



Espectroscopia Eletrônica de Emissão

Cláudia Martelli

Teresa D. Z. Atvars*

tatvars@iqm.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações do Artigo

Histórico do Artigo

Criado em Fevereiro de 2002

Palavras-Chaves

Espectroscopia
Espectroscopia molecular
Espectros de emissão
Fluorescência molecular
Espectrofluorímetros
Espectro de excitação

Resumo

Esta matéria apresenta, sucintamente, os princípios de funcionamento dos espectrofluorímetros para a obtenção de espectros eletrônicos de emissão e de excitação, na região espectral do ultravioleta ao infravermelho próximo. Traz os esquemas e a descrição de instrumentos que operam em condições fotoestacionárias, bem como uma descrição dos seus principais componentes. Aborda também as diferenças de operação no modo de determinação do espectro de excitação e de fluorescência e a complementaridade dos dados obtidos com as espectroscopias vibracional e eletrônica de absorção. Traz também alguns exemplos.

Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA)

Introdução à instrumentação

Os espectrofluorímetros são tipos diferentes de espectrofotômetros que têm a finalidade de determinar os chamados espectros eletrônicos de emissão. Os princípios da espectroscopia eletrônica de emissão estão descritos em outro texto [1].

Existem duas categorias de espectrofluorímetros: os que operam em condições fotoestacionárias, nas quais as espécies são excitadas de modo contínuo e que serão abordadas neste texto, e os espectrofluorímetros pulsados, nos quais as espécies são excitadas por pulsos de radiação.

No primeiro caso o que se obtêm são os espectros eletrônicos de emissão e de excitação e no segundo caso os tempos de decaimento do estado eletrônico excitado e os espectros resolvidos no tempo.

O instrumento que é utilizado nos experimentos da disciplina Físico-Química Experimental do Instituto de Química da Unicamp é um espectrofluorímetro fotoestacionário, denominado desta forma porque tem uma fonte de excitação que emite de modo contínuo. Neste caso haverá uma população constante de espécies no estado eletrônico excitado, que ao decair ao estado fundamental emitirá radiação. Como definimos anteriormente, se a emissão se encontrar na região espectral do visível, será

Agradecimentos

T. D. Z. Atvars agradece à FAPESP pelos auxílios à pesquisas e ao CNPq pela bolsa de produtividade em pesquisa. Os autores agradecem aos Professores A. B. S. Bassi, Edvaldo Sabadini e Rogério Custodio pelas sugestões sempre valiosas.

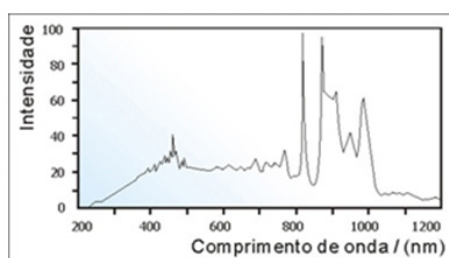
* Autor para contato

chamada de luz [2]. O instrumento permite que se registre os sinais de intensidade de emissão em cada comprimento de onda, e a isto se dá o nome de espectro de emissão. Como mostrado no texto “Espectroscopia eletrônica de emissão” [1], existem dois tipos de espectros de emissão, o de fluorescência e o de fosforescência, sendo que o primeiro caso envolve a emissão entre estados de mesma *multiplicidade de spins*¹.

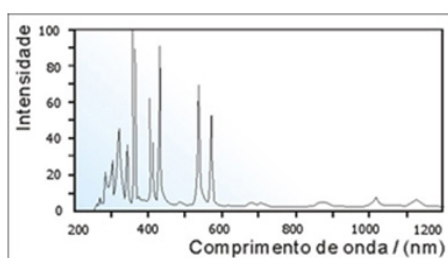
Os espectrofluorímetros estacionários

Um espectrofluorímetro é, em geral, composto por dois monocromadores, um de excitação e um de emissão, um sistema de excitação (que normalmente é uma lâmpada de mercúrio ou de xenônio) e um sistema de detecção (que normalmente é um tubo fotomultiplicador).

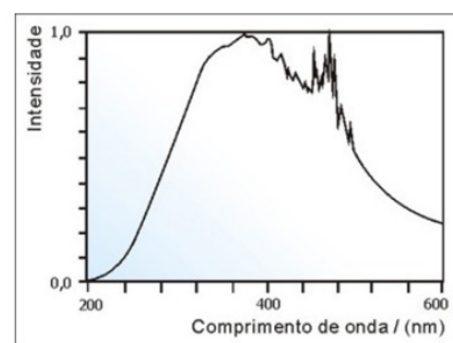
Um monocromador é composto por um arranjo óptico no qual uma fonte de luz policromática incidente se decompõe em seus diferentes comprimentos de onda através de uma grade de difração. Os comprimentos de onda para a excitação da amostra são selecionados pelo monocromador de excitação, e a radiação emitida é analisada pelo monocromador de emissão, sendo a intensidade da radiação emitida determinada pelo tubo fotomultiplicador. Esquemas e o princípio de funcionamento de um tubo fotomultiplicador podem ser encontrados em outros textos [2,3].



a



b



c

Figura 1: Espectros de emissão de algumas fontes de radiação. a) Espectro de emissão de uma lâmpada de Xenônio; b) Espectro de emissão de uma lâmpada de Mercúrio; c) Detalhe das regiões ultravioleta e visível de uma lâmpada de Xenônio.

¹Define-se a multiplicidade de spins eletrônicos através da equação $2S + 1$, sendo S a soma dos spins dos elétrons. No caso dos estados singlete, o valor da multiplicidade é igual a 1, que é a situação mais comumente encontrada para moléculas orgânicas no estado eletrônico fundamental, para as quais todos os elétrons estão ocupando os estados de menor energia e os elétrons possuem spins desemparelhados. Esta definição surge dos princípios fundamentais da Química Quântica, sendo que a dedução pode ser obtida em vários livros textos de Física e Química.

Para saber mais, consultar: **Levine, I. N.**, “Molecular Spectroscopy”, Wiley-Interscience, New York, 1975.

Fontes de radiação

Os espectrofluorímetros podem ter fontes de radiação diferentes, incluindo-se nos instrumentos mais sofisticados uma fonte do tipo laser [4]. Nos instrumentos comerciais mais comuns, entretanto, a fonte é uma lâmpada de emissão contínua, que pode ser de xenônio ou mercúrio. Pelos espectros de emissão de lâmpadas de xenônio e de mercúrio (**Figuras 1a e 1b**), pode-se observar que enquanto a lâmpada de xenônio emite praticamente em toda a região do espectro visível e ultravioleta ($250 \text{ nm} < \alpha < 800 \text{ nm}$ - **Figura 1c**), a lâmpada de mercúrio emite, nesta mesma região, na forma de linhas (bandas com largura a meia altura bastante fina). A lâmpada de xenônio oferece, portanto, um maior número de comprimentos de onda possíveis para a excitação da amostra, enquanto que a lâmpada de mercúrio oferece maior intensidade nos comprimentos de onda em que emite. Assim, para selecionar entre uma ou outra lâmpada, o critério está na necessidade de se ter muitas linhas disponíveis ou se a condição necessária é a intensidade da linha, o que é importante quando a absorção da amostra é muito fraca.

Uma das vantagens de se trabalhar com a lâmpada de mercúrio é que a intensidade de emissão na região do ultravioleta é maior e, portanto, se a emissão da amostra se concentra nesta região do espectro, sua utilização é muitas vezes necessária. Ao se adquirir um espectrofluorímetro deve-se especificar que tipo de fonte se deseja, e na grande maioria dos casos é possível se dispor das duas fontes, sendo uma delas opcional. Deve-se notar, entretanto, que ao operar com uma ou com outra, deve-se efetuar ajustes específicos no instrumento, tendo em vista que

elas operam com tensões diferentes nos eletrodos.

Normalmente estas lâmpadas são denominadas lâmpadas de alta pressão e arco curto, dispondo de dois eletrodos aos quais são aplicadas tensões produzindo uma descarga elétrica entre os mesmos. Esta descarga ioniza o gás, que passa a emitir radiação eletromagnética. A tensão aplicada entre estes eletrodos depende do tipo de gás (xenônio, mercúrio, etc) e da potência da lâmpada. A **Figura 2** mostra uma fotografia de uma lâmpada de mercúrio utilizada em alguns espectrofluorímetros. Outros instrumentos utilizam lâmpadas de marcas e modelos diferentes, mas a função e o princípio de funcionamento são os mesmos.



Figura 2 - Fotografia de uma lâmpada de mercúrio de arco curto e pressão alta, de 150 W de potência.

Esquema óptico

Um esquema típico de um espectrofluorímetro fotoestacionário está mostrado na **Figura 3**. Nesta se pode observar a presença dos dois monocromadores [2], o de excitação e o de emissão. A emissão da lâmpada é focalizada na entrada do monocromador de excitação, sendo que este possui uma grade de difração que será posicionada de modo a incidir o comprimento de onda selecionado sobre a fenda do monocromador de emissão. Este monocromador de excitação tem, portanto, a finalidade de permitir a seleção do comprimento de onda que será utilizado para a excitação da amostra. O critério para esta seleção é que este comprimento de onda corresponda ao máximo de absorção da transição de menor energia da espécie em estudo. Assim, a radiação no comprimento de onda selecionado ao incidir sobre a amostra irá excitá-la a um estado eletrônico de alta energia e esta irá emitir de acordo com os seus processos *fotofísicos*² característicos.

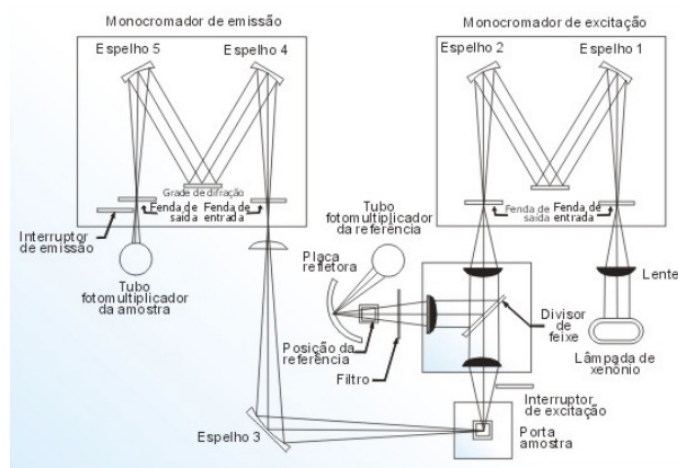


Figura 3 - Esquema óptico de um espectrofluorímetro modelo SLM-500 Aminco [5]

A radiação selecionada entra no compartimento da amostra, que contém, além do porta-amostra, um detector de referência. Este é outro detalhe importante dos espectrofluorímetros, quando comparados com os espectrofotômetros de absorção [2], que normalmente não tem esta fotomultiplicadora adicional, denominada de referência.

Nos espectrofotômetros de absorção de duplo feixe, o sinal da amostra e o da referência são medidos na mesma fotomultiplicadora e analisados por um circuito eletrônico, de modo que qualquer oscilação de intensidade da lâmpada seja automaticamente compensada [2]. No caso do espectrofluorímetro, uma flutuação de sinal da fonte de excitação também deve levar a uma flutuação no sinal da emissão, mas como o que se está medindo são sinais de origens diferentes, os mesmos são medidos por fotomultiplicadoras diferentes.

Então, enquanto a fotomultiplicadora de referência mede a intensidade de emissão da lâmpada espalhada pela amostra, a outra fotomultiplicadora detecta o sinal da emissão da amostra. Se houver qualquer oscilação de sinal, a fotomultiplicadora de referência envia ao circuito eletrônico de detecção esta informação e este circuito compensa eletronicamente esta diferença de sinal. A fotomultiplicadora que mede o sinal de emissão está colocada na saída do correspondente monocromador.

Da mesma forma que o monocromador de excitação, o de emissão também dispõe de uma grade para selecionar

² Quando uma molécula absorve radiação eletromagnética e é levada a um estado eletrônico excitado, vários tipos de processos subsequentes podem ocorrer. Esta pode sofrer ionização, processo no qual ela perde um elétron e se transforma em um íon; pode sofrer processos fotoquímicos, dando lugar a uma (ou mais) molécula quimicamente diferente (este processo é denominado fotoquímico); ou pode decair ao estado eletrônico fundamental mantendo a mesma estrutura química. Este último processo é denominado fotofísico, por analogia a denominação de processo fotoquímico.

cada comprimento de onda do espectro de emissão, que terá sua intensidade determinada pela fotomultiplicadora de emissão.

A radiação emitida é focalizada na entrada do monocromador de emissão, em um ângulo de 90° em relação à radiação incidente. Note que esta geometria é diferente daquela de um espectrofotômetro de absorção, no qual a luz emergente da amostra é levada ao detector em um ângulo de 180° [2]. Isto se deve ao fato de que a intensidade de emissão é muito menor do que a intensidade da radiação de excitação, e conseqüentemente o sinal de emissão, se analisado na mesma direção da excitação, ficaria mascarado.

A necessidade de se medir a emissão neste ângulo de 90° em relação ao feixe de excitação exige que as cubetas para espectroscopia de fluorescência tenham todas as suas quatro faces polidas, e não apenas duas faces paralelas, como aquelas comumente utilizadas em espectroscopia eletrônica de absorção. Isto implica que o custo das cubetas para espectroscopia de fluorescência é muito maior do que para espectroscopia de absorção. Tipos diferentes de cubetas podem ser encontradas no mercado, para suprir necessidades também diferentes. As mais comuns são as de 10 mm de caminho óptico, mas podem ser encontradas cubetas com vários comprimentos de caminhos ópticos, além de cubetas triangulares, para fluxo, suportes para sólidos, etc.

O espectro de emissão

Dois tipos de espectros podem ser obtidos nos espectrofluorímetros estacionários: os espectros de fluorescência e os de excitação, conforme exemplificado a seguir.

Para se obter o espectro de emissão, em geral, costuma-se escolher como comprimento de onda para a excitação aquele coincidente com o máximo de absorção na banda de emissão de menor energia (maior comprimento de onda). Esta energia irá excitar a espécie a um certo estado eletrônico excitado. Posteriormente, a espécie vai dissipar parte desta energia até atingir o primeiro estado eletrônico excitado e a seguir a amostra poderá emitir em uma faixa de comprimentos de onda, que, como se mostra teoricamente para moléculas orgânicas, corresponde ao decaimento do primeiro estado eletrônico excitado [1,6].

O espectro de emissão se constitui em um registro das intensidades de emissão nos diversos comprimentos de

onda da banda de emissão, em um comprimento de onda fixo de excitação. Este espectro vai mostrar, portanto, uma banda, que pode ou não ter estrutura vibracional, e que estará correlacionada com a desativação radiativa da molécula a partir do primeiro estado eletrônico excitado [1,6]. Se este estado tiver a mesma multiplicidade de spins do estado eletrônico fundamental, a emissão será denominada **fluorescência**, caso contrário à emissão será denominada **fosforescência** [1,6].

Na **Figura 4** estão mostrados os espectros de eletrônicos de absorção (na região do ultravioleta) e de fluorescência (na região visível) do 2,5-difenil-tiazolo[5,4-d]tiazol (**Figura 5**), dissolvida em vários tipos de solventes (cicloexano, clorofórmio, acetonitrila, dimetilsulfóxido, metanol e ácido trifluoroacético [7]).

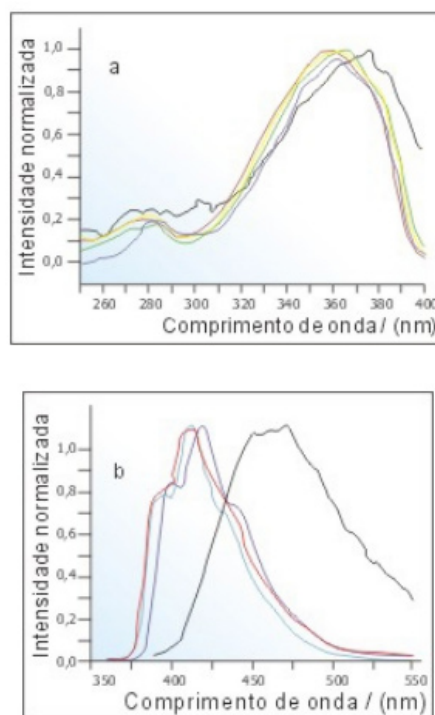


Figura 4 - Espectros eletrônicos de absorção (a) e de fluorescência (b) do 2,5-difenil-tiazolo[5,4-d]tiazol em vários solventes [7].

Neste exemplo o espectro de fluorescência foi obtido excitando-se a amostra em 360 nm, que corresponde ao máximo da banda de absorção (**Figura 5**). A figura mostra que os espectros de absorção e de fluorescência neste caso são pouco dependentes do solvente, mas em outros casos esta dependência pode ser muito grande. Quando a amostra está dissolvida em solvente muito ácido, e se encontra protonada, a banda de fluorescência se desloca para comprimentos de onda maiores. Este é um comportamento que aparece em vários casos, nos quais a presença de meios com pH diferentes altera profundamente os espectros de fluorescência e/ou de absorção [6-8].

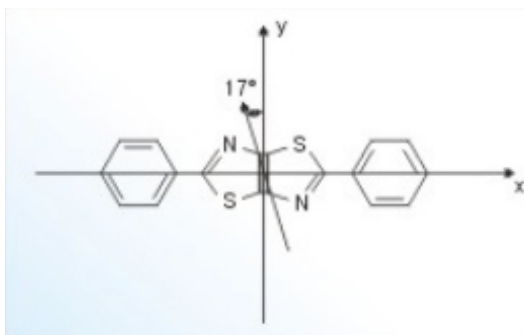


Figura 5 - Estrutura do 2,5-difenil-tiazolo[5,4-d]tiazol.

O espectro de excitação

Uma outra possível forma de registro de espectros utilizando-se um espectrofluorímetro consiste na variação da intensidade de emissão em um comprimento de onda fixo, quando se varia o comprimento de onda de excitação, em toda a faixa do espectro de absorção da espécie. Ao se tomar como exemplo o 2,5-difenil-tiazolo[5,4-d]tiazol (**Figura 5**), o experimento envolveria varrer o monocromador de excitação na faixa entre 300 e 400 nm (ver espectro eletrônico de absorção) mantendo-se o monocromador de emissão na posição fixa de 410 nm (máximo da banda de fluorescência - ver **Figura 4b**).

Variar o comprimento de onda de excitação implica em excitar a espécie em comprimentos de onda em que sua absorvância tenha valores diferentes. Neste caso, deve-se lembrar que a molécula somente irá emitir, se puder absorver a radiação incidente, o que permitirá que a mesma seja excitada a algum de seus estados eletrônicos excitados. Além disto, irá emitir sinais mais intensos se o comprimento de onda de excitação corresponder à uma transição com alta probabilidade de ocorrência e, portanto, correspondentes a uma banda de absorção intensa.

Sendo assim, um espectro de excitação deve ser muito similar (a menos de fatores impostos pelos tipos de instrumentos que são diferentes) a um espectro de absorção, isto é, um espectro em que a intensidade de emissão seja proporcional à intensidade de absorção, atingindo o valor zero quando o comprimento de onda de excitação corresponder à absorvância zero e um valor máximo correspondente ao comprimento de onda de absorvância máxima. A este tipo de espectro se dá o

nome de espectro de excitação e ele deve ser similar aos espectros de absorção.

O registro de um espectro de excitação é normalmente feito selecionando-se o comprimento de onda de emissão correspondente ao máximo desta banda, e variando-se os comprimentos de onda de excitação na região espectral correspondente a absorção da amostra.

Na **Figura 6** mostra-se o espectro eletrônico de fluorescência, de absorção e de excitação do 2,5-difenil-tiazolo[5,4-d]tiazol (**Figura 5**) em um material vítreo em baixas temperaturas ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) [7]. Neste caso o estado vítreo foi obtido congelando-se em nitrogênio líquido uma solução chamada EPA. Esta solução é preparada com uma mistura de solventes (éter+isopentano+etanol na proporção de 2+2+5 em volume). Esta mistura, uma vez congelada não se cristaliza, formando uma solução sólida transparente como um bloco de gelo. Observa-se nestas condições que o espectro apresenta uma estrutura vibracional, enquanto que o mesmo tipo de espectro obtido em solução à temperatura ambiente se encontra completamente alargado (**Figura 4b**). Esta é uma observação geral. Espectros obtidos em temperaturas mais baixas e em soluções rígidas, como as que caracterizam o estado sólido ou um estado vítreo, apresentam bandas mais finas e uma estrutura vibracional, quando presente, melhor resolvida [7].

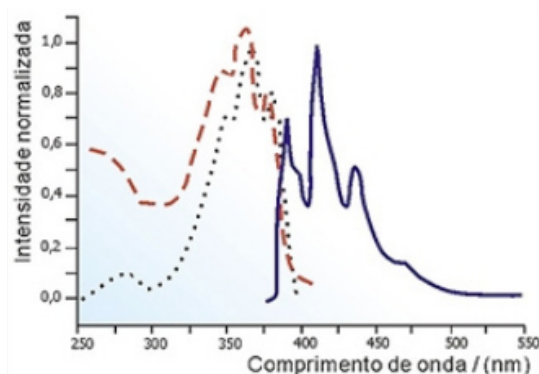


Figura 6 - Espectros eletrônicos de absorção (vermelho), excitação (preto) e fluorescência (azul) do 2,5-difenil-tiazolo[5,4-d]tiazol em vidro de EPA [8], a $T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Comprimento de onda de excitação 350 nm, comprimento de onda de emissão = 410 nm [7].

Observa-se também que o espectro de fluorescência é, neste caso, a *imagem especular*³ dos espectros de excitação e de absorção, sendo que estes, por sua vez, são muito similares. Conforme se pode demonstrar [1,6], o fato do espectro de emissão e de excitação serem imagens especulares

³ Utiliza-se o termo imagem especular para enfatizar que o espectro de absorção (ou de excitação) tem o perfil invertido (como se fosse a imagem refletida em um espelho) do espectro de fluorescência. Este fato está relacionado com o Fator de Franck-Condon e as probabilidades de transições, cuja demonstração teórica pode ser obtida em livros textos de Espectroscopia Óptico Molecular disponíveis na literatura [1,6].

indica que as geometrias dos estados eletrônicos excitado e fundamental são similares, isto é, ao sofrer a excitação eletrônica a molécula não sofre uma grande distorção na sua geometria (ângulos e comprimentos de ligação são aproximadamente os mesmos).

Vários outros exemplos de sistemas que emitem luz podem ser encontrados em vários ramos do conhecimento e nas mais diversas aplicações. Como exemplo, a **Figura 7** mostra os espectros de emissão de vários tipos de compostos presentes em alguns corais. A banda de emissão corresponde aquela com comprimentos de onda maiores. Por exemplo, ao se excitar amostras de corais diferentes observou-se vários tipos de emissões de fluorescência, que são característicos da presença de várias espécies emissoras diferentes. Os máximos de cada emissão estão mostrados na Figura 7. As bandas localizadas na região de comprimentos de onda menores são justamente os espectros de excitação e serão discutidos a seguir.

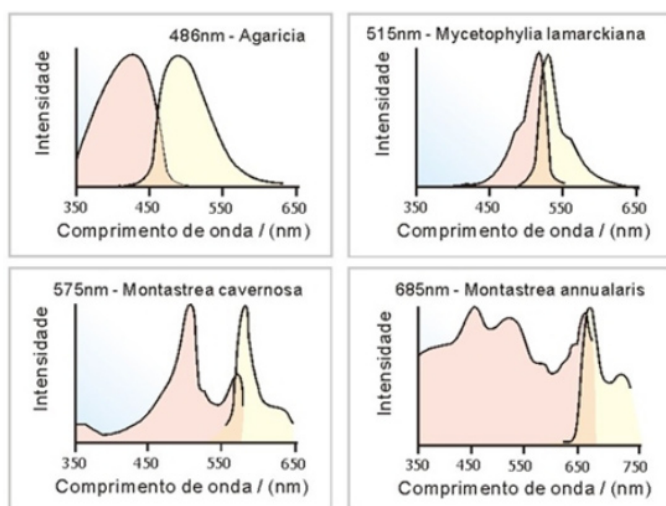


Figura 7 - Espectros de excitação e de fluorescência de vários componentes de corais [9].

A banda de emissão em 485 nm é atribuída à clorofila. Este exemplo ilustra que, apesar de pouco usual na análise química clássica, a espectroscopia de emissão tem aplicação em vários ramos da ciência, como por exemplo, na área biológica. Veja por exemplo o caso de vaga-lumes e pirilampos e o caso dos peixes ornamentais chamados vulgarmente de Neon.

Nesta mesma **Figura 7** estão mostrados os correspondentes espectros de excitação. Nestes exemplos se pode ver que em alguns casos a sobreposição entre os espectros da excitação e de fluorescência é grande e em outros casos não.

As explicações para isto podem ser várias e dependerão do sistema, da concentração e da fase (solução, sólido) em que se encontram [1,6].

Outro exemplo de moléculas luminescentes de interesse fotobiológico é o do triptofano [6] (**Figura 8**). O triptofano é uma espécie fluorescente presente nas proteínas [6] e, devido ao fato da sua emissão ser muito sensível ao ambiente em que se encontra localizada ou aos grupos em que se encontra ligada, tem sido utilizada nos estudos de conformação das proteínas, nos estudos de troca iônica entre membranas celulares marcadas com resíduos de proteínas contendo triptofano e em muitos outros [8]. Esta molécula apresenta uma absorção por volta de 280 nm e uma emissão por volta de 340 nm. Observa-se neste caso que a sobreposição das bandas de emissão e de absorção é pequena, refletindo a mudança de geometria que ocorre com a molécula quando o grupo indol do triptofano é excitado eletronicamente.



Figura 8 - Espectro de fluorescência (em comprimentos de onda maiores) e de excitação (em comprimentos de onda menores) do triptofano.

Suponha que exista um sistema que apresente uma banda de emissão sem estrutura vibracional, isto é, uma banda larga e distante da região na qual emita um certo cromóforo isolado. Este cromóforo pode ser uma molécula ou um grupo, definidos como o sistema que absorve luz. Esta banda, portanto, não pode a ele ser atribuída. Suponha agora que esta espécie que esta emitindo não apresente nenhuma absorção que seja diferente daquela do cromóforo isolado. Tem-se então uma espécie que emite, mas que não absorve a radiação eletromagnética, e se ela não absorve significa que ela não pode existir no estado eletrônico fundamental. Entretanto, como ela emite, ela existe no estado eletrônico excitado. Espécies com estas características são denominadas *excímeros* ou *excíplexos*⁴, e são espécies diméricas presentes apenas no

⁴ Excímero é uma denominação utilizada para designar complexos moleculares envolvendo duas moléculas do mesmo tipo, que se formam apenas no estado eletrônico excitado [1]. Quando as duas moléculas envolvidas são diferentes, denomina-se excíplexo à espécie formada no estado eletrônico excitado.

estado eletrônico excitado.

O espectro de excitação é uma técnica muito conveniente para demonstrar a existência ou não deste tipo de espécie. Ele, em princípio será igual ao do cromóforo isolado, enquanto que o espectro de fluorescência será característico da espécie dimérica.

Vários hidrocarbonetos aromáticos condensados apresentam este tipo de comportamento: dímeros que se formam no estado eletrônico excitado, mas que se dissociam ao passar ao estado eletrônico fundamental [6]. Polímeros do tipo poliestireno apresentam este tipo de comportamento: apresentam uma emissão típica do grupo fenila isolado e uma outra típica de excímero (dímero do grupo fenila presente apenas no estado eletrônico excitado). Outro caso similar é o do poli(2-vinil naftaleno), como mostrado na **Figura 9**.

Espectros de emissão e geometria molecular

Se os espectros da absorção (excitação) e de emissão (fluorescência) de uma molécula apresentam estruturas vibracionais, é possível a partir das diferenças de energias destas bandas, verificar se existe ou não modificação na geometria molecular.

Para exemplificar isto observe que na **Figura 6**, onde se apresenta o espectro de excitação e de fluorescência do 2,5-difenil-tiazolo[5,4-d]tiazol, cada banda é composta por uma série de picos. A diferença entre estes picos (expressa em números de onda - cm^{-1}) fornecerá o número de onda de um certo modo normal de vibração.

No caso particular, esta diferença é de 885 cm^{-1} . Se este número de onda for comparado com os números de onda do espectro vibracional desta molécula, obtido, por exemplo, por FT-IR, o valor é de 888 cm^{-1} , sendo similar ao observado para o modo normal de vibração do tipo estiramento do anel heterocíclico.

Verifica-se então que este é o modo normal de vibração que está ocorrendo simultaneamente ao processo de emissão, e que a geometria dos dois estados envolvidos no processo de emissão (estado eletrônico fundamental e primeiro estado eletrônico excitado singlete S_1) têm geometrias (distâncias e ângulos de ligação) similares. Moléculas que em geral apresentam este tipo de comportamento são muito rígidas, como os hidrocarbonetos aromáticos condensados [6].

Referências Bibliográficas

1. **Atvars, T. D. Z.; Martelli C.**, “Espectroscopia de luminescência”
2. **Atvars, T. D. Z.; Martelli C.**, “Espectroscopia eletrônica de absorção”
3. Oriol Corporation, “Light sources, monochromators and detection systems”, catalogue 1986, pp. 300.
4. **Rabeck, J. F.**, “Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics”, John & Sons, Chichester, 1982.
5. Manual do espectrofluorímetro SLM-500, Aminco, 1988, pp. 31.
6. **Lakowicz, J. R.**, “Principles of Fluorescence Spectroscopy”, 2nd edition, Kluwer Academic, New York, 1999.
7. **Pinto, M. R.; Takahata, Y. e Atvars, T. D. Z.**, “Photophysical properties of 2,5-diphenylthiazolo[5,4-d]thiazole”. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2001, 143:119-127.
8. **Dibbern-Brunelli, D. e Atvars, T. D. Z.**, “Study of miscibility of poly(vinyl acetate) and poly(vinyl alcohol) blends by fluorescence spectroscopy”. J. Appl. Polym. Sci., 1995, 55: 889-902.
9. **Mazel, C. H.**, “Fluorescent pigments in living coral”; In: Jobin Yvon Horiba catalogue, S. G. Ackleson, R. Frouin (editores), Ocean Optics XIII, Proc. SPIE 2963, 1997, pp. 240.
10. **Cruz, M. C. P.**, “Estudo da miscibilidade de blendas de polibutadieno/poli(2-vinil naftaleno) por espectroscopia de luminescência”. Dissertação de Mestrado, Unicamp, 1999.