وقد استخدم في هذه الدراسة مواد خافضة للتوتر السطحي غير أيونية، كمادة تنظيف لإزالة تكلسات إفرزات الخفافيش من سطح الحجر الجيري، وذلك باستخدام مزيج من (الإيثومين) (Ethomeen C25) (ألكيل بولي جليكوسيدات) (APG) (Alkyl polyglycosides)، بالإضافة إلى مادة تنظيف (potassium (liquid Vulpex soap) methyl cyclohexy)  $(K_5P_3O_{10})$  بنسبة (1:1) للحصول على مستحلب دقيق يستخدم في تنظيف الأحجار الجيرية من البقع البروتينية (دم، بول، براز) وغير ضار بالآثر ويعتبر بديلاً للمذيبات العضوية.

والجدير بالذكر أيضاً أنه تم تحسين جزيئات المستحلب السابق بإضافة مادة نانوية، حيث تعمل هذه المادة على تحسين خواص المستحلب التقليدي، وكذلك تغليف الحبيبات المكونة للحجر وملء المسام، مما يجعله طارداً للماء، وتم ذلك بإضافة جزيئات أكسيد الزنك النانوية، لعمل خليط من المستحلب التقليدي ونانو أكسيد زنك بتركيز 5%. وتم الخلط بنسبة (1:1)<sup>14</sup> وبيانات المادة النانوية كالتالي: Zinc Oxide (ZnO) Powder-CAS#: 1314-13-2. (تم شراؤه من شركة (US Research Nanomaterials, Inc) (برقم منتج (US3590) بلد الصنع هيوستن - الولايات المتحدة الأمريكية).

13 Bader, Ala M. Ashry Nabil A. Abd El-Tawab, Cleaning of ISIS tembel's mural painting in Upper Egypt using Zinc Oxide Nanoparticles and Nano Ionic detergent. International Journal of Conservation Science, vol.7, issue.2, 2016, p. 454.

14 Baglioni, Piero. Dei, Luigi. Carreti, Emiliano, Solubilization of Acrylic and Vinyl polymers in Application of Microemulsion and Micelles to Cultural Heritage, Nanocontainer solutions conservation, Langmuir, vol.19, No.19,2003, pp. 7867-7868

15 Bader, Ala M. Ashry Nabil A. Abd El-Tawab, Cleaning of ISIS tembel's mural painting in Upper Egypt, p. 452

16 Mohammed A. Aldoasri; Sawsan S. Darwish; Mahmoud A. Adam; Nagib A. Elmarzugi and Sayed M. Ahmed, Evaluation of preventive performance of kaolin and calcium hydroxide

## تقييم فعالية مستحلبات الزيت في الماء التقليدية والمحسنة بجزئيات نانوية في تنظيف الأحجار الجيرية الأثرية من إفرازات الخفافيش

### 2-1-1- تجهيز العينات

تم إعداد عينات تجريبية في شكل مكعبات 3سم×3سم×3 سم من كسر الحجر الجيري المتساقطة على أرضية البرج الجنوبي بحصن بابلون؛ حيث يوجد عليها بقع مخلفات الخفافيش وخضعت لتقادم طبيعي نتيجة وجودها لفترة زمنية كبيرة، ولكن تم عمل تقادم اصطناعي حراري للعينات بوضعها في فرن التجفيف بدرجة 105°م لمدة 24 ساعة، ثم قياس أوزانها، ثم غمر العينات في الماء لمدة 18 ساعة، ثم وضع العينات في فرن التجفيف لمدة 8 ساعات، ثم ترك العينات لتبرد في درجة حرارة الغرفة لمدة 18 ساعة للتأكد من الجفاف والتطير، وتكرار هذه العملية 12 دورة متتالية.

15

### 2-1-2- طرق الدراسة

#### 1-2-1- التحليل بحيود الأشعة السينية (XRD) X-Ray Diffraction Analysis

تم أخذ عينات من الحجر الجيري موضوع الدراسة، لتحديد المركبات المعدنية بالعينات، والتعرف على تركيب الإفرازات المتكلسة على سطح الحجر. وتم التحليل بإدارة البحوث وصيانة الآثار معمل الأشعة السينية بقطاع المشروعات بوزارة السياحة والآثار وبيانات الجهاز كالتالي:

(Philips analytical x-ray) diffractometer type:pw1710, with Cu tube anode; generator tension 40kv and generator current 30MA.the Cu k alpha radiation consists of k alpha 1(0.154060) nm. The start position (2theta 5.0100) end position (2theta 69.9900). Software (which used for identifying the components “x” pert high score. version2003.

#### 2-2-1- التحليل بمطيافية الرامان Raman Spectrum

تم تحليل العينات الدراسية لمعرفة المركبات العضوية والكربونية الموجودة بالحجر الجيري، وبخاصة الأحماض التي تفاعلت مع الحجر الجيري مكونه أملاح هشة قابلة للذوبان في الماء، لمعرفة مدى تأثير مخلفات الخفافيش على الحجر الجيري، وتم التحليل بمعمل الرامان بالمتحف المصري الكبير ماركة:

(Raman spectroscopy - BRUKER (SENTERRA II)

#### 3-2-1- التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء FTIR

تم تحليل العينات الملوثة بالانساختات لمعرفة تركيب الانساختات العضوية الموجودة على سطح الحجر ومدى التلف الكيميائي الذي حدث للحجر الجيري؛ حيث ظهرت المجموعة الوظيفية (amide I و amide II) بالعينات دلالة على وجود مواد بروتينية بالعينات، والمجموعة الوظيفية الخاصة بالنترات (NH) دلالة على وجود الأمونيا. وتم إجراء التحليل بإدارة البحوث وصيانة الآثار معمل الأشعة السينية بقطاع المشروعات بوزارة السياحة والآثار وبيانات الجهاز كالتالي:

(FT-IR spectrometer from Bruker Optics model vertex 70 mid- Infrared source with spectral range (4000-400) cm<sup>-1</sup> Measure the spectrum of the sample using ATR accessory

nanocomposites in strengthening the outdoor carved limestone, Archeopological Sciences, Vol.11, Issue7, July,2019, pp.3389-3405.

which have crystal diamond and without sample preparation and compare the resulting spectra of a standard.

#### 4-2-1- الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح SEM

تم فحص العينات بعد التنظيف بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح لإمكانية عقد مقارنة بين نتيجة التنظيف على العينات المعالجة بمستحلب (Ethomeen C25+Vulpex) كمادة تنظيف تقليدية ونفس المستحلب بعد تحسين جزيئاته بإضافة نانو أكسيد زنك 5% في التنظيف، ومدى تغلغل كل منهما داخل مسام الحجر لتوفير عنصري التنظيف والتقوية لحبيبات الحجر الجيري، وتم الفحص بمعمل الميكروسكوب الإلكتروني الماسح بالمتحف المصري الكبير وبيانات الجهاز كالتالي:

(FEI Quanta 3D 200i Edx/thermofisher pathfinder Operated under conditions of low vacuum for acceleration voltage 20.0-30.0kv using large field detector with working distance 15-17mm.

#### 5-2-1- الفحص بالميكروسكوب المجسم Stereo microscope

تم فحص العينات التجريبية بعد التنظيف بالميكروسكوب المجسم لعقد مقارنة بين العينات التي تم تنظيفها بمستحلب (Ethomeen C25+ Vulpex) كمادة تنظيف تقليدية والعينات التي تم تنظيفها بنفس المستحلب بعد تحسين جزيئاته بإضافة نانو أكسيد زنك 5% للتمكن من تحديد كفاءة كل منهما في تنظيف سطح الحجر الجيري. تم الفحص بمعامل الترميم بالمتحف المصري الكبير.

#### 6-2-1- قياس زاوية اتصال الماء Water contact angle

تم قياس زاوية اتصال الماء بسطح الحجر الجيري لتقييم قدرة سطح الحجر على طرد الماء، حيث أثبتت البحوث الحديثة أن إضافة المواد النانوية إلى مواد التنظيف التقليدية تُحسن من خصائصها وتعمل على تغليف الحبيبات المكونة للأحجار الأثرية وملء المسام فتصبح طاردة للماء سواء الآثار الثابتة أو المنقولة، وقد تم الاختبار بكلية الدراسات العليا للنانوتكنولوجي بجامعة القاهرة وبيانات الجهاز كالتالي:

Model T330, Generated with OneAttension Version 2.7(r5433), the volume of the drops were 7.29  $\mu$ l. Company name: biolinscien-tific, Place: Finland

#### 7-2-1- قياس التغير اللوني Color changing measurement

من أهم مبادئ الترميم الحفاظ على المظهر الخارجي للأثر لذا وجب تقييم مدى تأثير المستحلب النانوي على درجة لون الأحجار الأثرية وقد تم قياس مدى التغير اللوني للعينات التجريبية بهدف تحديد درجة التغير اللوني عن اللون الأصلي للعينات قبل المعالجة حيث أنه يجب ألا تتعدى درجة التغير اللوني ( $\Delta E \leq 5$ ) درجات وفقاً للمعايير العالمية حتى تكون غير ملاحظة للعين المجردة. وقد تم قياس التغير اللوني بمعامل الترميم بالمتحف المصري الكبير وبيانات الجهاز كالتالي:

-Mode in Japan.Konica Minolta, Model INC CM-700d

#### 8-2-1- قياس الخواص الفيزيائية Physical properties

تم قياس الخواص الفيزيائية (الكثافة، المسامية، امتصاص الماء) للعينات قبل وضع الاتساخات عليها (عينات قياسية)، ثم قياس خواصها الفيزيائية بعد المعالجة بالمستحلب التقليدي وعينات أخرى بعد المعالجة بالمستحلب النانوي، وذلك



## تقييم فعالية مستحلبات الزيت في الماء التقليديّة والمحسنة بجزئيات نانوية في تنظيف الأحجار الجيرية الأثرية من إفرازات الخفافيش

لعدّد مقارنة بين العينات القياسية والعيّنات المعالجة لتقييم فاعلية المستحلب في تحسين الخواص الفيزيائية للحجر الجيري.

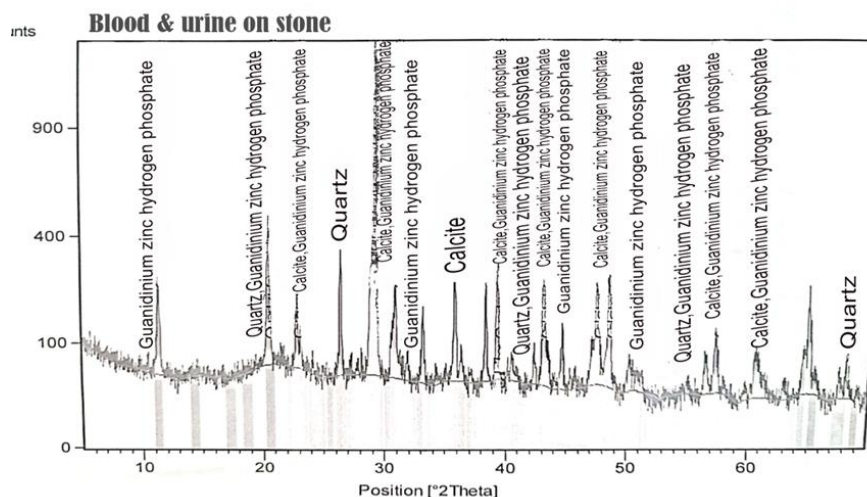
### 2- النتائج والمناقشة

#### 1-2- التحليل بحيود الأشعة السينية XRD

عند تحليل العينات بحيود الأشعة السينية وجد أن العينة تتكون من الكالسيت ( $\text{CaCO}_3$ ) والكوارتز ( $\text{SiO}_2$ ) وهي العناصر الأساسية بالحجر الجيري، وجواندينوم زنك هيدروجين فوسفات Guanidinium Zinc Hydrogen Phosphate (excretions) حيث أن جواندينوم زنك هيدروجين فوسفات ( $\text{C}_2\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_8\text{P}_2\text{Zn}$ ) دليل على وجود البروتين الحيوي (جدول رقم 1) <sup>16</sup>. كذلك وجود الجبس  $(\text{CaSO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  (كبريتات الكالسيوم المائية)، أيضاً وجود يوديد الأمونيوم ( $\text{NH}_4\text{I}$ ) وهو عبارة عن اتحاد الأمونيوم واليود (نظراً لتوافر اليوريا) (جدول رقم 2) حيث أن يوديد الأمونيوم هو حمض لأنه عندما يذوب في الماء، تتفاعل بعض أيونات الأمونيوم مع الماء مكوناً الأمونيا ( $\text{NH}_3$ ) والهيدرونيوم <sup>17</sup>.

جدول رقم (1) يمثل نتائج تحليل XRD لعينة حجر جيري ملوثة ببول الخفافيش

No	Compound name	Chemical formula	Ratio (%)
1	Calcite	$\text{Ca} (\text{CO}_3)$	72
2	Quartz	$\text{SiO}_2$	43
3	Guanidinium Zinc hydrogen phosphate	$\text{C}_2\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_8\text{P}_2\text{Zn}$	30



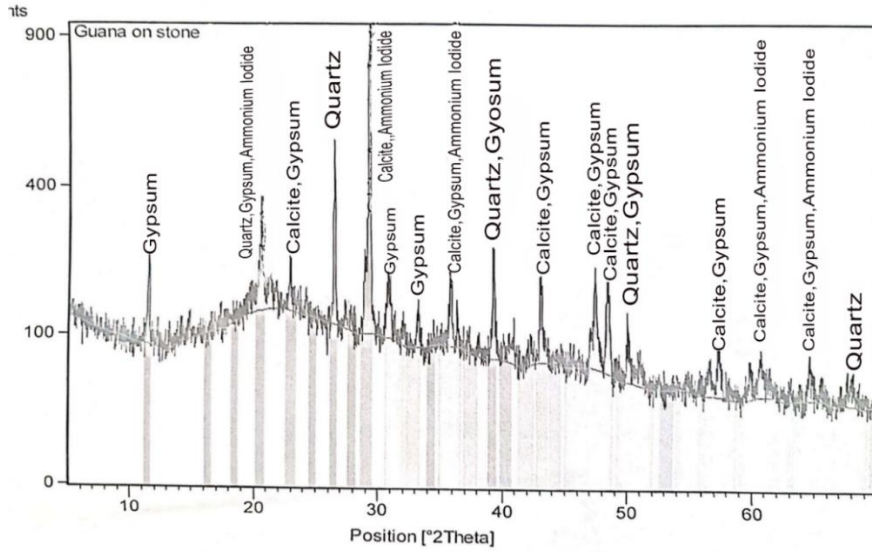
شكل رقم (3) يوضح نمط حيود الأشعة السينية لعينة حجر جيري ملوثة بدم وبول الخفافيش

17 Michael, <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com>, 2017, Egypt (2022)

18 <https://ar.acid-properties.com/q/7390937>, Egypt (2022)

جدول رقم (2) يوضح نتائج تحليل XRD لعينة حجر جيري ملوثة ببراز الخفاش

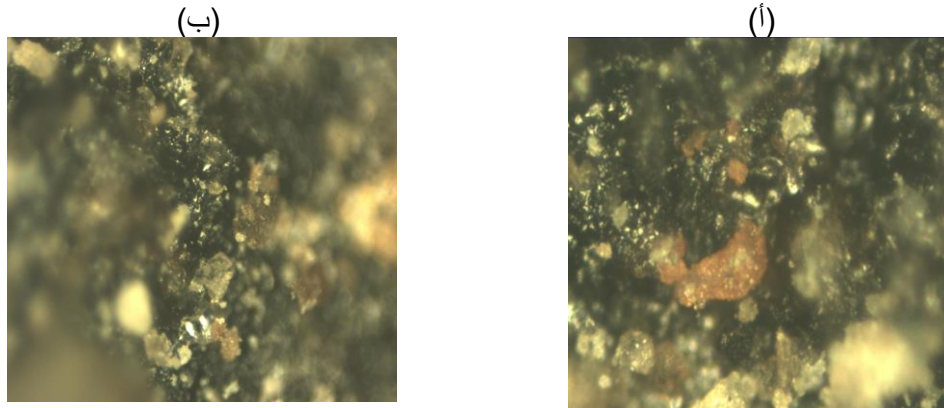
No.	Compound name	Chemical formula	Ratio (%)
1	Calcite	Ca (CO <sub>3</sub> )	47
2	Quartz	SiO <sub>2</sub>	27
3	Gypsum	Ca (SO <sub>4</sub> ) (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	18
4	Ammonium Iodide	NH <sub>4</sub> I	9



شكل (4) يوضح نمط حيود الأشعة السينية لعينة حجر جيري ملوثة ببراز الخفاش

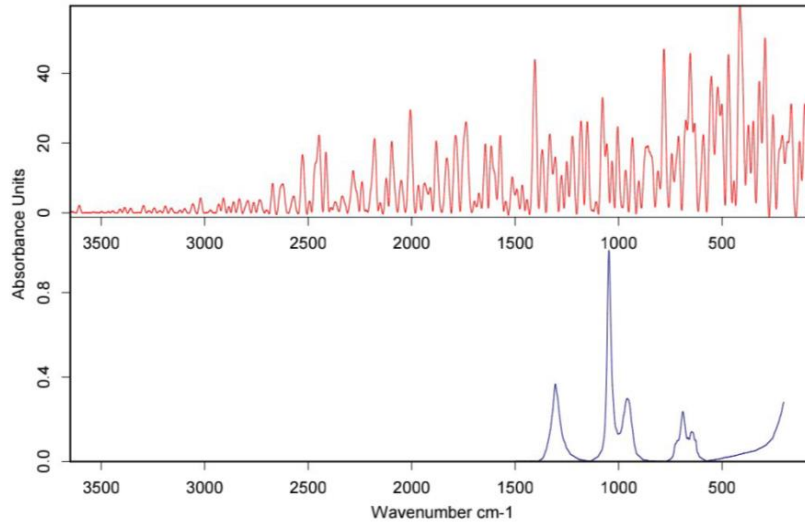
## 2-2- التحليل بمطيافية الرامان Raman spectrum

أثبت تحليل العينات توافر أحماض الكبريتيك (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) وأحماض النيتريك (HNO<sub>3</sub>) وحمض البيروديك (HIO<sub>4</sub>)، نتيجة وجود إفرزات الخفافيش على العينات.



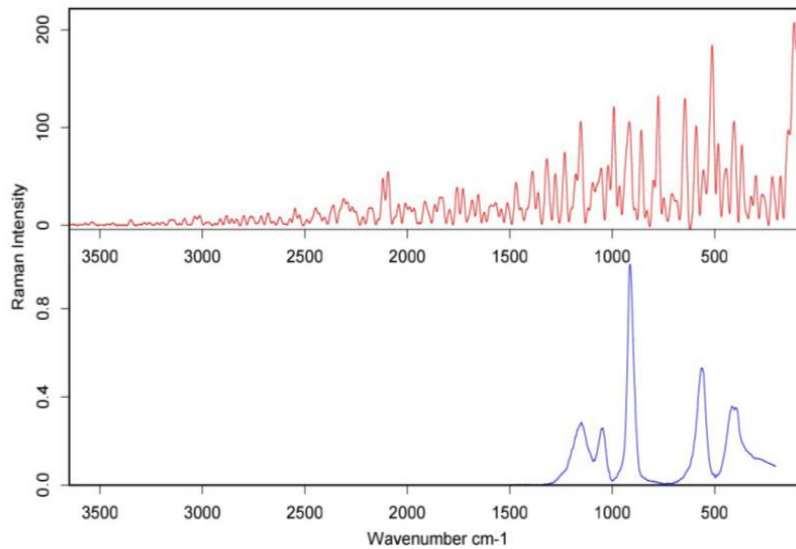
شكل رقم (5) تمثل الصورة (أ) عينة الحجر الملوثة ببول الخفاش والصورة (ب) عينة الحجر الملوثة ببراز الخفاش

## تقييم فعالية مستحلبات الزيت في الماء التقليدية والمحسنة بجزيئات نانوية في تنظيف الأحجار الجيرية الأثرية من إفرزات الخفافيش



شكل رقم (6) يوضح نمط الرامان لعينة حجر جبيري ملوثة بإفرزات الخفافيش وظهور حمض النيتريك

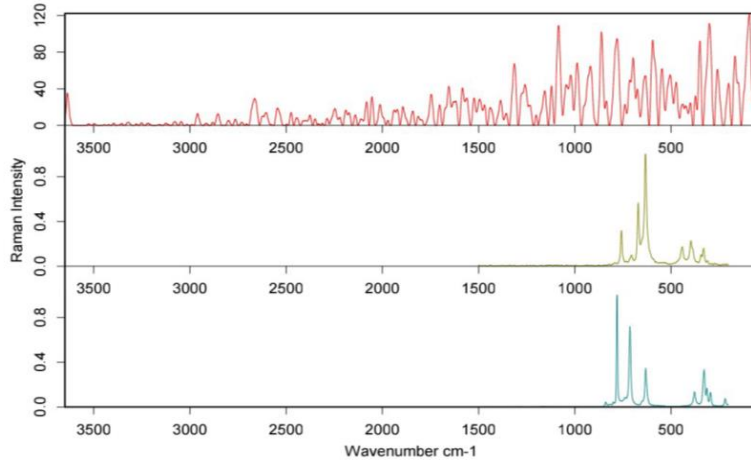
يتضح من تحليل الرامان للعينة الحجرية (شكل رقم 6) وجود حمض النيتريك ( $HNO_3$ )، الناتج عن وجود الأمونيا بإفرزات الخفافيش، وهو حمض قوى يسبب التآكل بشدة في درجات الحرارة المعتدلة عديم اللون يتفاعل مع المركبات العضوية، يؤكسد اليود والفسفور والكبريت الثماني ( $S_8$ ) إلى حمض الأيوديك وحمض الفوسفوريك وحمض الكبريتيك يتفاعل مع البروتينات خاصة إذا احتوى البروتين على أحماض أمينية (متوفرة في مخلفات الخفافيش).<sup>18</sup>



شكل رقم (7) يوضح نمط الرامان لعينة حجر جبيري ملوثة بإفرزات الخفافيش وظهور حمض الكبريتيك.

19 Salem, S.M., El-Raghy, S.A., El-Shafei, A.A., El-Shahat, M.M., Chemical and mineralogical study of Nitric Acid corrosion on Historical limestone monuments in Cairo, Egypt, Journal of material in Civil Engineering, vol.27,2015, pp1-9

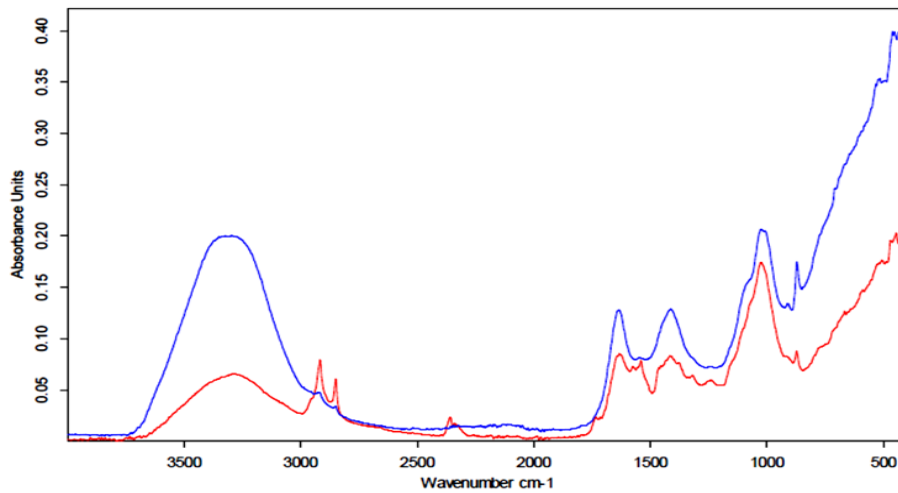
يتضح من تحليل الرامان للعينة الحجرية (شكل رقم 7) وجود حمض الكبريتيك ( $H_2SO_4$ )، الناتج عن وجود الكبريت بمخلفات الخفافيش، وهو حمض معدني قوى قابل للذوبان في الماء وحارق وأكل جداً، زيتي القوام لا رائحة له ويحتوي أيضاً على ثالث أكسيد الكبريت ( $SO_3$ ) وهي مادة كيميائية ينبعث منها الغاز عندما تتحد مع الرطوبة الموجودة بالجو.<sup>19</sup>



شكل رقم (8) يوضح نمط الرامان لعينة حجر جيري ملوثة بإفرازات الخفافيش لحمض البيريوديوك

يتضح من العينة الحجرية (شكل رقم 8) وجود حمض البيريوديوك (حمض فوق اليوديوك) ( $HIO_4$ ) ويسمى أيضاً ميتا فوق اليوديوك، وهو حمض غير عضوي بلوري أبيض اللون، وهو حمض ضعيف ولكنه حمض مؤكسد قوى وسهل الذوبان في الماء مكوناً حمض اليوديوك والماء والأكسجين ويمكن اختزاله إلى حمض اليوديوك في وجود حمض النيتريك وحمض الكبريتيك.<sup>20</sup>

### 3-2- التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء FTIR



شكل رقم (9) يوضح نمط التحليل الطيفي FTIR لمقارنة عينة حجر جيري قياسية وعينة ملوثة بإفرازات الخفافيش

20 <https://www.marefa.org/>, Egypt (2023)

21 أكرم أمير العلي، مصادر الكيمياء، حمض فوق اليوديوك، <https://chemistrysources.com/>، مصر (2023)

## تقييم فعالية مستحلبات الزيت في الماء التقليدية والمحسنة بجزينات نانوية في تنظيف الأحجار الجيرية الأثرية من إفرازات الخفافيش

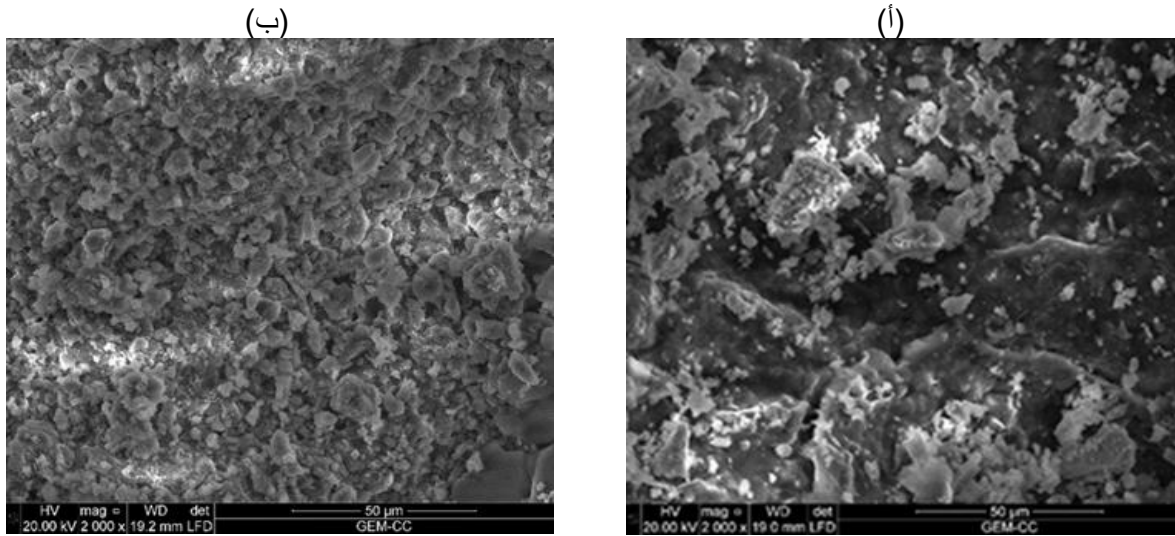
تم تحليل العينات الملوثة بالإفرازات لمعرفة تركيب الاتساخات العضوية الموجودة على سطح الحجر ومدى التلف الكيميائي الذي حدث للحجر الجيري.

وقد ظهرت المجموعة الوظيفية (amide I) عند الطول الموجي (1600-1650) والمجموعة الوظيفية (amide II) عند الطول الموجي (1510-1550) بالعينات دلالة على وجود مواد بروتينية بالعينة وظهور مد (NH) عند الطول الموجي (3250-3490) دلالة على وجود الأمونيا (شكل رقم 9).

### 2- الفحوص والتحليل بعد المعالجة

#### 1-3 الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح SEM

تم فحص العينات بعد المعالجة باستخدام مستحلب الزيت في الماء، قبل وبعد تحسينه بإضافة جزيئات نانو أكسيد الزنك، وذلك باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني الماسح للتأكد من كفاءة المستحلب في التنظيف ومدى تغلغله داخل مسام الحجر لتوفير عنصرى التنظيف والتغليغ لحبيبات الحجر الجيري.



شكل رقم (10) تمثل الصورة (أ) عينة حجر جيري معالجة بمستحلب الزيت في الماء بدون إضافة نانو أكسيد زنك والصورة (ب) تمثل عينة الحجر الجيري المعالجة بمستحلب الزيت في الماء المحسن بنانو أكسيد زنك 5% باستخدام SEM بقوة تكبير

X2000

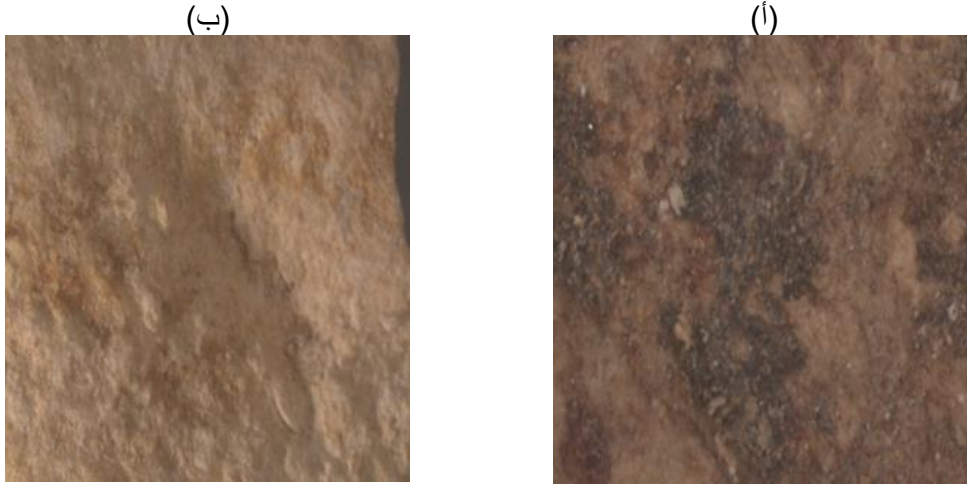
ويتبين من الفحص لعينتي الحجر الجيري، المعالجة بالمستحلب التقليدي (O/W microemulsion) (EthomeenC25+Vulpex) (شكل رقم 10أ) والعينة المعالجة باستخدام المستحلب النانوي (O/W microemulsion) (Ethomeen C-25 +Vulpex) +ZnO NanoPs بتركيز 5% (شكل رقم 10ب)، أن المستحلب النانوي تفوق على المستحلب التقليدي في قدرته على إزالة البقع بالكامل وتغلغل المادة داخل مسام الحجر، والتخلص من مركبات التلف المتغلغلة داخل المسام. كما تغلغل نانو أكسيد الزنك بداخل المسام مما عمل على تغطية الحبيبات المعدنية للحجر الجيري.

#### 2-3 الفحص بالميكروسكوب المجسم

تم فحص العينات الدراسية بعد المعالجة باستخدام مستحلب الزيت في الماء، سواء المستحلب التقليدي (Ethomeen C25+Vulpex) أو بالمستحلب ذاته بعد تحسينه بنانو أكسيد زنك 5%. للتمكن من عقد مقارنة بين نتيجة استخدام كل منهما وتحديد أنسبهما في تنظيف سطح الحجر الجيري من إفرازات الخفافيش. ويتضح أن العينة التي تم معالجتها



بمستحلب الزيت في الماء التقليدي (Ethomeen C-25+Vulpex) (شكل رقم 11 أ) لم يتم التخلص من بقع الإفرازات المتكلسة عليها بشكل كامل، بل لازالت عليها بقع واضحة من إفرازات الخفاش. أما العينة التي تم معالجتها باستخدام مستحلب الزيت في الماء (Ethomeen C-25+Vulpex) الذي تم تحسين جزيئاته بإضافة نانو أكسيد زنك ( ZnO 5% NPs)، (شكل رقم 11 ب) فيتضح التخلص من البقع الناتجة من إفرازات الخفاش بالكامل، مما يثبت كفاءة المستحلب الذي تم تحسين جزيئاته بنانو أكسيد زنك 5% في التخلص من بقع مخلفات الخفاش من على سطح الحجر أكثر من المستحلب التقليدي.



شكل رقم (11) تمثل الصورة (أ) سطح عينة حجر جيرى معالج بالمستحلب التقليدي بدون نانو أكسيد زنك والصورة (ب) سطح عينة حجر جيرى معالج بمستحلب الزيت في الماء التقليدي الذي تم تحسين جزيئاته بنانو أكسيد زنك 5%

### 3-3- قياس التغير اللوني

تم تقييم مدى تأثير كل من المستحلب التقليدي والمستحلب المحسن بنانو أكسيد الزنك 5% على درجة لون الأحجار الأثرية. وقد تم قياس مدى التغير اللوني للعينات التجريبية بهدف تحديد درجة التغير اللوني عن اللون الأصلي للعينات قبل المعالجة؛ حيث إنه يجب ألا تتعدى درجة التغير اللوني ( $\Delta E \leq 5$ ) وفقاً للمعايير العالمية حتى تكون غير ملاحظة للعين المجردة. ويظهر أن قيمة التغير اللوني للعينات التي تم تنظيفها باستخدام المستحلب الذي تم تحسين جزيئاته بنانو أكسيد زنك 5% ( $\Delta E=2.70$ ) أي أنه وفق المعايير العالمية بينما يظهر قيمة التغير اللوني للعينات التي تم تنظيفها بالمستحلب التقليدي ( $\Delta E=13.55$ ) أي أنها أعلى من المعدلات العالمية فتكون بلون مُغاير للعينات القياسية وملحوظ للعين المجردة، مما يثبت عدم كفاءة المستحلب التقليدي في تنظيف إفرازات الخفاش، بينما يثبت كفاءة المستحلب الذي تم تحسين جزيئاته بنانو أكسيد زنك 5% (جدول رقم 3).

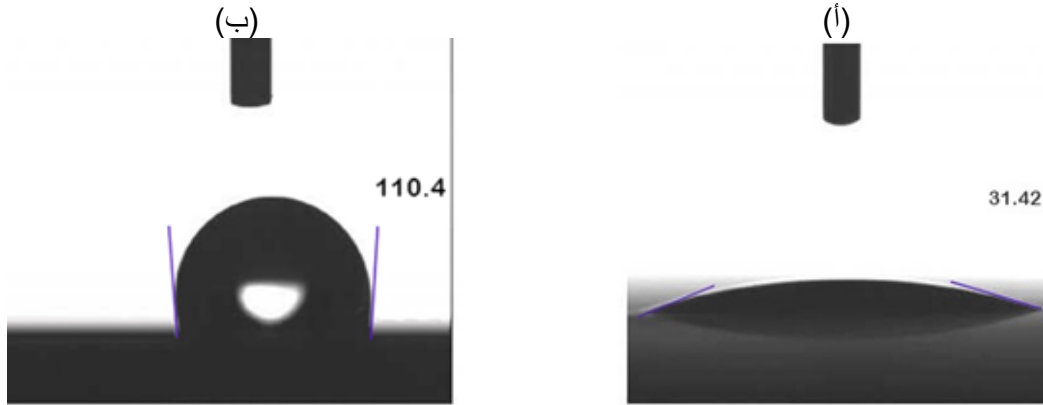
جدول رقم (3) يوضح قياس درجات التغير اللوني لمقارنة عينتين الحجر الجيري بعد المعالجة أحدهما بالمستحلب التقليدي بدون نانو أكسيد زنك والأخرى بالمستحلب الذي تم تحسين جزيئاته بنانو أكسيد زنك تركيز 5%

	L	a	b	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
العينة القياسية	80.10	3.05	19.88	—	—	—	—
المستحلب التقليدي	69.36	7.84	25.12	10.43-	4.79	5.24	13.55
المستحلب النانوي	76.43	2.90	18.40	3.66-	0.14-	1.48-	2.70

## تقييم فعالية مستحلبات الزيت في الماء التقليدية والمحسنة بجزئيات نانوية في تنظيف الأحجار الجيرية الأثرية من إفرازات الخفافيش

### 3-4- قياس زاوية اتصال الماء

تم قياس زاوية اتصال الماء لمعرفة مدى كفاءة المستحلب المستخدم في تغطية الحبيبات المكونة للحجر الجيري وإكساب الحجر خاصية طرد الماء ليكون أكثر مقاومة للتغيرات البيئية المحيطة. وقد سجلت زاوية اتصال الماء للعينة التي تم تنظيفها بالمستحلب التقليدي (Ethomeen C25+Vulpex) (31.42°) (شكل رقم 12 أ) أما زاوية اتصال الماء للعينة التي تم تنظيفها بذات المستحلب بعد تحسين جزئياته بنانو أكسيد زنك 5% (110.4°) (شكل رقم 12 ب)، مما يثبت كفاءة المستحلب النانوي في تحسين خصائص الحجر وإكسابه خاصية طرد الماء.



شكل رقم (12) تمثل الصورة (أ) زاوية اتصال الماء لعينة الحجر المعالجة بالمستحلب التقليدي بينما تمثل الصورة (ب) زاوية اتصال الماء لعينة الحجر المعالجة بالمستحلب التقليدي بعد تحسين جزئياته بنانو أكسيد زنك 5%

### 3-5- قياس الخواص الفيزيائية

تم قياس الخواص الفيزيائية (الكثافة، المسامية، امتصاص الماء) للعينات الحجرية القياسية، والعينات الحجرية المعالجة بالمستحلب التقليدي، وتلك المعالجة بالمستحلب بعد تحسين جزئياته بنانو أكسيد زنك 5%؛ لتقييم فاعلية كل من المستحلبين في تحسين الخواص الفيزيائية للحجر الجيري.

جدول رقم (4) متوسط قيم الخصائص الفيزيائية لعينات الحجر الجيري القياسية والمعالجة بالمستحلب التقليدي والمعالجة بالمستحلب النانوي

العينة	الكثافة جم/سم <sup>3</sup>	معدل التغير %	المسامية %	معدل التغير %	امتصاص الماء %	معدل التغير %
القياسية	1.114	-----	22.689	-----	12.755	-----
المعالجة بالمستحلب التقليدي	1.114	-----	22.730	0.9982	12.834	0.9938
المعالجة بالمستحلب النانوي	1.250	0.8912	4.993	4.5442	2.03	6.2833

ويتضح مما سبق تحسن الخواص الفيزيائية للحجر الجيري (الكثافة، المسامية، امتصاص الماء) المعالج بالمستحلب المحسن بإضافة جزئيات نانو أكسيد الزنك 5%؛ حيث زادت كثافة الحجر الجيري من 1.114 جم/سم<sup>3</sup> إلى 1.250 جم/سم<sup>3</sup> بفرق +0.136 جم/سم<sup>3</sup> ومعدل تغير 0.8912%، كما لوحظ خفض مسامية الحجر من 22.689% إلى 4.993% بفرق -17.696% ومعدل تغير 4.5442%، وخفض قدرته على امتصاص الماء من 12.834% إلى 2.03% بفرق -10.725% ومعدل تغير 6.2833% (جدول رقم 4).

### 3- الاستنتاجات

تتعرض الأحجار الجيرية المستخدمة في تشييد البرج الجنوبي بحصن بابلون للتلف بسبب سكن مستعمرة من الخفافيش في أسقفها؛ حيث تفرز مخلفات تتفاعل كيميائياً مع مكونات الحجر الجيري، مما يؤدي إلى تكوين مواد مختلفة كيميائياً عن تركيب الحجر، فتؤدي التكرسات الناتجة عن هذه الإفرازات في تشويه أسطح الأحجار، كما تتغلغل مكونات الإفرازات في مسام الحجر، مما يتسبب في ضعف الخواص الفيزيائية والميكانيكية للحجر. ونظراً لضرورة التدخل لتنظيف هذه الأحجار وتحسين خواص الحجر الأثري، فقد تم دراسة فعالية استخدام مستحلب الزيت في الماء (O/W microemulsion) بصورته التقليدية مكوناً من: (EthomeenC25+Vulpex)، وكذلك نفس المستحلب بعد تحسينه بإضافة جزيئات نانو أكسيد الزنك بتركيز 5%، (Ethomeen C-25 +Vulpex) +5% ZnO NanoPs في تنظيف مخلفات الخفافيش عن سطح الحجر الجيري.

كما تم دراسة كفاءة المستحلب في إكساب الحجر خاصية طرد الماء، ليكون أكثر مقاومة للتغيرات البيئية مستقبلاً. وتبين من نتائج الفحص والتحليل والدراسة للعينات الحجرية كفاءة المستحلب النانوي في عملية التنظيف، والتمكن من إزالة بقع الخفافيش بالكامل، فضلاً عن تغلغل المستحلب النانوي داخل مسام الحجر وتغليف الحبيبات المعدنية، فيما لم يتمكن المستحلب التقليدي من النجاح في عملية التنظيف والحماية. كما لوحظ أيضاً تحسن في الخصائص الفيزيائية (الكثافة، المسامية، امتصاص الماء) للعينات المعالجة باستخدام المستحلب النانوي، بشكل أفضل بكثير من العينات المعالجة بالمستحلب التقليدي. كما سجلت العينات المعالجة بالمستحلب النانوي أقل قيمة للتغير اللوني وفقاً للمقاييس العالمية، بالمقارنة بالعينات المعالجة بالمستحلب التقليدي فقط.

### المراجع العربية

- أحمد، أحمد أبو اليمين، دراسة علاج وصيانة بعض التماثيل الفرعونية والرومانية المنحوتة من الحجر الجيري والرخام "تطبيقاً على بعض التماثيل المعروضة في المتحف المفتوح بأخميم وأبيدوس بسوهاج، ماجستير، قسم الترميم، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2005.
- أحمد، سيد منصور، دراسة مقارنة لتقييم فاعلية كلاً من المركبات التقليدية والمركبات النانوية المستخدمة في التنظيف والحماية الذاتية لأسطح بعض الأحجار الأثرية "تطبيقاً على نماذج مختارة"، ماجستير، قسم الترميم، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2014.
- آدم، محمود عبد الحافظ، دراسة تحليلية مقارنة في تلف وعلاج وصيانة المباني الأثرية متعددة مواد البناء بواحتي الخارجة والداخلية، "تطبيقاً على بعض المباني المختارة"، دكتوراه، كلية الآثار، قسم الترميم، جامعة القاهرة، 2012.
- حسنين أحمد عبد العزيز، دراسة تجريبية وتطبيقية باستخدام المواد النانومترية في علاج وصيانة مواد البناء في المباني الأثرية "تطبيقاً على أحد المباني الأثرية بمدينة رشيد"، دكتوراه، قسم الترميم، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2018.
- الكفافي، عبد الحميد عبد الحميد، دراسات علمية تجريبية وتطبيقية في علاج وصيانة الأحجار الجيرية في بعض المباني الأثرية في مصر من التلف البيولوجي، ماجستير، قسم الترميم، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2006.
- حمدي، أميرة عبد الحكيم، دراسة مقارنة في استخدام الإنزيمات وأشعة الليزر في تنظيف أسطح الأحجار الجيرية والرملية الأثرية "تطبيقاً على بعض النماذج المختارة"، ماجستير، قسم الترميم، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2016.
- خليفة، عاطف، كيمياء الروابط الكيميائية (الإتحاد الكيميائي)، دار النشر للجامعات، القاهرة، 2013.
- عبد الهادي، محمد أحمد، محاضرات في تقنيات وعلاج صيانة الآثار الحجرية، قسم ترميم الآثار، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2018.
- لقمة، نادية، الرطوبة النسبية وتأثيرها على الآثار، إدارة التوثيق والبحث العلمي، الإصدار الأول، 2004.



## تقييم فعالية مستحلبات الزيت في الماء التقليدية والمحسنة بجزيئات نانوية في تنظيف الأحجار الجيرية الأثرية من إفرازات الخفافيش

- يوسف، جورج سعيد، رمسيس، رانيا مجدي، محمد، أسماء سيد، حصن بابليون ومدينة بابليون “دراسة أثرية وتاريخية عن حصن بابليون ومدينة بابليون ومصر القديمة قديماً وحديثاً، القاهرة، 2018.

### المراجع الأجنبية

- Bader, Ala M. Ashry Nabil A. Abd El-Tawab, Cleaning of ISIS tembel's mural painting in Upper Egypt using Zinc Oxide Nanoparticles and Nano Ionic detergent. *International Journal of Conservation Science*, vol.7, issue.2, 2016.
- Bakr, A., & Abd El-Hafez, M., Role Assessment of Bat excretions in degradation of painted surface from Mohamed Alis palace, Suez, Egypt, *Egyptian Journal of Archaeological and Restoration Studies*, 3(1), 2012.
- Ellewsten, K.M., *Salt damage around a bat roost at Urnes Stave Church*, masters Dissertation, UIO Department of Archaeology, Conservation and History, University of OSLO, 2019, P:85
- Hales, J., *The Damages Caused by Insectivorous Bats on Historical Surfaces*. PHD. University College of London, 2017.
- Mohammed A. Aldoasri; Sawsan S. Darwish; Mahmoud A. Adam; Nagib A. Elmarzugi and Sayed M. Ahmed, Evaluation of preventive performance of kaolin and calcium hydroxide nanocomposites in strengthening the outdoor carved limestone, *Archeopological Sciences*, Vol.11, Issue7, July, 2019, PP.3389-3405.
- Salem, S.M., El-Raghy, S.A., El-Shafei, A.A., El-Shahat, M.M., Chemical and mineralogical study of Nitric Acid corrosion on Historical limestone monuments in Cairo, Egypt, *Journal of material in Civil Engineering*, vol.27, 2015, pp1-9
- Sheehan, Peter, *Babylon of Egypt, the archeology of Old Cairo and Origins of the City*, Cairo, 2010.
- Piero Baglioni, Luigi Dei, Emiliano Carreti, Solubilization of Acrylic and Vinyl polymers in *Application of Microemulsion and Micelles to Cultural Heritage*. Nanocontainer solutions Conservation, *Langmuir*, vol.19, No.19, 2003.

### المواقع الإلكترونية

- // مصر (2023), <https://chemistrysources.com>, أكرم أمير العلي، مصادر الكيمياء، حمض فوق اليوديك
- <https://www.marefa.org>, Egypt (2023)./-
- Michael, <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com>, 2017, Egypt (2022)
- <https://ar.acid-properties.com/q/7390937>, Egypt (2022)