



# Studii privind alcooliza poliacetatului de vinil în prezența acetatului de metil

CAMELIA HODO<sup>a</sup>AN<sup>1</sup>, IONETA BUJANCĂ<sup>2</sup>, GHEORGHE HUBCA<sup>3\*</sup>, MIHAI DIMONIE<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universitatea de Agronomie și Medicină Veterinară, Bdul. Mărăști, Nr. 59, 011464, București, România

<sup>2</sup> ICECHIM București, Splaiul Independenței, Nr. 202, București, România

<sup>3</sup> Universitatea Politehnica București, Calea Victoriei, Nr. 149, 010072, București, România

*The study deals with the vinyl polyacetate alcoholysis in the presence of methyl acetate in order to point out the way in which the degree of alcoholysis and the viscosity of the reaction mixture are influenced. According to the results obtained, a mathematical model has been set up; using it is possible to determine the concentration of methylacetate needed to reach the desired degree of alcoholyses.*

*Keywords: poly(vinylacetate), poly(vinylalcohol)*

Alcoolul polivinilic este un polimer cu largi aplicații în cele mai variate domenii ale tehnicii. Se utilizează ca agent tensioactiv, la obținerea adezivilor, fibrelor sintetice înlocuitoare de bumbac, în cosmetică, industria alimentară etc. În ultimile decenii alcoolul polivinilic și-a găsit noi și importante utilizări: obținerea de hidrogeluri cu largi aplicații în medicină [1-7]; nanomateriale [12-14]; implanturi [15] etc. În toate aceste aplicații sunt necesare două noi categorii de alcool polivinilic: alcoolul polivinilic total hidrolizat și alcoolul polivinilic parțial hidrolizat. Sinteza alcoolului polivinilic total hidrolizat nu prezintă probleme deosebite. În schimb obținerea alcoolului polivinilic parțial hidrolizat este dificilă din cauza vitezei foarte mari de alcooliză. Având în vedere aceste aspecte prezentul articol are drept obiectiv studiul posibilităților de control al procesului de alcooliză în vederea obținerii unui polimer cu grad de alcooliză dirijabil.

## Partea experimentală

Reacția de alcooliză a poliacetatului de vinil în prezența acetatului de metil a fost condusă într-o aparatură specială care a permis și evidențierea modului în care este influențată vâscozitatea mediului, știut fiind faptul că alcooliza în metanol conduce la formarea unui gel foarte consistent.

Instalația utilizată [16] permite determinarea în timp a consumului de curent al motorului ce acționează agitatorul reactorului, mărime proporțională cu vâscozitatea mediului. Tensiunea de alimentare a instalației a fost constantă (24 V), iar instalația permite aducerea la zero a instrumentului de măsură înainte de introducerea catalizatorului în sistem astfel încât consumul de curent înregistrat să fie determinat numai de modificarea vâscozității mediului datorată reacției de alcooliză.

Pentru determinări s-a utilizat un reactor special, prevăzut cu un agitator tip impeler multietaajat, care să funcționeze plin (asemănător unui nec) pentru a evita fenomenul Weisenberg.

Pentru experimentări s-au utilizat două tipuri de poliacetat de vinil și anume un poliacetat cu masa moleculară mică ( $\bar{M} = 8900$ ) și un poliacetat cu masa moleculară mare ( $\bar{M} = 110.000$ ).

Pentru poliacetatul de vinil cu masă moleculară scăzută determinările s-au efectuat la concentrația de 50%, iar pentru poliacetatul de vinil cu masă moleculară mare concentrația soluției a fost de 20%. Drept catalizator s-a

utilizat hidroxidul de sodiu sub formă de soluție în metanol anhidru cu titrul de 0,0765 g/mL. Concentrația catalizatorului față de poliacetatul de vinil pur a fost de 0,4%. Reacția a fost condusă la temperatura de 35°C. În toate cazurile reacția a fost stopată cu soluție diluată de acid acetic, după depășirea fazei de gel, la un timp de reacție de 20 min. Alcoolul polivinilic a fost separat cu ajutorul unui creuzet filtrant G3, spălat bine cu metanol pentru îndepărtarea acidității reziduale, după care a fost uscat în vid la 50°C până la greutate constantă și apoi s-a determinat gradul de alcooliză, conform metodei standard [2].

Metanolul utilizat pentru alcooliză a fost de proveniență CHIMOPAR, alcool metilic absolut, conținutul de apă determinat prin metoda Karl-Fischer fiind de 364,94 ppm.

Acetatul de metil utilizat, de proveniență MERCK a fost utilizat ca atare. Puritya acestuia, în mod deosebit prezența urmelor de apă, a fost verificată prin spectroscopie IR și prin analiză Karl-Fischer, conținutul de apă determinat fiind de 460 ppm.

## Rezultate și discuții

Pentru comparație s-au făcut mai întâi determinări în metanol și apoi în amestecuri metanol/acetat de metil, iar în final în acetat de metil. În acest mod conținutul de acetat de metil la care s-au efectuat experiențele a variat de la 0 la 80%. Rezultatele înregistrate la alcooliza în metanol și în prezența a 20% acetat de metil sunt prezentate în tabelul 1 și graficul din figura 1.

Analizând comparativ datele prezentate în tabelul 1 și figura 1, se constată că în prezența acetatului de metil faza de gel durează mai mult dar intensitatea maximă a curentului electric consumat este mult mai scăzută față de cea înregistrată în metanol.

În tabelul 2 sunt prezentați timpii la care se atinge consumul maxim de curent, valorile acestora, precum și gradele de alcooliză determinate după 20 min de reacție, funcție de concentrația acetatului de metil din sistem.

În figura 2 este prezentată dependența valorii maxime a consumului de curent în funcție de concentrația acetatului de metil, iar în figura 4 variația gradului de alcooliză pentru cele două tipuri de poliacetat de vinil studiate.

Analiza datelor prezentate în tabelul 2 și figurile 2 și 3 scoate în evidență următoarele aspecte:

- viteza reacției de alcooliză nu este afectată practic de prezența acetatului de metil, maximumul intensității curentului consumat atingându-se după aproximativ același timp de reacție;

\* Tel.: 0744754210

**Tabelul 1**  
**VARIAȚIA ÎN TIMP A INTENSITĂȚII CURENTULUI ELECTRIC LA ALCOOLIZA**  
**POLIACETATULUI DE VINIL ÎN METANOL [PAcV]=50%; [NaOH]=0,4%; t=35°C;  $\bar{M}_{PacV}$  = 8900**

Nr. crt.	$\tau$ (sec)	I(mA)	Nr. crt.	$\tau$ (sec)	I(mA)	Nr. crt.	$\tau$ (sec)	I(mA)
1	0	0	11	825	450	22	945	850
2	480	120	12	840	480	23	960	800
3	510	150	13	848	520	24	975	750
4	735	180	14	855	550	26	1005	700
5	750	240	15	870	620	27	1020	700
6	765	230	16	875	650	28	1035	680
7	780	250	18	925	750	29	1050	500
8	795	280	19	930	800	30	1200	220
9	810	300	20	935	900			
10	815	350	21	940	950			

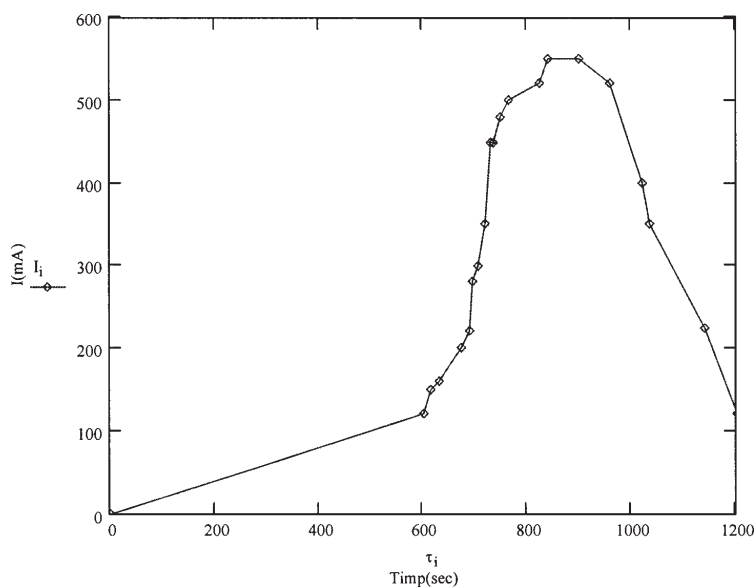


Fig. 1. Variația în timp a intensității curentului electric la alcooliza PAcV în prezența a 20% acetat de metil. [PAcV]=50%; [NaOH]=0,4%; t=35°C;  $\bar{M}_{PacV}$ =8900

**Tabelul 2**  
**INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI DE ACETAT DE METIL ASUPRA**  
**CONSUMULUI DE CURENT ȘI GRADULUI DE ALCOOLIZĂ**  
**[PAcV]=50%; [NaOH]=0,4%; t=35°C și  $\bar{M}_{PacV}$ =8900**

Nr. crt.	[AcMe], %	$\tau^*$ , min	$I_{max}$ , mA	GH**, %
1	0	13,5	950	98,2
2	10	13,0	750	94,6
3	20	12,3	580	95,1
4	30	14,0	550	90,2
5	40	11,0	448	87,1
6	50	11,2	432	83,6
7	60	11,0	362	77,5
8	70	13,25	300	70,2
9	80	12,0	286	60,1

\*-Timpul la care se atinge consumul maxim de curent

\*\* -Determinat după 20 min de reacție

-consumul de curent scade sensibil cu creșterea concentrației de acetat de metil, fapt datorat modificării polarității mediului, așa cum s-a demonstrat și în alte cazuri [18-20];

-gradul de alcooliză este afectat de prezența acetatului de metil dar pentru a avea un efect sensibil asupra acestuia trebuie introduse cantități relativ mari de acetat de metil;

-masele moleculare ale poliacetatului de vinil influențează în mică măsură gradul de alcooliză.

Diferența semnificativă dintre procedeele de dirijare ale reacției de alcooliză prin introducerea unor cantități controlate de apă în sistem [21] și prin conducerea reacției în prezența de acetat de metil constă în faptul că în cazul acetatului de metil sunt necesare cantități destul de însemnate pentru atingerea aceluiași efect.

Datorită acestui fapt ne-am propus să utilizăm o metodă mixtă și anume să realizăm sinteza controlată a alcoolului polivinilic folosind ca mediu de reacție amestecuri de metanol-acetat de metil, de compoziție bine definită, în prezența unor cantități de apă strict determinate.

În acest sens a fost necesară modelarea procesului pe cale chimică, așa încât acesta să evolueze numai până la conversii (grade de alcooliză) prestabilite.

În aceste condiții în timpul procesului au loc două reacții paralele: alcooliza poliacetatului de vinil și saponificarea acetatului de metil.

Alcooliza polivinil acetatului este catalizată de ionul metoxid.

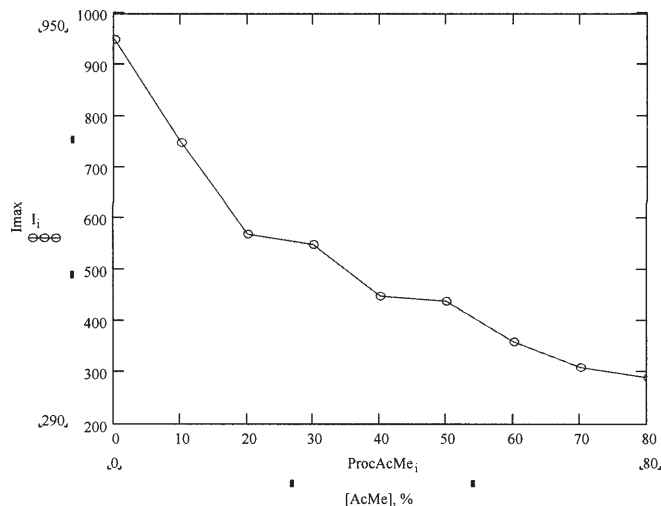


Fig. 2. Dependenta consumului maxim de curent de conținutul de acetat de metil din sistem  $[PACV]=50\%$ ;  $[NaOH]=0,4\%$ ;  $t=35^{\circ}C$ ;  $M_{PACV}=8900$

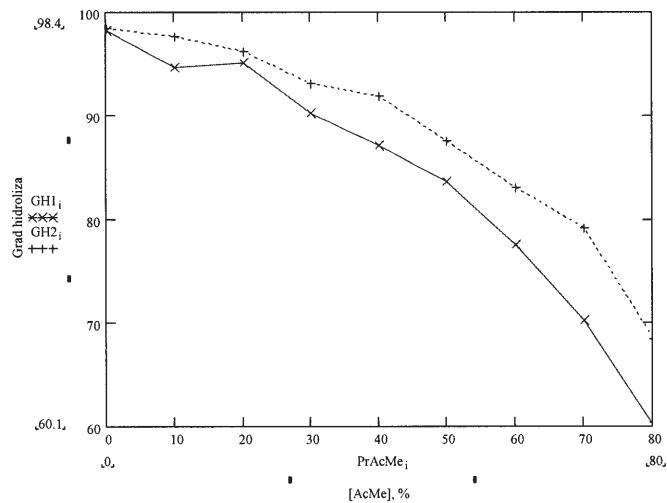
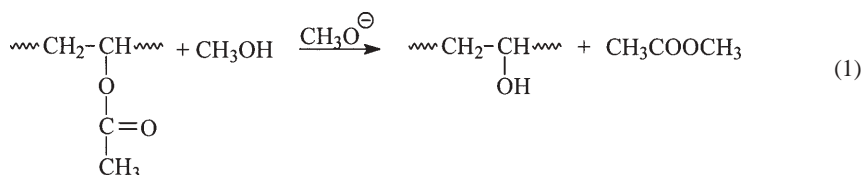
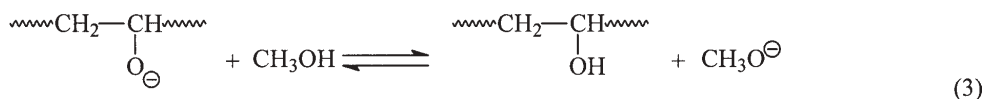
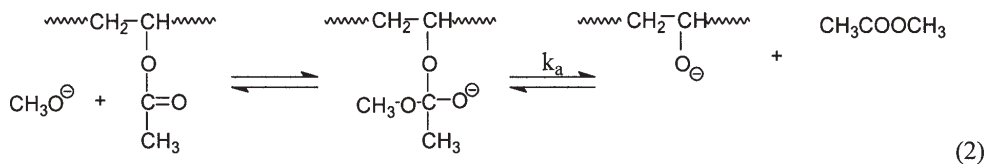


Fig. 3. Dependenta gradului de alcooliză de concentrația acetatului de metil din sistem



Conform mecanismului prezentat în continuare, ionul metoxid se regăsește după fiecare ciclu de reacție.



Saponificarea acetatului de metil, spre deosebire de alcooliză, este o reacție necatalizată, care decurge prin atacul ionului hidroxil asupra grupe esterice. Ionul hidroxil se consumă în reacția de saponificare:



Între cele două tipuri de ioni: alcooxid și hidroxil există un echilibru foarte rapid care permite conversia unui tip de ion în celălalt:



Raportul între concentrațiile ionilor de alcooxid și hidroxil este determinat de conținutul de apă din sistem care deplasează echilibrul spre stânga.

Prin urmare în reacția de alcooliză centrul activ se conservă iar în reacția de saponificare se consumă.

În procesul de alcooliză dirijată a poliacetatului de vinil consumul centrilor activi se reglează în așa fel încât aceștia să dispară din sistem în același timp cu atingerea gradului de hidroliză dorit.

Ecuațiile cinetice ale reacțiilor considerate sunt următoarele:

-viteza reacției de alcooliză este:

$$-\frac{d[PACV]}{dt} = k_a [CH_3O^-] [PACV] \quad (6)$$

-viteza reacției de saponificare echivalentă cu viteza de dispariție a centrilor activi din sistem este dată de relația:

$$-\frac{d[HO^-]}{dt} = k_s [HO^-] [AcMe] \quad (7)$$

Constanta de echilibru a reacției este dată de relația:

$$K = \frac{[CH_3O^-] [H_2O]}{[HO^-] [CH_3OH]} \quad (8)$$

Concentrația centrilor activi este dată de relația:

$$[C] = [CH_3O^-] + [HO^-] \quad (9)$$

În relațiile (6)-(9) semnificația termenilor este următoarea:

$[pAcV]_0$  - concentrația inițială a unităților de poliacetat de vinil, mol/L;

$[pAcV]$  - concentrația curentă a unităților de poliacetat de vinil, mol/L;

$[AcMe]_0$  - concentrația inițială de acetat de metil, mol/L;

$[AcMe]$  - concentrația curentă de acetat de metil, mol/L

$[MeOH]_0$  - concentrația inițială de metanol, mol/L;

$[MeOH]$  - concentrația curentă de metanol, mol/L;

$[H_2O]$  - concentrația de apă, mol/L;

$[CH_3O^-]_i$  - concentrația ionilor de metoxid, mol/L;

$|\text{HO}^-|$  - concentrația ionilor hidroxid, mol/L

$k_a$  - constanta de viteză a reacției de alcooliza, L . mol<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>

$k_s$  - constanta de viteză a reacției de saponificare, L . mol<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>

$K^s$  - constanta de echilibru (adimensională)

$|C|_0$  - concentrația inițială de catalizator, mol/L

$|C|$  - concentrația curentă de catalizator, mol/L

$\eta$  - conversia procesului de alcooliză (gradul de hidroliză curent)

$\eta_f$  - conversia finală a procesului de alcooliză (gradul de hidroliză final)

$t$  - timpul curent, min

Deoarece reacția (3) este mult mai rapidă decât reacția (2) aceasta din urmă poate fi considerată ca etapa determinată de viteză.

Prin împărțirea relațiilor (7) la (6) rezultă :

$$\frac{d|\text{HO}^-|}{d|\text{pAcV}|} = \frac{k_s}{k_a} \cdot \frac{|\text{HO}^-| |\text{AcMe}|}{|\text{CH}_3\text{O}^-| |\text{pAcV}|} \quad (10)$$

sau ținând cont de relațiile (8) și (9) avem :

$$\frac{d|C|}{d|\text{pAcV}|} = \frac{k_s}{k_a} \cdot \frac{1}{K} \cdot \frac{|\text{H}_2\text{O}| |\text{AcMe}|}{|\text{CH}_3\text{OH}| |\text{pAcV}|} \quad (11)$$

Trecând la concentrații inițiale și conversii, avem în mod evident :

$$|\text{pAcV}| = |\text{pAcV}|_0 \cdot (1 - \eta) \quad (12)$$

$$|\text{MeOH}| = |\text{MeOH}|_0 - |\text{pAcV}|_0 \cdot \eta \quad (13)$$

$$|\text{AcMe}| = |\text{AcMe}|_0 + |\text{pAcV}|_0 \cdot \eta \quad (14)$$

Ținând cont de relațiile (12) (13) și (14) relația (11) devine:

$$-\frac{d|C|}{d\eta} = A \cdot |\text{H}_2\text{O}| \cdot \frac{|\text{AcMe}|_0 + |\text{pAcV}|_0 \cdot \eta}{|\text{MeOH}|_0 - |\text{pAcV}|_0 \cdot \eta} \quad (15) \text{ în care } A = \frac{1}{K} \cdot \frac{k_s}{k_a}$$

Prin integrare obținem :

$$-|C|_0 = A \cdot |\text{H}_2\text{O}| \cdot \left\{ \frac{|\text{AcMe}|_0 + |\text{pAcV}|_0}{|\text{MeOH}|_0 - |\text{pAcV}|_0} \cdot \ln(1 - \eta) + \frac{|\text{MeOH}|_0 + |\text{AcMe}|_0}{|\text{MeOH}|_0 - |\text{pAcV}|_0} \cdot \left[ \ln(|\text{MeOH}|_0 - |\text{pAcV}|_0 \cdot \eta) \right] \right\} \quad (16)$$

sau

$$|C|_0 = A \cdot |\text{H}_2\text{O}| \cdot \left\{ \frac{|\text{AcMe}|_0 + |\text{pAcV}|_0}{|\text{MeOH}|_0 - |\text{pAcV}|_0} \cdot \ln(1 - \eta_f) + \frac{|\text{MeOH}|_0 + |\text{AcMe}|_0}{|\text{MeOH}|_0 - |\text{pAcV}|_0} \cdot \left[ \ln(|\text{MeOH}|_0 - |\text{pAcV}|_0 \cdot \eta_f) - \ln|\text{MeOH}|_0 \right] \right\} \quad (17)$$

Pentru "fitare" relația (17) trebuie rearanjată în mod convenabil.

Alegând ca variabilă independentă  $\eta_f$  iar ca funcție raportul  $\frac{|\text{AcMe}|_0}{|\text{MeOH}|_0}$  după câteva calcule algebrice obținem:

$$\frac{|\text{AcMe}|_0}{|\text{MeOH}|_0} = \frac{|C|_0 \left( 1 - \frac{|\text{pAcV}|_0}{|\text{MeOH}|_0} \right) - \ln(|\text{MeOH}|_0 - |\text{pAcV}|_0 \cdot \eta_f) + \frac{|\text{pAcV}|_0}{|\text{MeOH}|_0} \cdot \ln(1 - \eta_f) + \ln|\text{MeOH}|_0}{A \cdot |\text{H}_2\text{O}| \cdot \left[ \ln(|\text{MeOH}|_0 - |\text{pAcV}|_0 \cdot \eta_f) - \ln(1 - \eta_f) - \ln|\text{MeOH}|_0 \right]} \quad (18)$$

sau :

$$\frac{|\text{AcMe}|_0}{|\text{MeOH}|_0} = \frac{Q \cdot \left( 1 - \frac{|\text{pAcV}|_0}{|\text{MeOH}|_0} \right) - \ln(|\text{MeOH}|_0 - |\text{pAcV}|_0 \cdot \eta_f) + \frac{|\text{pAcV}|_0}{|\text{MeOH}|_0} \cdot \ln(1 - \eta_f) + \ln|\text{MeOH}|_0}{|\text{H}_2\text{O}| \cdot \left[ \ln(|\text{MeOH}|_0 - |\text{pAcV}|_0 \cdot \eta_f) - \ln(1 - \eta_f) - \ln|\text{MeOH}|_0 \right]} \quad (19)$$

**Tabelul 3**

VALORILE CONCENTRAȚIILOR REACTANȚILOR LUATE ÎN STUDIU  
 PAcV = 8,5 g; NaOH = 0,0225g ; 6,37 10<sup>-4</sup> moli ( NaOH /PAcV = 0,3 %); MeOH + AcMe = 25,5 g  
 H<sub>2</sub>O = 0,6375g ; 3,54 10<sup>-2</sup> moli H<sub>2</sub>O / ( MeOH + AcMe) = 2,5 %

E x p	PAcV (M=86, ρ=1,19)				MeOH (M=32, ρ=0,8)				AcMe (M=74, ρ=0,9)				AcMe/ MeOH
	g	ml	mol	Mol/l	g	ml	mol	Mol/l	g	ml	mol	Mol/l	
0	8,5	7,14	0,083	2.080	25,5	31,87	0.796	19.947	0	0	0	0	0
1	8,5	7,14	0,083	2.099	22,95	28,68	0.717	18.131	2,55	2,83	0.034	0.860	0.047
2	8,5	7,14	0,083	2.118	20,4	25,5	0.637	16.252	5,1	5,66	0.069	1.760	0.108
3	8,5	7,14	0,083	2.137	17,85	22,31	0.557	14.339	7,65	8,5	0.103	2.652	0.185
4	8,5	7,14	0,083	2.157	15,3	19,12	0.478	12.420	10,2	11,33	0,137	3.560	0.287
5	8,5	7,14	0,083	2.149	12,75	15,93	0.398	10.304	12,75	14,66	0.172	4.453	0.432
6	8,5	7,14	0,083	2.197	10,2	12,75	0.318	8.416	15,3	17	0.206	5.452	0.648
7	8,5	7,14	0,083	2.279	7,65	9,56	0.239	6.561	17,85	18,83	0.241	6.616	1.008

în care:  $Q = \frac{1}{A} = K \cdot \frac{k_a}{k_s}$

Într-o serie separată de experimente s-au determinat domeniile convenabile de concentrație ale reactanților :

PAcV : 20-25 % ; NaOH / PAcV = 0,3 % ; H<sub>2</sub>O / (H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>OH + CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>) = 2,4%-2,5% CH<sub>3</sub>OH / CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub> : variabil . Valorile exacte ale concentrațiilor sunt prezentate în tabelul 3, iar rezultatele experimentelor sunt prezentate în figura 4:

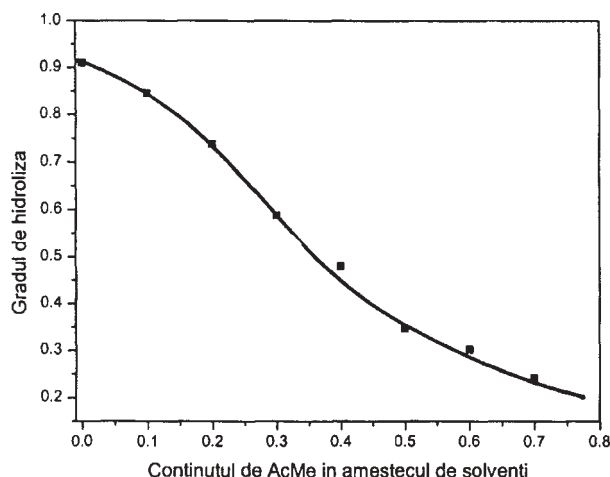


Fig. 4. Influența conținutului acetatului de metil în amestecul de solvenți asupra građului de hidroliză

■ -date experimentale; linia continuă-date obținute prin calcul

Datele experimentale din figura 4, precum și concentrațiile corespunzătoare ale reactanților, exprimate în mol/L, prezentate în tabelul 3, au fost folosite pentru "fittarea" ecuației (19).

S-a folosit programul specializat, DataFit 5. Rezultatele sunt prezentate în figura 5. După cum se observă din

această figură valorile determinate prin calcul sunt practic identice cu cele determinate experimental.

### Concluzii

Studiul procesului de alcooliză a poliacetatului de vinil în prezența acetatului de metil a condus la următoarele concluzii:

- prezența acetatului de metil în sistem influențează atât vâscozitatea mediului, în sensul scăderii însemnate a acesteia, cât și gradul de alcooliză a alcoolului polivinilic obținut;
- pentru grade de alcooliză scăzute sunt necesare cantități relativ mari de acetat de metil;
- conducerea procesului în prezența apei și acetatului de metil permite controlul ușor al gradului de alcooliză, iar modelarea matematică realizată conferă posibilitatea determinării cu precizie a cantității de apă și acetatului de metil necesare stopării reacției la gradul de alcooliză dorit.

### Bibliografie

1. ZAJACZKOWSKI, M.B., o.a., Tissue Engineering, 2003, 9, nr. 3, p. 525
2. PAL, K.; BANTHIA, A.K., MAJUMDAR, D.K., AAPS Pharm. Sci. Tech., 2007, 8, nr. 1, p. 21
3. KHARINE, A. o.a., Phys. Med. Biol., 2003, 48, p. 357
4. NUTTELMAN, C.R., MORTISEN, D.J., HENRY, S.M., ANSETH, K.S., J. Biomed. Mater. Res., 2001, 57, r. 2, p. 217
5. STAMMEN, J.A., WILLIAMS, S., KU, D.N.; GULDBERG, R.E., Biomaterials 2001, 22, nr. 8, p.799
6. PARK, S.E., NHO, Y.C., LIM, Y.M., KIM, H-II, J. Appl. Polym. Sci., 2004, 91, nr. 1, p. 634
7. HASSAN, C.H., PEPPAS, N.A., Advances in Polymer Science, 2000, 153, p. 37
8. ZENG, J., AIGNER, A., CZUBAYKO, F., Bionanomolecules, 2005, 6, nr. 3, 1484
9. ZAMBAUX, M.F., BONNEAUX, F., GREF, R., DELLACHERIE, E., VIGNERON, C., J. Control. Release, 1999, 60, nr. 2-3, p. 179

10. LYOO, W.S., °.a., from Proceeding (458), Biomedical Engineering, 2005
11. LAGASHETTY, A., HAVANOOV, V., BASAVAVAYA, S., VENKATARAMAN, A., Bull Mater. Sci., 2005, 28, nr. 5, p. 477
12. AHN., T., SUK, H.J., YI, M.V., Nanotech 2007, 1, p. 675
13. PENG. Z., KONG, L.X., LI, S.D., SPIRIDONOV, P., Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2006, 6, nr. 12, 3934
14. ZHANG, X., °.a., NanoLetters, 2003, 3, nr. 9, p. 1285
15. ALAISH, S.M., °.a., Wound Repair and Regeneration, 1995, 3, nr. 3, p. 292
16. HUBCA DIANA-MIHAELA; STĂNESCU, P.O., HODO<sup>a</sup>AN CAMELIA; HUBCA, Gh., Rev. Chim. (Bucure<sup>o</sup>ti), 2006, 57, nr. 5, p. 529
17. \*\*\* STAS 12.618-88
18. HUBCA, GH., POC<sup>a</sup>AN, IULIA, KUCINSKI, V., <sup>a</sup>ERBAN, S., TEODORESCU, M., DIMONIE, M., Rev. Roum. Chim., 1997, 42, nr. 6, p. 481
19. POC<sup>a</sup>AN, IULIA, HUBCA, Gh., TEODORESCU, M., DIMONIE, M., Rev. Roum. Chim., 1997, 42, nr. 3, p. 233
20. DIMONIE, M., POC<sup>a</sup>AN, IULIA, TEODORESCU, M., HUBCA, Gh., Rev. Roum. Chim., 1998, 43, nr. 3, p. 225
21. HUBCA, Gh., HODO<sup>a</sup>AN, C., STĂNESCU, P.O., POC<sup>a</sup>AN, I., DIMONIE, M., U.P.B. Sci. Bull., 2006, Series B, 68, nr. 2, p. 25

---

Intrat în redacție: 3.07.2007















