



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(21) PI 0918209-8 A2**



**(22) Data do Depósito:** 14/12/2009

**(43) Data da Publicação Nacional:** 31/08/2021

**(54) Título:** SENSOR

**(51) Int. Cl.:** G01N 31/00; G01N 35/00.

**(30) Prioridade Unionista:** 23/12/2008 US 61/140,180.

**(71) Depositante(es):** 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY.

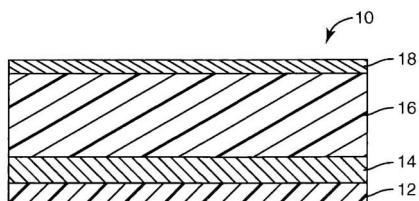
**(72) Inventor(es):** JOHN CHRISTOPHER THOMAS; JOHN E. TREND; NEAL A. RAKOW.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2009067804 de 14/12/2009

**(87) Publicação PCT:** WO 2010/075014 de 01/07/2010

**(85) Data da Fase Nacional:** 22/06/2011

**(57) Resumo:** SENSOR. A presente invenção refere-se a filmes de sensor óptico em múltiplas camadas. Os filmes de sensor incluem uma primeira camada reflexiva, uma camada de detecção sobre a camada reflexiva, e opcionalmente, uma segunda camada reflexiva sobre a camada de detecção. A camada de detecção contém uma composição de organossilicato hidrofóbica, amorfa, substancialmente microporosa, sensível a analito. A composição de organossilicato sensível a analito fornece uma alteração óptica no filme mediante a exposição do analito.



## **"SENSOR"**

### **CAMPO DA INVENÇÃO**

A descrição refere-se a sensores e a elementos de detecção, incluindo sensores ópticos que são adequados para detecção ou monitoramento de analitos químicos orgânicos em um ambiente. Os sensores e elementos de detecção incluem materiais de organossilicatos microporosos.

### **ANTECEDENTES**

O desenvolvimento de sensores químicos robustos para uma faixa de analitos continua sendo um importante empreendimento para aplicações como monitoramento ambiental, controle de qualidade do produto e dosimetria química. Dentre os muitos métodos disponíveis para detecção química, técnicas colorimétricas continuam sendo vantajosas, já que nelas o olho humano pode ser usado para transdução de sinal, ao invés de instrumentação extensiva.

Apesar de já existirem sensores colorimétricos para uma faixa de analitos, a maioria deles é baseada no emprego de corantes ou indicadores químicos coloridos para detecção. Tais compostos são tipicamente seletivos, o que significa que matrizes são necessárias para permitir detecção de diversas classes de compostos. Além disso, muitos destes sistemas possuem limitação de tempo de vida devido ao fotobranqueamento ou a reações colaterais indesejáveis. Outras técnicas de detecção óptica, como ressonância de plásmon de superfície e interferometria espectral, exigem ferramentas substanciais de transdução de sinal para fornecer resposta e, portanto, não são úteis para simples indicação visual.

### **SUMÁRIO**

A presente descrição apresenta filmes de sensor óptico em múltiplas camadas. Os filmes de sensor compreendem uma primeira camada reflexiva e uma camada de detecção sobre a primeira camada reflexiva. Em algumas modalidades, uma segunda camada reflexiva sobre a camada de detecção pode, também estar presente. A camada de detecção compreende

uma composição de organossilicato sensível a analito substancialmente microporosa, amorfa e hidrofóbica. A composição de organossilicato sensível a analito fornece uma alteração óptica no filem mediante a exposição do analito. Em algumas modalidades, a primeira camada reflexiva é substancialmente  
5 contínua e a segunda camada reflexiva é uma camada semi-reflexiva que tem um índice de refração diferente do índice de refração da camada de detecção. Pelo menos uma porção da segunda camada reflexiva é permeável a um analito.

Em algumas modalidades, matrizes de sensores como aqueles descritos acima são fornecidas. Os sensores podem ser iguais ou diferentes,  
10 de modo que eles possam ter sensibilidades diferentes a analitos.

Em algumas modalidades, dispositivos são fornecidos. Esses dispositivos compreendem um sensor e uma fonte de luz. O sensor compreende uma primeira camada reflexiva e uma camada de detecção sobre a primeira camada reflexiva. Em algumas modalidades, uma segunda  
15 camada reflexiva sobre a camada de detecção pode ser fornecida. A camada de detecção compreende uma composição de organossilicato sensível a analito, substancialmente microporosa, amorfa e hidrofóbica. O dispositivo pode conter, também, um fotodetector.

São apresentados, também, métodos para a detecção de analitos.  
20 Esses métodos compreendem fornecer um sensor que compreende uma primeira camada reflexiva substancialmente contínua e uma camada de detecção sobre a primeira camada reflexiva, sendo que a camada de detecção compreende uma composição de organossilicato responsiva a analito, hidrofóbica, amorfa e substancialmente microporosa. Em algumas modalidades, uma segunda camada  
25 reflexiva sobre a camada de detecção pode ser fornecida, sendo que a segunda camada reflexiva é uma camada semi-reflexiva que tem um índice de refração diferente do índice de refração da camada de detecção, sendo que pelo menos uma porção da segunda camada reflexiva é permeável a um analito; fornece uma

fonte de luz; coloca o sensor em contato com um meio que pode conter um analito; e monitora o sensor para uma alteração em propriedades ópticas.

### **BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS**

5 A figura 1 descreve um filme em múltiplas camadas exemplificador da presente descrição.

A figura 2 é um gráfico do deslocamento do comprimento de onda medido de um elemento de detecção exemplificador em vários níveis de exposição do tolueno de analito orgânico.

10 A figura 3 é um gráfico do deslocamento do comprimento de onda medido de um elemento de detecção exemplificador em vários níveis de exposição do tolueno de analito orgânico.

A figura 4 é um gráfico do deslocamento do comprimento de onda medido de um elemento de detecção exemplificador em vários níveis de exposição da acetona de analito orgânico.

15 A figura 5 é um gráfico do deslocamento do comprimento de onda medido de um elemento de detecção exemplificador em vários níveis de exposição da acetona de analito orgânico.

### **DESCRIÇÃO DETALHADA**

20 A presente descrição apresenta filmes de sensor óptico em múltiplas camadas. Os filmes de sensor compreendem uma primeira camada reflexiva e uma camada de detecção sobre a primeira camada reflexiva. Em algumas modalidades, uma segunda camada reflexiva sobre a camada de detecção pode ser fornecida. A camada de detecção compreende uma composição de organossilicato sensível a analito substancialmente  
25 microporosa, amorfa e hidrofóbica. A composição de organossilicato sensível a analito fornece uma alteração óptica no filme mediante a exposição do analito. A estrutura de múltiplas camadas fornece uma plataforma versátil para a incorporação de uma variedade de químicas que podem detectar uma

faixa de espécie. Os filmes podem ser destinados a proporcionar respostas rápidas e reversíveis (ou, em alguns casos, permanentes).

Os filmes de sensor óptico em múltiplas camadas têm inúmeras vantagens sobre as construções de sensor óptico convencional. Por exemplo, nos filmes de sensor em multicamada dessa descrição, a camada de detecção é hidrofóbica e, portanto, o vapor d'água não cria uma alteração substancial nas propriedades ópticas. Também, os filmes podem ser prontamente processados. A camada ou camadas reflexivas podem ser depositadas por meio de revestimento evaporativo ou por pulverização, enquanto a camada de detecção pode ser depositada por meio de técnicas de revestimento diretas.

Para uso na presente invenção, o termo "analito" significa o componente específico que está sendo detectado em uma análise química ou bioquímica, tipicamente, o analito é um composto orgânico ou mistura dos compostos orgânicos.

Para uso na presente invenção, o termo "alteração dimensional" significa uma alteração de distância em uma direção perpendicular à superfície da superfície da camada de detecção.

Para uso na presente invenção, o termo "material poroso" significa um material que contém uma rede contínua de poros ao longo de todo seu volume. Os materiais microporosos são materiais que têm um diâmetro de poro médio de 2 nanômetros ou menor.

Para uso na presente invenção, o termo "reflexivo" significa semi-reflexivo ou totalmente reflexivo. O termo "semi-reflexivo" significa nem totalmente reflexivo nem totalmente transmissivo, em geral, cerca de 30 a cerca de 70% reflexivo ou cerca de 40 a cerca de 60% reflexivo.

Para uso na presente invenção, o termo "substancialmente contínua" significa que uma camada de material é não-porosa, mas que tem frestas, fronteiras de grão ou outras estruturas que criam rotas através da

camada de material. Uma camada "substancialmente contínua" pode ser não-porosa, mas permeável a um ou mais analitos.

Para uso na presente invenção, o termo "descontínua" significa uma camada de material que tem pelo menos duas ilhas separadas e distintas com um  
5 espaço vazio entre as mesmas, sendo que as pelo menos duas ilhas separadas e distintas com um espaço vazio entre as mesmas estão dentro de um dado plano.

Para uso na presente invenção, o termo "semicontínua" significa uma camada de material que é porosa e permeável a vapor ou líquido. Uma camada semicontínua pode ser permeável a vapor, porém não permeável a  
10 líquidos.

Para uso na presente invenção, o termo "permeável a vapor" quando usado em relação a uma camada reflexiva, um lado da mesma está em comunicação fluida com uma camada de detecção e significa que se o outro lado da camada reflexiva for exposto a uma corrente de ar que contém 1000 ppm de  
15 vapor de monômero de estireno que flui a 20 litros/min durante 15 minutos, monômero de estireno suficiente passará através da camada reflexiva, de modo que uma alteração opticamente responsiva ocorra na camada de detecção.

Para uso na presente invenção, o termo "permeável a líquido" quando usado em relação a uma camada reflexiva, um lado da mesma está  
20 em comunicação fluida com uma camada de detecção e significa que se o outro lado da camada reflexiva for exposto a uma solução que contém 10%, em volume de acetona em água durante 10 minutos, acetona suficiente passará através da camada reflexiva, de modo que uma alteração opticamente responsiva ocorra na camada de detecção.

25 Para uso na presente invenção, o termo "microporoso" refere-se a materiais porosos que têm tamanhos de diâmetro médio de poro menores que cerca de 2 nanômetros.

Para uso na presente invenção, o termo "hidrofóbico" refere-se a

composições que não atraem água. A natureza hidrofóbica de composições pode ser medida em uma variedade de modos, incluindo um através da adsorção de água ao longo de um dado período de tempo em uma dada umidade relativa. Esse teste é definido em maiores detalhes na seção de Exemplos.

5                Para uso na presente invenção, o termo "amorfo" refere-se a composições que são substancialmente não cristalinas. Tipicamente, quando varridas com um difractômetro de raios X, as composições não mostram um padrão de difração de raios X discernível quando varridas de 0,5 a 80 graus (2 $\theta$ ).

              Para uso na presente invenção, o termo "organossilicato" refere-  
10 se a composições que são híbridas contendo uma rede de sílica tridimensional covalentemente ligada (-Si-O-Si-) com alguns grupos organofuncionais R, em que R é um hidrocarboneto ou grupo hidrocarboneto substituído por heteroátomo ligado à rede de sílica por pelo menos uma ligação Si-C.

              Para uso na presente invenção, o termo "grupo hidrocarboneto"  
15 refere-se a um grupo que contém ligações de carbono e de hidrogênio. Um grupo hidrocarboneto pode ser linear, ramificado, cíclico ou aromático. Exemplos de grupos hidrocarboneto são grupos alquila e grupos arila.

              Para uso na presente invenção, o termo "grupo hidrocarboneto substituído" é um grupo hidrocarboneto que contém um ou mais  
20 heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio, enxofre, fosforoso, boro, um halogênio (F, Cl, Br, ou I), arsênico, estanho ou chumbo. Os heteroátomos podem ser pendentos ou catenários.

              Para uso na presente invenção, o termo "alquila" refere-se a um grupo monovalente que é um radical de um alcano, que é um hidrocarboneto  
25 saturado. A alquila pode ser linear, ramificada, cíclica, ou combinações das mesmas, e tem, tipicamente, de 1 a 20 átomos de carbono. Em algumas modalidades, o grupo alquila contém de 1 a 18, de 1 a 12, de 1 a 10, de 1 a 8, de 1 a 6, ou de 1 a 4 átomos de carbono. Os exemplos de grupos alquila

incluem, mas não se limitam a, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, ter-butila, n-pentila, n-hexila, cicloexila, n-heptila, n-octila e etil hexila.

Para uso na presente invenção, o termo "arila" refere-se a um grupo monovalente que é aromático e carbocíclico. A arila pode ter um a cinco anéis que são conectados a ou fundidos ao anel aromático. As outras estruturas de anel podem ser aromáticas, não-aromáticas ou combinações das mesmas. Os exemplos de grupos arila incluem, mas não se limitam a, fenila, bifenila, terfenila, antrila, naftila, acenaftila, antraquinonila, fenantrila, antracenila, pirenila, perilenila e fluorenila.

Para uso na presente invenção, o termo "alquileno" refere-se a um grupo divalente que é um radical de um alceno. O alquileno pode ser de cadeia linear, ramificada, cíclica ou combinações dos mesmos. O alquileno tem, muitas vezes, 1 a 20 átomos de carbono. Em algumas modalidades, o alquileno contém 1 a 18, 1 a 12, 1 a 10, 1 a 8, 1 a 6 ou 1 a 4 átomos de carbono. Os centros radicais do alquileno podem ser no mesmo átomo de carbono (isto é, um alquilideno) ou em átomos de carbono diferentes.

Para uso na presente invenção, o termo "arileno" refere-se a um grupo divalente que é carbocíclico e aromático. O grupo tem um a cinco anéis que são conectados, fundidos ou combinações dos mesmos. Os outros anéis podem ser aromáticos, não-aromáticos ou combinações dos mesmos. Em algumas modalidades, o grupo arileno tem até 5 anéis, até 4 anéis, até 3 anéis, até 2 anéis ou um anel aromático. Por exemplo, o grupo arileno pode ser fenileno.

Para uso na presente invenção, o termo "aralquileno" refere-se a um grupo divalente de fórmula  $-R^a-Ar^a-$  em que  $R^a$  é um alquileno e  $Ar^a$  é um arileno (isto é, um alquileno é ligado a um arileno).

Para uso na presente invenção, o termo "alcóxi" refere-se a um grupo com a seguinte fórmula  $-OR$ , em que R é uma alquila, arila ou grupo alquila substituído.



Para uso na presente invenção, o termo "acetóxi" refere-se a um grupo com a seguinte fórmula  $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ , em que  $\text{C}(\text{O})$  refere-se a um grupo carbonila  $\text{C}=\text{O}$ .

Para uso na presente invenção, o termo "amino" refere-se a grupos com a seguinte fórmula  $-\text{NR}_2$ , em que R é uma alquila, arila ou grupo alquila substituída.

Para uso na presente invenção, o termo "tamanho dos poros" refere-se ao diâmetro de um poro e o termo "volume do poro" refere-se ao volume de um poro.

Para uso na presente invenção, o termo "porogênio" refere-se a um material que facilita a formação de uma estrutura porosa. Os solventes tipicamente não são considerados como sendo porogênios nesse contexto.

Para uso na presente invenção, os termos "calcina" e "calcinação" referem-se ao aquecimento de uma mistura, como um sol, a uma temperatura abaixo do ponto de fusão para expulsar materiais voláteis e formar uma rede de organossilicato.

Para uso na presente invenção, o termo "sol" refere-se a uma mistura precursora contendo materiais de organossilicato reativos em um solvente que forma uma rede de organossilicato contínua mediante a calcinação.

Os filmes de sensor em múltiplas camadas compreendem uma primeira camada reflexiva e uma camada de detecção sobre a primeira camada reflexiva. Em algumas modalidades, uma segunda camada reflexiva sobre a camada de detecção é fornecida. Em algumas modalidades, os filmes de sensor óptico de múltiplas camadas são colorimétricos, permitindo a detecção com o uso de meios visuais sem a necessidade de equipamento óptico. Nessas modalidades, os filmes de sensor podem compreender filmes coloridos contendo pelo menos uma camada de detecção de organossilicato sensível a analito entre uma primeira camada reflexiva e uma segunda camada reflexiva

opcional, sendo que ambas as camadas podem ser camadas metálicas. Esses filmes em múltiplas camadas fornecem meios gerais para a transdução de sinal visual. Os filmes funcionam como filtros de interferência e, dessa forma, podem ser altamente coloridos devido à reflexão de comprimentos de onda particulares dentro da faixa visível. A coloração dos filmes de sensor é altamente dependente da espessura de cada camada dentro da pilha.

Uma descrição geral de um filme de sensor em múltiplas camadas da presente descrição é mostrada na figura 1. Em geral, o sensor de filme em múltiplas camadas exemplificador 10 compreende uma camada de substrato (opcional) 12, primeira camada reflexiva 14, camada de detecção 16 e segunda camada reflexiva (opcional) 18.

Os filmes de sensor podem ser usados para detectar a presença e/ou concentração de um analito ou de uma mistura de analitos. O analito pode ser um gás (por exemplo, um vapor) ou um líquido. O analito pode ser uma molécula, uma macromolécula, uma bio-molécula ou uma biomacromolécula. O analito pode estar presente em um meio gasoso (como ar) ou em meio líquido (como água ou outros fluidos). Tipicamente, o analito é um material orgânico.

Em pelo menos uma modalidade, o analito é detectado por uma alteração na espessura óptica da camada de detecção de organossilicato sensível a analito mediante a exposição ao analito. O analito passa através de uma segunda ou externa camada reflexiva e altera a espessura óptica da camada de detecção. Em uma modalidade, o analito é adsorvido em pelo menos uma porção da camada de detecção. Mediante a adsorção, as alterações de cor (muitas vezes, vívida) podem indicar a presença do analito.

A alteração em espessura óptica é, tipicamente, observável na faixa de luz visível e pode ser detectada a olho humano nu. Entretanto, os sensores podem ser projetados para mostrar uma alteração em espessura óptica quando submetidos a outras fontes de luz como UV, infravermelho ou

infravermelho proximal. Vários mecanismos de detecção podem, também, ser usados. Os exemplos de mecanismos de detecção adequados incluem espectrofotômetros, espectrofotômetros de fibra óptica e fotodetectores, por exemplo, dispositivos de acoplamento de carga (ccd), câmeras digitais, etc.

5               Em outra modalidade, o analito é detectado quando sua presença causa a delaminação da camada de detecção a partir de uma camada adjacente. Tipicamente, a delaminação ocorre quando o analito molha a interface da camada de detecção e de uma camada adjacente, deste modo, reduzindo a adesão interfacial. Quando a delaminação ocorre, a interferência  
10   óptica é destruída e o sensor perde a cor perceptível. Esse processo, que envolve alterações no formato da camada de detecção que reduz a área interfacial com as camadas adjacentes, causa defeitos dentro do material que alteram permanentemente as propriedades ópticas do filme de sensor.

              O sensor de filme de multicamadas pode compreender um  
15   substrato. O substrato é opcional, mas quando presente pode compreender qualquer material adequado capaz de fornecer suporte para o sensor óptico de múltiplas camadas. Esse pode ser flexível ou não flexível. O material de substrato pode ser personalizado para a aplicação. Muitas vezes é adequado para o uso em um processo de deposição a vácuo.

20           A primeira camada reflexiva pode compreender qualquer material que possa formar uma camada totalmente reflexiva ou semi-reflexiva. Tipicamente, o material tem uma espessura de cerca de 5 nanômetros a cerca de 1 micrômetro. Em algumas modalidades, a espessura é cerca de 20 a cerca de 200 nm. As camadas mais delgadas podem, tipicamente, ser usadas para  
25   produzir a primeira camada reflexiva semi-reflexiva. Apesar de a primeira camada reflexiva ser, tipicamente, feita para ser mais reflexiva do que a segunda camada reflexiva, às vezes, é desejável que a refletividade da primeira camada reflexiva e da segunda camada reflexiva seja igual, de modo que uma resposta à

presença de um analito possa ser vista de ambos os lados do filme de sensor.

Os materiais adequados para a primeira camada reflexiva incluem metais ou semi-metais como alumínio, cromo, ouro, níquel, silício, prata, titânio, paládio e platina. Outros materiais adequados que podem ser  
5 incluídos na primeira camada reflexiva incluem óxidos metálicos como óxido de cromo e óxido de titânio.

Em algumas modalidades exemplificadoras, a primeira camada reflexiva é de pelo menos cerca de 90% reflexiva (isto é, pelo menos cerca de 10% transmissiva) e, em algumas modalidades, cerca de 99% reflexiva (isto  
10 é, cerca de 1% transmissiva). Em outras modalidades exemplificadoras, a primeira camada reflexiva é uma camada semi-reflexiva, sendo que a primeira camada reflexiva é de pelo menos cerca de 20% reflexiva, como cerca de 20 a cerca de 90% reflexiva ou cerca de 30 a cerca de 70% reflexiva.

Em algumas modalidades, a primeira camada reflexiva também  
15 atua como o substrato, fornecendo suporte para o sensor. A primeira camada reflexiva pode ser uma camada substancialmente contínua ou uma camada descontínua. Adicionalmente, a primeira camada reflexiva pode compreender uma ou mais camadas reflexivas. Em geral, a primeira camada reflexiva compreende uma única camada reflexiva.

20 A camada de detecção compreende uma composição de organossilicato sensível a analito, substancialmente microporosa, amorfa e hidrofóbica. Na maioria das modalidades, a camada de detecção altera a espessura óptica mediante a exposição a um analito. A alteração na espessura óptica pode ser causada por uma alteração dimensional como uma alteração na  
25 espessura física da camada devido à intumescência ou encolhimento ou uma alteração no índice de refração da camada de detecção devido à presença ou reação química do analito. A camada de detecção pode alterar de uma cor para outra, de uma cor para sem cor ou de sem cor para uma cor.

As composições de organossilicato são composições híbridas que contêm uma estrutura de sílica, bem como grupos organofuncionais. As composições de organossilicato compreendem unidades de  $\text{RSiO}_3$  ligadas através do fechamento de ligações  $\text{Si-O-Si}$ , em que R pode ser um grupo  
5 hidrocarboneto ou grupo hidrocarboneto substituído. O grupo R é ligado à matriz de sílica por uma ligação  $\text{Si-C}$  covalente.

As composições de organossilicato dessa descrição podem ser descritas como tendo um teor orgânico relativamente alto. O teor orgânico relativamente alto das composições de organossilicato é uma característica  
10 desejável devido ao fato de que, conforme é discutido abaixo, ele afeta a capacidade hidrofóbica das composições de organossilicato. O teor orgânico relativamente alto pode ser alcançado em inúmeros modos. Por exemplo, pode haver muitas unidades de  $\text{RSiO}_3$  presentes, sendo que o R são grupos hidrocarbonetos relativamente pequenos como metila, etila, propila, etc. para  
15 proporcionar um alto teor orgânico ou pode haver poucas unidades de  $\text{RSiO}_3$  com R sendo grupos hidrocarbonetos relativamente grandes como arila.

Uma ampla variedade de grupos organofuncionais (grupos R nas unidades de  $\text{RSiO}_3$ ) é adequada ao uso nas composições de organossilicato. Os grupos organofuncionais podem ser grupos alquilenos ou alquila simples como  
20 metila, etila, propila, metileno, etileno, propileno, e similares ou grupos alquila mais complexos como. Os grupos organofuncionais podem, também ser grupos aromáticos como arila, arila substituída ou similares. Em algumas modalidades, o grupo R pode ser grupo alquilenos ou arileno que liga duas unidades de  $\text{SiO}_3$  (por exemplo  $-\text{O}_3\text{Si-R-SiO}_3-$ ). Exemplos de grupos arila e arileno adequados incluem,  
25 por exemplo, fenila, tolila, naftila, fenileno, tolileno, bisfenileno e similares.

Em algumas modalidades, as composições de organossilicato podem conter pelo menos algum teor de aromáticos (isto é, grupos arila e/ou arileno). Os grupos arilenos, em que o grupo arileno é ligado a 2 átomos de silício,

são, particularmente, adequados porque se acredita que os anéis aromáticos rígidos ajudam a fornecer a estrutura de poro desejável. Entre os grupos arileno e arila particularmente adequados estão fenila, naftila e bisfenileno.

A natureza organofuncional dos organossilicatos tende a proporcionar as composições hidrofóbicas, visto que os grupos orgânicos são naturalmente oleofilicos (literalmente "amantes de óleo") e são mais compatíveis com outras espécies organofuncionais do que com água. A natureza hidrofóbica das composições torna esses materiais menos prováveis de adsorver a umidade da atmosfera. A adsorção de umidade da atmosfera é indesejável, especialmente, nos casos em que esses materiais são utilizados em aplicações de sensor onde a detecção de moléculas orgânicas é desejada. Se os poros forem para adsorver substancialmente a umidade do ambiente, a capacidade dos poros para adsorver analitos orgânicos de interesse poderá ser diminuída. Entretanto, desde que as composições sejam hidrofóbicas, isso faz com que as mesmas não sejam relativamente afetadas pela umidade do ambiente.

A capacidade hidrofóbica pode ser medida em uma variedade de modos. Uma técnica que é particularmente útil é expor as composições de organossilicato substancialmente microporosas, amorfas e hidrofóbicas a um ambiente com uma dada umidade relativa, como 50% de umidade relativa à temperatura ambiente, durante um período de tempo suficiente, tal que a água adsorvida e a água na atmosfera estejam em equilíbrio. Esse estado de equilíbrio pode ser determinado pela plotagem de um gráfico de tempo versus adsorção e pela observação o local dos platôs de curva de perfil. Tipicamente, o filme adsorve água em menos que 75% do volume de poro disponível em umidade relativa de 50% em equilíbrio. Em algumas modalidades, o filme adsorve água em menos que 65% ou mesmo menos que 50% do volume de poro disponível em uma umidade relativa de 50% em equilíbrio. Em algumas modalidades, o filme adsorve água em menos que 30% do volume de poro

disponível em uma umidade relativa de 50% em equilíbrio.

As composições de organossilicato são amorfas ou substancialmente amorfas, significando que são livres ou essencialmente isentas de cristalinidade. Sem ater-se à teoria, acredita-se que os organossilicatos amorfos contêm estruturas porosas mais diversas, tornando-os adequados para uma ampla faixa de analitos em, por exemplo, aplicações de detecção.

A natureza amorfa das composições de organossilicato pode ser determinada, por exemplo, através do uso de um difractómetro de raios X. Tipicamente, quando varridas com um difractómetro de raios X, as composições não mostram um padrão de difração de raios X discernível quando varridas a partir 0,5 a 80 graus ( $2\theta$ ). Entende-se por padrão de difração de raios X não discernível que os dados de difração de raios X são essencialmente sem traços característicos, indicando nenhuma evidência para a presença de ordem estrutural.

As composições de organossilicato são substancialmente microporosas. Os materiais porosos são classificados em muitos modos diferentes. As definições de IUPAC para materiais porosos definem materiais porosos com um diâmetro médio de poro menor que 2 nanômetros como microporosos, materiais porosos com um diâmetro médio de poro de 2 a 50 nanômetros como mesoporosos e materiais porosos com um diâmetro médio de poro maior que 50 nanômetros como macroporosos. Nas composições de organossilicato dessa descrição, pelo menos 50% do volume total dos poros compreende poros com um diâmetro de 2,0 nanômetros ou menor. Em algumas modalidades, pelo menos 50% do volume total dos poros compreende poros com um diâmetro de 0,6 a 1,3 nanômetros.

Em algumas modalidades, as camadas de detecção dessa descrição podem ser descritas como filmes de organossilicato, esses filmes de organossilicato são preparados a partir de misturas precursoras que, tipicamente,

não contêm porogênios. Nesse contexto, porogênios refere-se a compostos químicos adicionados à mistura precursora para auxiliar na formação da estrutura porosa. Os solventes e outros compostos adicionados à mistura de reação para um propósito diferente não são considerados como sendo porogênios. Em outras  
5 modalidades, o porogênio opcional pode ser adicionado se for desejado.

Tipicamente, uma mistura precursora é preparada, aplicada como revestimento sobre um substrato e aquecida para secas e/ou calcinar a mistura precursora para formar um filme de organossilicato, substancialmente microporoso, amorfo e hidrofóbico.

10 A mistura precursora pode conter uma variedade de materiais diferentes. Entre os materiais adequados estão solventes, pelo menos dois silanos hidrolisáveis, porogênio opcional e ácidos. Em algumas modalidades, a mistura precursora pode conter espécies poliméricas opcionais que podem ser porosas ou não porosas desde que as espécies poliméricas não interfiram  
15 na formação da rede de organossilicato microporosa. Exemplos de tais espécies poliméricas incluem, por exemplo, álcoois polifurfurílicos, polissacarídeos, poliéteres, poliolefinas, poliestirenos e similares.

Tipicamente, a mistura precursora contém pelo menos um solvente. O solvente ou solventes funcionam para solubilizar e diluir os reagentes e como  
20 um meio de reação para as reações de condensação e hidrólise que ocorrem na mistura precursora. O solvente deve ser capaz de solubilizar, pelo menos, parcialmente, os reagentes. Tipicamente, o solvente é, pelo menos, parcialmente, miscível com água, visto que, muitas vezes, os reagentes aquosos como ácidos aquosos são usados. Os solventes adequados incluem, por exemplo: alcoóis  
25 como metanol, etanol, isopropanol, ter-butanol; cetonas como acetona e metil etil cetona; éteres como tetraidrofurano; ésteres como acetato de etila; amidas como dimetil formamida; ou misturas dos mesmos.

A mistura precursora contém pelo menos um silano hidrolisável.



Os silanos hidrolisáveis são compostos com a seguinte fórmula geral  $R_n\text{-}\{\text{Si}(\text{Z})_{4-n}\}_x$  em que R é um grupo hidrocarboneto substituído ou hidrocarboneto x-valente, x é um número inteiro igual a 1 ou maior, Z é um grupo hidrolisável e n é um número inteiro igual a 1, 2 ou 3. Os grupos hidrolisáveis adequados incluem grupos alcóxi, halo, acetóxi e amino. Em algumas modalidades, x é 1, n é 1, o grupo R é um grupo hidrocarboneto como um grupo alquila ou arila, e Z é um alcóxi. Em outras modalidades, x é 2, n é 1, R é um grupo alquilenos, arileno, aralcaleno e Z é um alcóxi.

Em algumas modalidades, a mistura precursora contém pelo menos dois silanos hidrolisáveis. Em algumas modalidades, a mistura precursora contém um silano hidrolisável da estrutura geral  $\text{R}^1\text{-Si}(\text{OR}^2)_3$ , bem como um silano hidrolisável da estrutura geral  $(\text{R}^3\text{O})_3\text{Si-R}^5\text{-Si}(\text{OR}^4)_3$  em que  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  e  $\text{R}^4$  são grupos alquila ou arila, e  $\text{R}^5$  é um grupo alquilenos, arileno ou aralquilenos. Exemplos de silanos hidrolisáveis adequados incluem, por exemplo, metil trimetóxi silano, etil trimetóxi silano, fenil trimetóxi silano, 4,4'-bis(trietoxisilil)-1,1'-bifenil, e similares. Em algumas modalidades, a mistura precursora contém fenil trimetóxi silano e 4,4'-bis(trietoxisilil)-1,1'-bifenil.

A quantidade de silanos hidrolisáveis presente na mistura precursora poderá variar dependendo da natureza dos silano ou silanos hidrolisáveis e das propriedades desejadas da composição de organossilicato formada. Tipicamente, os silanos hidrolisáveis estão presentes na faixa de cerca de 5 a -25% em peso com base no peso total da mistura precursora.

A mistura precursora contém um ácido para facilitar as reações de condensação e hidrólise dos silanos hidrolisáveis. Qualquer ácido adequado pode ser usado desde que seja compatível com a mistura precursora e auxilie na reação de hidrólise. Exemplos de ácidos adequados incluem, por exemplo, ácidos orgânicos, ácidos fosfônicos, ácidos amônios e ácidos minerais. Os ácidos orgânicos incluem, por exemplo, ácidos carboxílicos como ácido acético, ácidos

sulfônicos como ácidos sulfônicos alquila, ácidos fosfônicos como ácidos fosfônicos alquila com a seguinte fórmula geral  $RP(O)(OH)_2$  em que R é um grupo alquila, e ácidos fosfínicos como ácidos fosfínicos alquila com a seguinte fórmula geral  $R_2P(O)(OH)$  em que cada R independentemente é um grupo alquila. Os ácidos fosfônios incluem compostos do tipo  $R_3PH^+$  em que cada R independentemente é um hidrogênio ou um grupo alquila ou grupo arila. Os ácidos amônios incluem compostos do tipo  $R_3NH^+$  em que cada R independentemente é um hidrogênio ou um grupo alquila ou um grupo arila. Os ácidos minerais são ácidos inorgânicos que incluem, por exemplo, ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido bórico, ácido fosfórico, ácido hidrofúrico e similares. Tipicamente, os ácidos minerais são usados em sua forma aquosa, ou seja, o ácido é dissolvido em água. Em geral, devido à sua disponibilidade e facilidade de uso, os ácidos minerais aquosos são usados. Em algumas modalidades, o ácido é ácido clorídrico aquoso.

A mistura precursora pode, opcionalmente conter pelo menos um porogênio. Os porogênios são materiais que facilitam a formação de uma estrutura porosa. O porogênio não se torna covalentemente fixado à composição de organossilicato e, tipicamente, é removido da mistura de composição de organossilicato durante ou após a calcinação. Em geral, o porogênio não contém quaisquer grupos funcionais que reagem com as espécie reativa na mistura precursora.

Exemplos de porogênios adequados incluem, tensoativos de poliéter, sais de alquil amônio, hidrocarbonetos como 1,3,5-trimetil-benzeno e similares. Em algumas modalidades, o porogênio é um sal de amônio como, por exemplo, um sal de amônio alquila com um contraion de haleto. Exemplos de tais sais incluem cloreto de tetrametilamônio, cloreto de tetraetilamônio, cloreto de tetrapropilamônio, cloreto de tetra-n-butilamônio, brometo de octiltrimetilamônio, brometo de decil trimetil amônio, brometo de cetil-trimetil

amônio, e similares. Um porogênio particularmente adequado é o brometo de octiltrimetilamônio. Tipicamente, o porogênio está presente na mistura precursora em proporções na faixa de 1 a 25% em peso.

Outros aditivos opcionais podem ser adicionados à mistura precursora desde que não interfiram na formação da estrutura microporosa. Em particular, especialmente se um ácido aquoso não for usado, a água pode ser adicionada à mistura precursora.

A mistura precursora pode ser depositada sobre um substrato para formar uma camada. O substrato pode formar uma porção do elemento sensor ou pode ser um substrato temporário, tal que o precursor forme um filme pré-formado de material de organossilicato sensível a analito. O precursor pode ser depositado sobre um substrato com o uso de uma variedade de técnicas de revestimento como, por exemplo revestimento por rotação, revestimento por imersão, revestimento por cilindro, revestimento por aspersão e técnicas de impressão incluindo, por exemplo, impressão por jato de tinta e impressão serigráfica. O revestimento por rotação é particularmente útil.

O substrato pode ser qualquer substrato adequado sob o qual é desejável preparar uma camada de organossilicato e que o mesmo possa resistir à etapa de calcinação para formar a camada de organossilicato. Exemplos de substratos incluem, por exemplo, placas e folhas metálicas de metal e óxido metálico, placas de vidro, placas e artigos de cerâmica, pastilhas de silício, polímeros capazes de suportar a etapa de calcinação como poliimidas e silicones, e similares. Em algumas modalidades, o substrato é a primeira camada reflexiva do sensor.

Uma vez que a mistura precursora é revestida sobre um substrato, esse é tipicamente submetido a um tratamento por calor para secar e calcinar a mistura. A etapa de aquecimento pode ser para uma temperatura relativamente baixa como, por exemplo, 30 a 100°C. Em geral, a etapa de aquecimento

envolve temperaturas mais altas. Tipicamente, a mistura precursora revestida é aquecida até uma temperatura na faixa de cerca de 200°C a cerca de 500°C. Em algumas modalidades, a etapa de aquecimento é a cerca de 450°C.

Seguinte ao tratamento por calor, etapas de processamento  
5 opcionais adicionais podem ser executadas. Por exemplo, pode ser desejável tratar o filme de organossilicato com um agente de tratamento. O agente de tratamento pode, adicionalmente, modificar o filme de organossilicato para, por exemplo, torná-lo mais hidrofóbico. Um exemplo de um agente de tratamento adequado é um agente de tratamento de organossilano como um  
10 alquila dissilazano como hexametildissilazano. Tal tratamento pode ser executado pela exposição da camada a vapores de hexametildissilazano.

A camada de detecção pode ter qualquer espessura geral desejada. Desejavelmente, a camada de detecção tem uma espessura geral de mais que cerca de 50 nm, como na faixa de cerca de 100 a cerca de  
15 1000 nm. Em uma modalidade, a camada de detecção tem uma espessura de camada que é substancialmente igual por toda a camada de detecção. Consulte, por exemplo, camada de detecção 16 da figura 1. Em outras modalidades, a camada de detecção tem uma espessura de camada que varia de um primeiro local dentro da camada de detecção para um ou mais  
20 outros locais dentro da camada de detecção. Adicionalmente, a camada de detecção pode ser descontínua ou dotada de um padrão. A segunda camada reflexiva plicada sobre a camada de detecção pode ser aplicada de modo que se conforme às variações de espessura e/ou padrão na camada de detecção.

A segunda camada reflexiva opcional pode compreender qualquer  
25 material que possa formar uma camada permeável, reflexiva ou semi-reflexiva e que tenha um índice de refração diferente da camada de detecção. Na maioria das modalidades, é preferível que o material seja semi-reflexivo em uma espessura de cerca de 5 nm devido ao fato de que nessa espessura a maior parte

dos analitos será capaz de permear através dessa camada para a camada de detecção. As espessuras desejadas dependerão do material usado para formar a camada, do analito a ser detectado e do meio que transportará o analito.

Os materiais adequados incluem metais e semi-metais como  
5 alumínio, cromo, ouro, níquel, silício, prata, titânio, paládio e platina. Outros materiais adequados que podem ser incluídos na segunda camada reflexiva incluem óxidos como óxido de alumínio, óxido de titânio e óxido de cromo.

Assim como a primeira camada reflexiva, a segunda camada reflexiva pode ser uma camada substancialmente contínua ou uma camada  
10 descontínua. Adicionalmente, assim como a primeira camada reflexiva, a segunda camada reflexiva pode compreender uma ou mais camadas reflexivas ou semi-reflexivas. Em geral, a segunda camada reflexiva compreende uma única camada semi-reflexiva, que é ou substancialmente contínua ou descontínua.

Em uma modalidade exemplificadora, a segunda camada reflexiva  
15 é uma camada substancialmente contínua. Nessa modalidade, a construção e composição da segunda camada reflexiva pode ser substancialmente consistente através de uma superfície superior da e por toda a segunda camada reflexiva. Alternativamente, a construção e/ou composição da segunda camada reflexiva pode variar através de uma superfície superior da e por toda a segunda  
20 camada reflexiva. Por exemplo, a segunda camada reflexiva pode ter uma permeabilidade diferencial, de modo que a segunda camada reflexiva tenha uma maior permeabilidade a analito para um dado analito em um primeiro local sobre uma superfície superior da segunda camada reflexiva e uma permeabilidade inferior a analito para o mesmo analito em um segundo local sobre a superfície  
25 superior. O primeiro e o segundo locais sobre a superfície superior da segunda camada reflexiva podem ser posicionados aleatoriamente em relação a um outro, ou podem formar um padrão sobre a superfície superior.

A segunda camada reflexiva substancialmente contínua pode,

também, ter um padrão na mesma, sendo que as primeiras regiões da segunda camada reflexiva têm uma maior reflectância de luz do que as segundas regiões da segunda camada reflexiva. A primeira e a segunda regiões sobre a segunda camada reflexiva podem formar um padrão sobre a superfície superior da e dentro da segunda camada reflexiva. Uma segunda camada reflexiva dotada de um padrão pode compreender um padrão, de modo que crie imagens coloridas, palavras ou mensagens mediante a exposição da camada de detecção subjacente a um analito. A segunda camada reflexiva pode fornecer facilmente avisos identificáveis para um usuário mediante a exposição a um analito.

Qualquer quantidade de métodos pode ser usada para alterar a permeabilidade da segunda camada reflexiva e/ou criar um padrão sobre e dentro da segunda camada reflexiva. Os métodos adequados incluem, mas não se limitam a, controlar espacialmente as condições de deposição da segunda camada reflexiva para variar a espessura ou densidade da segunda camada reflexiva. Por exemplo, uma máscara pode ser colocada entre a fonte de deposição e o substrato, de modo que a espessura da segunda camada reflexiva depositada varie a partir de um primeiro local até um segundo local sobre uma superfície superior. A permeabilidade diferencial e/ou criação de um padrão sobre ou dentro da segunda camada reflexiva pode também ser produzida por pós-tratamento da segunda camada reflexiva com entradas de energia localizadas como tratamento com laser para alterar a microestrutura da segunda camada reflexiva.

Qualquer dentre os métodos mencionados acima pode ser usado para criar um ou mais padrões sobre a segunda camada reflexiva. A escolha de um dado padrão ou padrões pode depender de inúmeros fatores incluindo, mas não se limitando a, o analito ou analitos de interesse, o material ou materiais semi-material reflexivos usados, a mensagem, caso haja, exibida a um usuário, ou uma combinação dos mesmos.

Os filmes em múltiplas camadas exemplificadores que têm uma segunda camada reflexiva substancialmente contínua são mostrados na figura 1. Em um sensor de filme em múltiplas camadas exemplificador, o sensor de filme em múltiplas camadas compreende uma segunda camada reflexiva substancialmente contínua sobre uma camada de detecção, sendo que a 5 camada de detecção tem uma área de superfície aumentada para melhorar potencialmente a detecção de um analito devido a presença de uma ou mais cavidades dentro da camada de detecção. Desejavelmente, a segunda camada reflexiva substancialmente contínua posicionada sobre a camada de detecção 10 que contém cavidades é uma camada única de material semi-reflexivo.

Em uma modalidade exemplificadora adicional, a segunda camada reflexiva é uma camada descontínua. Nessa modalidade, a composição da segunda camada reflexiva pode ser substancialmente consistente através da segunda camada reflexiva; entretanto, as áreas separam a segunda camada 15 reflexiva em duas ou mais regiões descontínuas. A segunda camada reflexiva descontínua pode compreender qualquer padrão de ilhas semi-reflexivas dentro de um "mar" de áreas expostas (isto é, a camada de detecção é exposta). O tamanho e densidade de ilhas semi-reflexivas sobre a camada de detecção podem variar conforme desejado, e podem ser dispersas de maneira uniforme ou dispersas de maneira não uniforme sobre uma superfície superior da camada 20 de detecção. Tipicamente, as ilhas semi-reflexivas são dispersas de maneira uniforme sobre uma superfície superior da camada de detecção e têm pelo menos uma dimensão (isto é, comprimento, largura ou diâmetro) de pelo menos cerca de 1,0 micrômetro, desejavelmente, de cerca de 10,0 a cerca de 25 100 micrômetros; entretanto, quaisquer tamanhos, formatos e densidades da ilha semi-reflexiva podem ser usados. Adicionalmente, as áreas expostas, tipicamente, têm pelo menos uma dimensão (isto é, comprimento, largura ou diâmetro) na faixa de cerca de 1,0 a cerca de 100 micrômetros; entretanto, as

áreas expostas podem ter quaisquer dimensões

Um método adequado para fornecer uma segunda camada reflexiva descontínua sobre uma camada de detecção compreende um método de ablação a laser. As porções da segunda camada reflexiva podem ser removidas pela exposição das porções a um laser conforme descrito na patente U.S. nº 6.180.318 e 6.396.616. Outro método exemplificador que poderia ser usado para produzir uma segunda camada reflexiva descontínua é um método de captação de imagem para fotografia.

Em uma modalidade, a segunda camada reflexiva descontínua compreende inúmeras ilhas semi-reflexivas dispersas de maneira uniforme sobre uma superfície superior da camada de detecção, sendo que cada ilha semi-reflexiva tem uma área da superfície superior no formato de um quadrado ou círculo que tem um comprimento, largura ou diâmetro de pelo menos cerca de 1,0 micrômetro, mais desejavelmente, de cerca de 10,0 a cerca de 100 micrômetros. Deve-se compreender que cada ilha semi-reflexiva pode ter uma área de superfície superior em uma variedade de formatos incluindo, mas não se limitando a, triangular, retangular, em forma de estrela, em formato de diamante, etc., e uma ou mais dimensões de pelo menos cerca de 1,0 micrômetro, mais desejavelmente, de cerca de 10,0 a cerca de 100 micrômetros. Adicionalmente, deve-se compreender que cada ilha semi-reflexiva pode ser ou permeável ou impermeável a um ou mais analitos. Quando as ilhas semi-reflexivas são permeáveis a um ou mais analitos, o sensor permite que um ou mais analitos entrem em contato com a camada de detecção diretamente através das áreas expostas, bem como indiretamente através das ilhas semi-reflexivas.

Um método de ablação a laser (como descrito em patentes U.S. Nos. 6.180.318 e 6.396.616), um método de gravação por corrosão química ou outro método poderia ser usado para remover porções da segunda camada reflexiva, bem como porções da camada de detecção para formar cavidades que



se estendem a partir de uma superfície superior da segunda camada reflexiva para a camada de detecção e, possivelmente, para uma superfície superior da primeira camada reflexiva (ou uma superfície superior do substrato opcional) Nessa modalidade, a estrutura resultante compreende uma matriz de ilhas de filme em múltiplas camadas (por exemplo, ilhas quadradas que têm lados de 100 micrômetros dentro de uma grade de áreas expostas que têm uma largura de cerca de 10 micrômetros) que tem uma composição da camada de detecção e uma composição da segunda camada reflexiva iguais. A segunda camada reflexiva de cada ilha pode ser ou permeável ou impermeável a um ou mais analitos. Quando as ilhas semi-reflexivas são permeáveis a um ou mais analitos, as estruturas de multicamadas permitem a penetração de um analito na camada de detecção a partir dos lados da camada de detecção, bem como a partir do topo da camada de detecção. O tamanho, formato e densidade de ilhas de filme em múltiplas camadas dentro da estrutura resultante podem variar de modo similar às ilhas semi-reflexiva descritas acima. Tipicamente, cada ilha de filme em múltiplas camadas tem uma ou mais dimensões de pelo menos cerca de 1 micrômetro como cerca de 10,0 a cerca de 100 micrômetros.

Em adição ao métodos descritos acima, ilhas de filme em múltiplas camadas podem, também ser formadas pela deposição de ilhas de material de camada de detecção sobre uma primeira camada reflexiva e, então, depositando uma segunda camada reflexiva sobre o topo de cada ilha da camada de detecção. Várias técnicas de impressão incluindo, mas não se limitam a, impressão por jato de tinta e impressão por contato, podem ser usadas para depositar a camada de detecção na ilha ou em uma forma dotada de um padrão sobre a primeira camada reflexiva

A primeira ou segunda camada reflexiva semicontínua pode compreender nanopartículas metálicas. A camada ou camadas metálicas de nanopartícula podem ser camadas reflexivas ou semi-reflexivas. Por exemplo,

uma segunda camada reflexiva pode ser formada pela aplicação de uma solução para revestimento diluída ou suspensão de nanopartículas metálicas na camada de detecção e permitindo-se que a solução ou suspensão seque para formar uma camada reflexiva à luz permeável a vapor ou líquido semicontínua. O nível de diluição pode, por exemplo, ser tal que forneça uma solução para revestimento ou suspensão que fornecerá uma camada de nanopartícula metálica permeável a vapor ou líquido adequada, por exemplo, níveis sólidos menores que 40%, em peso, menores que 30%, em peso, menores que 20%, em peso, menores que 10%, em peso, menores que 5% ou menores que 4%. Ao diluir um produto de nanopartícula de metal comercial conforme recebido com um solvente adicional e aplicando e secando a solução ou suspensão diluída, uma camada permeável a vapor ou líquido apreciavelmente fina pode ser obtida. Uma variedade de técnicas de revestimento podem ser empregadas na aplicação da suspensão ou da solução de nanopartículas metálicas, incluindo esfregação, revestimento por imersão, revestimento por cilindro, revestimento por rotação, revestimento por aspersão, revestimento por matriz, revestimento por jato de tinta, impressão em tela (por exemplo, impressão em tela rotativa), impressão por gravura, impressão flexográfica e demais técnicas que serão familiares aos indivíduos versados na técnica. O revestimento por rotação pode proporcionar um revestimento mais delgado, mais permeável do que o obtido com o uso de outros métodos. Consequentemente, algumas suspensões de nanopartículas de prata disponíveis em baixos níveis sólidos (como 5%, em peso de prata SVW001 da Nippon Paint ou 10%, em peso de SILVERJET DGP-40LT-25C da Advanced Nano Products) podem ser usáveis na forma conforme recebida sem diluição adicional se forem revestidas por rotação em uma velocidade e temperatura adequadamente altas sobre um substrato adequado. A camada de nanopartículas metálicas pode ser sinterizada após ter sido aplicada (por

exemplo, por aquecimento até cerca de 125 a cerca de 250°C durante cerca de 10 minutos a cerca de 1 hora) desde que a sinterização não cause a perda da permeabilidade adequada. Entende-se que a camada reflexiva resultante pode não mais conter nanopartículas prontamente identificáveis, mas que pode ser  
5 chamada de camada reflexiva de nanopartículas para identificar a maneira pela qual ela foi produzida.

O filme de sensor pode compreender camadas adicionais entre qualquer dentre as camadas anteriormente descritas, desde que a camada adicional (ou camadas) não interfiram nos ópticos do filme de sensor. As  
10 camadas adicionais poderiam incluir camadas de fixação, camadas estruturais, etc.

O filme de sensor pode, também incluir camadas adicionais acima da segunda camada reflexiva. Camadas adicionais adequadas que podem pelo menos parcialmente cobrir a segunda camada reflexiva incluem, mas não se  
15 limitam a, uma camada ou laminado transparente, e uma camada de mascaramento para temporária ou permanentemente blindar uma porção da segunda camada reflexiva da exposição a um ou mais analitos. As camadas adicionais podem ser aplicadas diretamente sobre a segunda camada reflexiva ou podem ser temporária ou permanentemente ligadas à segunda camada  
20 reflexiva via uma camada de fixação ou outra camada adesiva. Se necessário, uma superfície externa da segunda camada reflexiva pode ser tratada (por exemplo, gravada ou preparada quimicamente, tratamento de descarga elétrica, etc.) para acentuar a ligação às camadas adicionais.

Em uma modalidade exemplificadora, uma camada de  
25 mascaramento é fornecida sobre a segunda camada reflexiva sob a forma de um padrão. Nessa modalidade, mediante a exposição a um analito, o sensor exhibe um sinal sob a forma de um padrão (isto é, um padrão reverso da camada de mascaramento sobre a segunda camada reflexiva). O padrão de

sinal pode ter qualquer configuração desejada incluindo, mas não se limitando a, formatos, letras, palavras, uma mensagem específica ao usuário, instruções de segurança ao usuário, uma logo da empresa, etc.

Os filmes em múltiplas camadas da presente descrição podem ser  
5 usados sozinhos ou podem ser parte de um dispositivo para detectar a  
presença e/ou concentração de um ou mais analitos. Em uma modalidade, o  
sensor de filme em múltiplas camadas é pelo menos parcialmente confinado  
por um compartimento. O compartimento compreende desejavelmente pelo  
menos uma abertura posicionada acima da segunda camada reflexiva, de  
10 modo que a segunda camada reflexiva seja visível através da pelo menos uma  
abertura. Em algumas modalidades, o compartimento compreende pelo menos  
uma abertura, sendo que a pelo menos uma abertura fornece uma vista restrita  
de uma superfície superior da segunda camada reflexiva, de modo que  
minimize qualquer alteração potencial na cor visível do sensor (e confusão do  
15 usuário em relação à leitura do sensor) devido ao ângulo de visão.  
Tipicamente, a vista restrita permite uma visão da superfície superior da  
segunda camada reflexiva dentro de um ângulo de  $\pm 30^\circ$ , mais desejavelmente,  
 $\pm 15^\circ$  a partir de uma visão perpendicular (isto é, uma visão a partir de uma  
posição perpendicular em relação à superfície externa da segunda camada  
20 reflexiva).

O compartimento (ou o substrato opcional descrito acima) pode,  
também ser usado para restringir o sensor de filme em múltiplas camadas da  
presente descrição, de modo que o filme esteja em um formato arqueado ou  
cilíndrico. Essa configuração permite que um usuário visualize o sensor a partir  
25 de uma faixa mais ampla de ângulos de visualização com um mínimo  
deslocamento em cor.

Conforme discutido acima, os sensores de filme multicamada da  
presente descrição podem possuir uma segunda camada reflexiva

substancialmente contínua ou uma segunda camada reflexiva descontínua. Em uma modalidade exemplificadora, o sensor compreende uma primeira camada reflexiva substancialmente contínua; uma camada de detecção sobre a primeira camada reflexiva, sendo que a camada de detecção compreende um material de organossilicato responsivo a analito hidrofóbico amorfo substancialmente microporoso; e uma segunda camada reflexiva substancialmente contínua sobre a camada de detecção, sendo que a segunda camada reflexiva tem um índice de refração diferente do índice de refração da camada de detecção e é permeável a um dado analito. Desejavelmente, a primeira camada reflexiva substancialmente contínua, a segunda camada reflexiva substancialmente contínua, ou ambas, compreendem uma de camada única de material reflexivo ou semi-reflexivo para minimizar a espessura de uma ou de ambas as camadas de modo que um ou mais analitos possam permear uma ou ambas as camadas.

Em uma modalidade exemplificadora adicional, o sensor compreende uma primeira camada reflexiva; uma camada de detecção sobre a primeira camada reflexiva; e uma segunda camada reflexiva descontínua sobre a camada de detecção, sendo que a segunda camada reflexiva tem um índice de refração diferente do índice de refração da camada de detecção. Nesta modalidade exemplificadora, o sensor possui desejavelmente pelo menos uma dentre as seguintes características:

(a) a segunda camada reflexiva descontínua compreende uma de camada única de ilhas semi-reflexivas;

(b) a segunda camada reflexiva descontínua compreende uma de camada única de ilhas semi-reflexivas que têm pelo menos uma dimensão maior que 10 micrômetros, e áreas expostas entre as ilhas semi-reflexivas, sendo que as áreas expostas têm uma largura de pelo menos 1,0 micrômetro;

(c) a camada de detecção contém cavidades estendendo-se a

uma profundidade na camada de detecção.

Os filmes em múltiplas camadas da presente descrição podem ser criados através de métodos como o processo descrito, por exemplo, na patente U.S. nº 5.877.895. As camadas de detecção podem, também, ser feitas através  
5 de revestimento por rotação, revestimento por solução, revestimento de extrusão, ou outras técnicas adequadas conhecidas na técnica. A primeira camada reflexiva e a segunda camada reflexiva podem ser feitas através de técnicas de revestimento de vapor padrão como evaporação, bombardeamento iônico, deposição de vapores químicos (CVD), deposição por plasma, ou  
10 deposição de chama. Outro método para a produção da primeira camada reflexiva e da segunda camada reflexiva é o plaqueamento da solução.

Os sensores do filme podem ser usados em um sistema que compreende o sensor, uma fonte de luz e, opcionalmente, uma meio de monitoramento do sensor para uma mudança de cor. A fonte de luz pode ser  
15 uma fonte de luz artificial ou natural. O monitoramento pode ser realizado através de uma variedade de maneiras. Pode ser realizado visualmente, com um foto-detector ou através de outros meios adequados.

O analito pode estar presente em um meio líquido ou vapor. Por exemplo, um analito pode estar presente na atmosfera ou em um solvente  
20 líquido. Em ambos os casos, em muitas modalidades, pelo menos uma porção do analito permeia através da segunda camada reflexiva do sensor de filme para interagir com a camada de detecção.

Dois ou mais sensores de filme podem ser juntamente usados para formar uma matriz. A matriz pode estar em qualquer configuração  
25 apropriada. Por exemplo, uma matriz pode compreender dois ou mais sensores lado a lado, ou os sensores podem ser fixados a, ou construídos sobre, lados opostos de um substrato. Os sensores dentro de uma dada matriz podem ser do mesmo tipo, ou podem ser diferentes. As matriz de sensores de filme

multicamada seriam úteis para a identificação de analitos, com base na assinaturas de resposta exclusiva da matriz em agregado, conforme em posição apenas para detectar a presença de um agente químico.

5 As matriz de sensores de filme multicamada podem ter diferentes distribuições de tamanho de poro da camada de detecção, ou diferentes espessuras da camada de detecção no interior de uma dada pilha, ou uma combinação dos mesmos, de modo a detectar a presença e/ou a concentração de um ou mais analitos em um dado meio de amostra.

10 Em algumas modalidades, a matriz compreende dois ou mais sensores, sendo que cada sensor na matriz (a) compartilha um primeira camada reflexiva comum e (b) compreende uma ilha de filme em múltiplas camadas que compreende uma pilha de camadas incluindo uma camada de detecção com uma material de organossilicato responsivo a analito hidrofóbico amorfo substancialmente microporoso, e uma segunda camada reflexiva com  
15 uma composição de camada semi-reflexiva. Em geral, a composição da camada de detecção é similar para cada sensor na matriz e a composição semi-reflexiva é similar para cada sensor na matriz.

Os sensores de filme da presente descrição possuem diversas aplicações. Os mesmos podem ser usados, por exemplo, para detectar uma  
20 ampla gama de vapores orgânicos. Os sensores podem ser usados para detectar a presença e/ou concentração de um dado analito dentro de uma solução ou gás. Matrizes de sensores podem ser usadas para detectar a presença e/ou concentração de um ou mais analitos dentro de uma solução ou de um gás. Em uma possível aplicação, os sensores de filme multicamada  
25 fornecem um padrão de cor geral para um usuário com base na interação de um meio líquido ou gasoso com a matriz, ao invés da interação de um meio líquido ou gasoso com um único elemento sensor.

Antes do uso, os sensores de filme em múltiplas camadas estão

substancialmente livres de um analito a ser detectado. O sensor de filme em múltiplas camadas "não exposto" antes do uso ou exhibe tipicamente uma primeira cor, ou é incolor quando visto através da segunda camada reflexiva. Mediante exposição a um ou mais analitos a serem detectados, o sensor de filme em múltiplas camadas "não exposto" converte para um sensor que contém analito. O sensor que contém analito ou exhibe uma segunda cor que é diferente da primeira cor, ou é submetido a uma mudança de cor de uma primeira cor para uma condição incolor, ou é submetido a uma mudança de cor de uma condição incolor para uma condição que contém cor, ou é submetido a alguma outra mudança óptica detectável como uma mudança no comprimento de onda de espectro máximo ou mínimo quando monitorado através de espectroscopia óptica.

Qualquer um dos sensores descritos acima e matrizes de sensores podem ser usadas para detectar um ou mais analitos em um dado meio. Em um método exemplificador de detecção de analito, o método detecta a presença ou ausência de um analito, sendo que o método compreende fornecer um sensor (ou matriz de sensores), fornecer uma fonte de luz, colocar o sensor (ou matriz de sensores) em contato com um meio que pode conter um analito, e monitorar o sensor (ou matriz de sensores) para uma mudança nas propriedades ópticas. Conforme discutido acima, o meio pode ser um líquido ou um gás. Adicionalmente, o um ou mais analitos podem permear através da segunda camada reflexiva, da primeira camada reflexiva, ou de ambas as camadas.

#### EXEMPLOS

Esses exemplos se destinam somente a propósitos ilustrativos, e não pretendem ser limitadores do escopo das reivindicações em anexo. Todas as partes, porcentagens, razões, etc. nos exemplos e no restante do relatório descritivo são em peso, exceto onde especificado em contrário. Os solventes e



outros reagentes usados foram obtidos junto à Sigma-Aldrich Chemical Company; Milwaukee, Wisconsin, EUA exceto onde especificado em contrário.

**TABELA DE ABREVIações**

Abreviação ou Designação Comercial	Descrição
OTAB	octiltrimetilamonio brometo
BTSBP	4,4'-bis(trietoxisilil)-1,1'-bifenil
PTMS	fenil(trimetoxi)silano
HMDS	hexametildissilazano
Pastilhas de Silício	P<100>, 0-100 $\Omega \cdot \text{cm}$ 500 $\pm$ 20 $\mu\text{m}$ de espessura das pastilhas de silício, disponível comercialmente junto à University Wafers, cortadas em seções de 25 x 25 $\text{mm}^2$ e submetidas à limpeza com acetona antes do uso.

### **MÉTODOS DE TESTE**

5

#### **DETERMINAÇÃO DE TAMANHOS DE PORO**

A determinação de tamanho dos poros foi efetuada com o uso de medição da adsorção de nitrogênio. O material a ser testado foi revestido sobre uma Pastilha de Silício com 100 mm de diâmetro. A pastilha foi revestida repetidamente com o uso do método de revestimento por rotação e subsequentemente calcinada conforme descrito nos Exemplos. O filme foi recuperado e usado para medições de adsorção de nitrogênio. O volume total de poro foi medido através da adsorção de nitrogênio com o uso de um analisador de adsorção de gás disponível sob a designação comercial "QUANTACHROME AUTOSORB IC" (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FA) operado de acordo com as orientações do fabricante com o uso uma análise de microporo de 74 pontos.

15

#### **DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE HIDROFÓBICA**

As peças do sensor revestido foram colocadas em um sistema de teste de umidade controlada e foram monitoradas através de espectroscopia

óptica. Uma sonda de fibra óptica Ocean Optics, uma fonte de luz LS-1 e um espectrofotômetro USB-2000 foram usados para monitoramento do sensor. As correntes de ar foram geradas em porcentagens controladas de umidade relativa através do fluxo de ar através de um recipiente termofixo de água. Os  
5 sensores foram expostos a ar úmido a um fluxo de 2,5 litros/minuto, e o espectro óptico refletido entre 400 nm e 800 nm foi observado. Subsequentemente, a mudança no comprimento de onda do espectral máximo (ou mínimo) foi plotado como uma função da concentração do vapor. Um deslocamento de comprimento de onda maior correlaciona-se a uma  
10 quantidade maior de adsorção de vapor de água no material poroso.

A quantidade de água que preenche os poros na umidade relativa a 50% foi determinada utilizando-se o seguinte procedimento. A quantidade de água presente nos poros a umidade relativa a 50% em equilíbrio foi comprada à quantidade de água presente quando os poros  
15 estão sem água e quando os poros estão essencialmente carregados com água. Para fazer estas comparações, foram feitas as suposições de que os poros estão essencialmente vazios sob umidade relativa relativamente baixa (aproximadamente umidade relativa a 5%) e os poros estão essencialmente cheios sob um ambiente de umidade relativa a 85%. A  
20 diferença nas condições de pico óptico foram medidas sob umidade relativa a 5%, 50% e 85%. A diferença nas posições do pico entre as amostras em umidade relativa a 5% e 50% é relatada como  $\Delta_{50\%}$ , a diferença no desvio de pico entre as amostras em umidade relativa a 5% e 85% é relatada como  $\Delta_{85\%}$ . A razão entre estes 2 valores,  $\Delta_{50\%}/\Delta_{85\%}$ ,  
25 fornece um valor que é indicativo da quantidade de água presente nos poros em umidade relativa a 50%. Multiplicar esta razão por 100% fornece uma porcentagem de poros preenchidos com água em umidade relativa a 50% em equilíbrio.

### **MÉTODO DE EXPOSIÇÃO DE VAPOR**

As peças do sensor revestido foram colocadas em um sistema de distribuição de vapor controlado e foram monitoradas através de espectroscopia óptica. Uma sonda de fibra óptica Ocean Optics, uma fonte de luz LS-1 e um espectrofotômetro USB-2000 foram usados para monitoramento do sensor. O espectro óptico refletido entre 400 nm e 800 nm foi observado. Uma concentração controlada de vapor em ar foi introduzida na seção revestida a um fluxo de aproximadamente 2,5 litros/minuto, e a resposta espectral foi monitorada. Subsequentemente, a mudança no comprimento de onda do espectral máximo (ou mínimo) foi plotado como uma função da concentração do vapor. Um deslocamento de comprimento de onda maior correlaciona-se a uma quantidade maior de adsorção de vapor no material poroso.

### **DETECÇÃO DE VAPOR ORGÂNICO**

Para demonstrar o uso destes materiais para aplicações de detecção de vapor orgânico, os materiais foram expostos a diferentes concentrações e monitorados através do Método de Exposição de Vapor acima.

### **DISPERSÃO DE RAIOS X**

As amostras foram testadas para dispersão de raios X para determinar a natureza amorfa da amostra. Os dados da geometria de reflexão foram coletados sob a forma de uma varredura de busca com o uso de um difractômetro vertical Philips, radiação de cobre  $K_{\alpha}$  e registro com um detector proporcional da radiação espalhada. O difractômetro foi ajustado com fendas de feixe incidentes variáveis, fendas de feixe refletidas fixas, e um feixe monocromador refletido com grafite. A varredura de busca foi conduzida de 5 a 80 graus ( $2\theta$ ) usando um tamanho de etapa de 0,04 graus e tempo de residência de 4 segundos. Características de um gerador de raios X de 45 kV e 35 mA foram

empregadas. Os dados de baixo ângulo da geometria de reflexão adicionais foram coletados através do uso de um difractômetro de 4 círculos Huber, radiação de cobre  $K_{\alpha}$  e registro com um detector de cintilação da radiação espalhada. O feixe incidente foi colimado em um orifício de 700  $\mu\text{m}$  e filtrado por níquel. A varredura de busca foi conduzida de 0,5 a 15 graus ( $2\theta$ ) usando um intervalo de etapa de grau 0,01 grau e tempo de residência de 60 segundos. Características de um gerador de raios X de 40 kV e 20 mA foram empregadas.

#### **EXEMPLOS DE SÍNTESE PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES REAGENTES:**

Uma série de soluções reagentes foi preparada e usada para preparar as misturas precursoras nos exemplos abaixo.

##### **SOLUÇÃO 1**

Em uma garrafa de polietileno foi combinado OTAB (0,126 grama), etanol (2,102 gramas), BTSBP (0,492 grama), e 0,1 Molar de HCl (aq) (0,201 grama).

##### **SOLUÇÃO 2**

Em uma garrafa de polietileno foi combinado OTAB (0,127 grama), etanol (2,129 gramas), BTSBP (0,445 grama), PTMS (0,052 grama), e 0,1 Molar de HCl (aq) (0,199 grama).

##### **SOLUÇÃO 3**

Em uma garrafa de polietileno foi combinado OTAB (0,124 grama), etanol (2,106 gramas), BTSBP (0,392 grama), PTMS (0,102 grama), e 0,1 M de HCl (aq) (0,205 grama).

##### **SOLUÇÃO 4**

Em uma garrafa de polietileno foi combinado OTAB (0,126 grama), etanol (2,112 gramas), BTSBP (0,352 grama), PTMS (0,154 grama), e 0,1 M de HCl (aq) (0,203 grama).

##### **SOLUÇÃO 5**

Em uma garrafa de polietileno foi combinado OTAB

(0,127 grama), etanol (2,095 gramas), BTSBP (0,300 grama), PTMS (0,201 grama), e 0,1 M de HCl (aq) (0,201 grama).

#### **EXEMPLOS DE 1 A 5:**

Para os Exemplos 1 a 5, as soluções mostradas na Tabela 1 foram usadas. As soluções foram revestidas por rotação sobre Pastilhas de Silício com o uso de um revestidor por rotação Headway Research EC101 DT-R790 com um mandril de 2 centímetros de diâmetro. Cada seção da Pastilha de Silício foi inundada com várias gotas de solução antes da rotação. O revestimento por rotação foi realizado a 1000 rpm durante 60 segundos. As seções revestidas foram calcinadas em ar em uma fornalha em caixa a uma taxa de 1°C/min a uma temperatura de 450°C, com uma retenção de 5 minutos a 450°C seguido de resfriamento gradual a temperatura ambiente. O teste da capacidade hidrofóbica foi executado conforme descrito no Método de Teste acima, e os resultados são mostrados na Tabela 3. O Teste de Detecção de Vapor Orgânico foi executado com o uso do Método de Teste descrito acima com o tolueno e acetona dos analitos orgânicos. Os dados são apresentados nas figuras 2 (tolueno) e 4 (acetona). A análise da dispersão dos raios X foi executada em uma amostra do Exemplo 4 com o uso do Método de Teste descrito acima. Os resultados do teste demonstraram nenhuma evidência para a presença de ordem estrutural. Tanto os dados do ângulo baixo quanto do amplo obtidos não apresentaram essencialmente nenhum recurso.

Uma amostra da solução para revestimento usada para o exemplo 3 foi usada para preparar uma amostra para determinar o tamanho dos poros. A realização de testes com o uso do teste de determinação do tamanho dos poros mostrada nos Métodos de Teste acima foi executada. Os resultados do teste demonstraram que 75% do volume total dos poros continha poros com um diâmetro de poro de 2,0 nanômetros ou menos, e 70% do volume total dos poros continha poros com um diâmetro de 1,5 nanômetros ou

menos.

**TABELA 1**

Exemplo	Solução Usada	Razão da Composição BTSP:PTMS
1	1	100:0
2	2	90:10
3	3	80:20
4	4	70:30
5	5	60:40

**EXEMPLOS 6 A 10:**

Para os Exemplos 6 a 11, as soluções mostradas na Tabela 2 foram usadas. As soluções foram revestidas por rotação sobre Pastilhas de Silício com o uso de um revestidor por rotação Headway Research EC101 DT-R790 com um mandril de 2 centímetros de diâmetro. Cada seção da Pastilha de Silício foi inundada com várias gotas de solução antes da rotação. O revestimento por rotação foi realizado a 1000 rpm durante 60 segundos. As seções revestidas foram calcinadas em ar em uma fornalha em caixa a uma taxa de 1°C/min a uma temperatura de 450°C, com uma retenção de 5 minutos a 450°C seguido de resfriamento gradual a temperatura ambiente. Cada um dos revestimentos do Exemplo foi submetido a pós-tratamento mediante a exposição a HMDS. As Pastilhas de Silício revestidas foram colocadas em uma placa de petri de poliestireno com um reservatório de HMDS (1-2 mililitros). A placa de petri foi coberta, e permitiu-se que as seções reagissem com vapor de HMDS durante 24 horas. O teste da capacidade hidrofóbica foi executado conforme descrito no Método de Teste acima, e os resultados são mostrados na Tabela 3. O Teste de Detecção de Vapor Orgânico foi executado com o uso do Método de Teste descrito acima com o tolueno e acetona dos analitos orgânicos. Os dados são apresentados na figuras 3 (tolueno) e 5 (acetona).

**TABELA 2**

Exemplo	Solução Usada	Razão da Composição BTSBP:PTMS
6	1	100:0
7	2	90:10
8	3	80:20
9	4	70:30
10	5	60:40

**TABELA 3**

Exemplo	$\Delta_{50\%}$	$\Delta_{65\%}$	Razão $\Delta_{50\%}/\Delta_{65\%}$	Poros carregados (%)
1	30,4	41,6	0,73	73%
2	16,7	33,7	0,50	50%
3	7,3	30,6	0,24	24%
4	4,1	33,6	0,12	12%
5	1,7	26,2	0,06	6%
6	3,7	22,6	0,16	16%
7	1,7	7,2	0,24	24%
8	1,7	3,1	0,55	55%
9	0,7	13,6	0,05	5%
10	0,7	6,2	0,11	11%

**EXEMPLO 11**

Um substrato foi preparado através da deposição de vapor em uma camada com 10 nanômetros de espessura de titânio sobre uma seção de 25 x 25 mm<sup>2</sup> da placa de vidro. O titânio foi revestido através da deposição de vapor com uma camada de 20 nanômetros de espessura de óxido de silício.

Uma solução para revestimento foi preparada através da combinação em uma garrafa de polietileno na ordem: OTAB (0,125 grama), etanol (2,102 gramas) BTSBP (0,398 grama), PTMS (0,103 grama) e 0,1 M de

HCl (aq) (0,201 grama).

Uma amostra desta solução para revestimento foi usada para preparar o Exemplo 11. Após 121 minutos, a solução para revestimento foi revestida por rotação sobre o substrato descrito acima com o uso de um revestidor por rotação Headway Research EC101 DT-R790 com o uso de um mandril de 2 centímetros de diâmetro. A seção foi inundada com várias gotas de solução antes da rotação. O revestimento por rotação foi realizado a 1000 rpm durante 60 segundos. A amostra revestida foi calcinada em ar em uma fornalha a uma temperatura de 450°C.

Uma quantidade de 1,0 grama de nanopartículas de prata SILVERJETTMD GP 40LT-25C (43,25% em metanol, junto à Advanced Nano Products Co., Ltd., Coreia) foi adicionada a 2 mililitros de metanol para resultar em uma suspensão diluída contendo 16,8% de sólidos. A suspensão diluída foi revestida por rotação a 600 rpm sobre a camada de organossilicato na amostra calcinada. A amostra foi aquecida a 150°C durante 1 hora em ar para parcialmente sinterizar as partículas de prata.



### REIVINDICAÇÕES

1. SENSOR, caracterizado pelo fato de que compreende:  
uma primeira camada reflexiva substancialmente contínua;  
uma camada de detecção sobre a primeira camada  
5 reflexiva, a camada de detecção compreendendo um material de organosilicato substancialmente microporoso, amorfo, hidrofóbico e responsivo a analito, sendo que o material de organosilicato substancialmente microporoso, amorfo, hidrofóbico e responsivo a analito compreende microporos que definem um volume de poros.
- 10 2. SENSOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente:  
uma segunda camada reflexiva sobre a camada de detecção, a segunda camada reflexiva tendo um índice de refração diferente do índice de refração da camada de detecção, sendo que pelo menos uma  
15 porção da segunda camada reflexiva é permeável a um analito.
3. SENSOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o material de organosilicato substancialmente microporoso, amorfo, hidrofóbico e responsivo a analito adsorve água em menos de 50% do volume de poros disponível em uma umidade relativa de 50% em equilíbrio.
- 20 4. SENSOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o material de organosilicato substancialmente microporoso, amorfo, hidrofóbico e responsivo a analito não exibe um padrão de difração de raios X detectável quando submetido à varredura de 0,5 a 80 graus ( $2\theta$ ).
5. SENSOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado  
25 pelo fato de que pelo menos 50% do volume total dos poros compreende poros com um diâmetro de 0,6 a 1,3 nanômetros.
6. SENSOR, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que uma ou ambas dentre a primeira ou segunda camadas

reflexivas compreendem um metal.

7. SENSOR, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a segunda camada reflexiva tem uma permeabilidade diferencial de modo que a segunda camada reflexiva tem uma maior permeabilidade a analito em um primeiro local sobre uma superfície superior da segunda camada reflexiva e uma menor permeabilidade a analito em um segundo local sobre a superfície superior.

8. SENSOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a primeira camada reflexiva compreende prata.

9. SENSOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a camada de detecção tem uma primeira espessura em um primeiro local da camada de detecção e uma segunda espessura em um segundo local da camada de detecção, a dita segunda espessura sendo diferente da dita primeira espessura.

10. SENSOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma porção da primeira camada reflexiva é permeável ao dito analito.

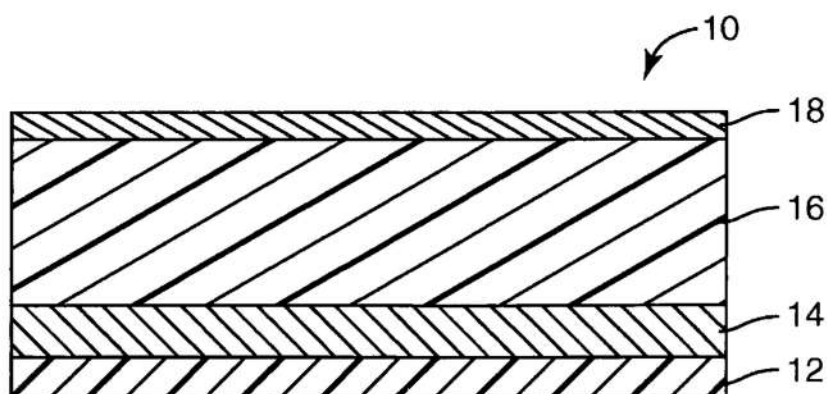


Fig. 1

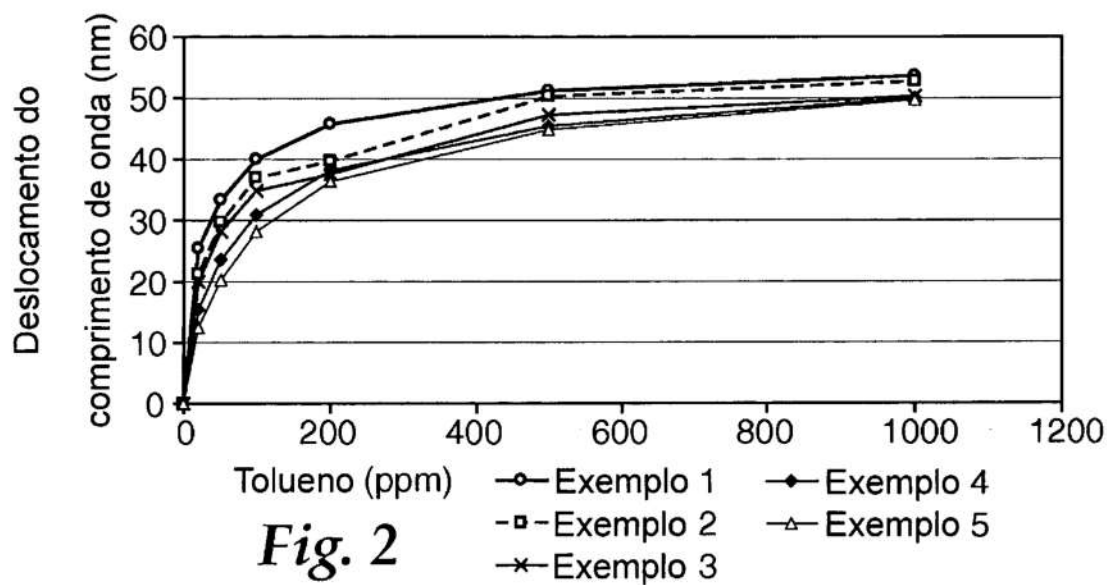


Fig. 2

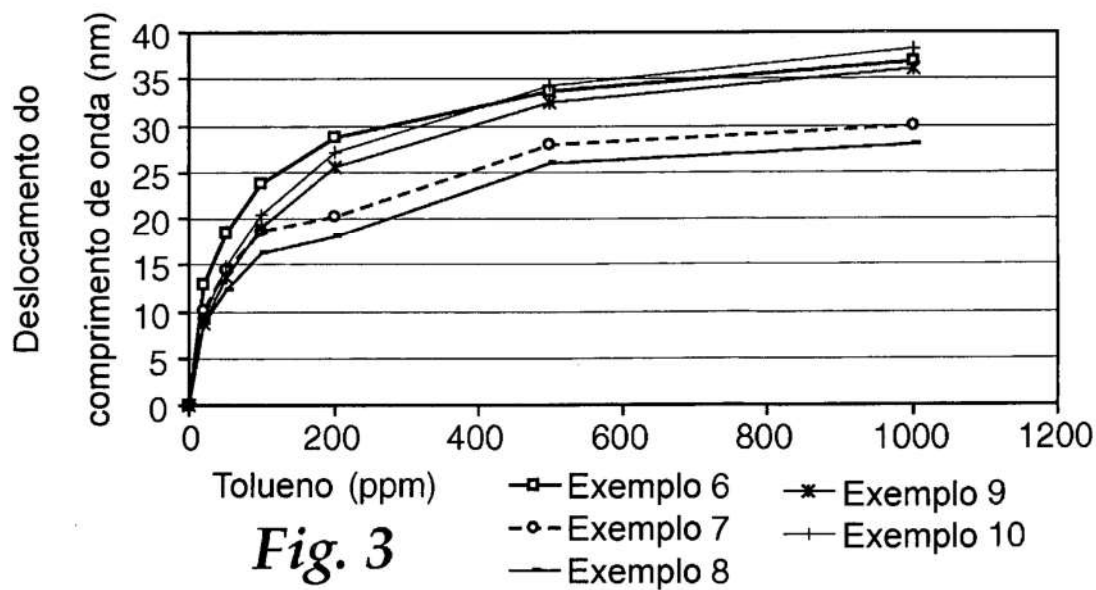


Fig. 3

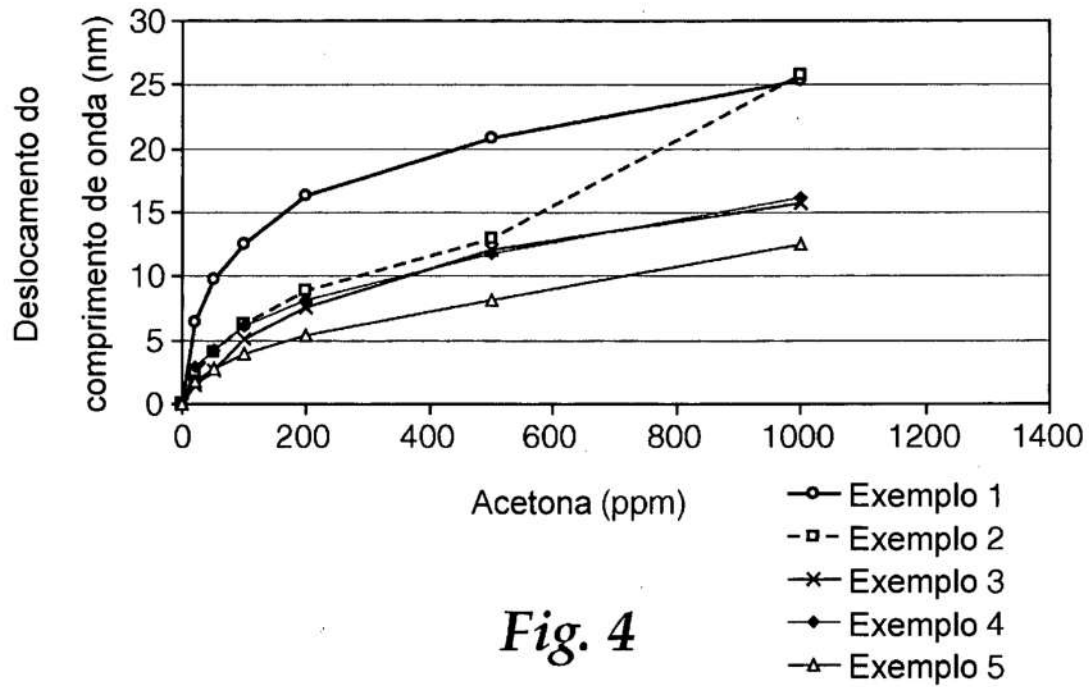


Fig. 4

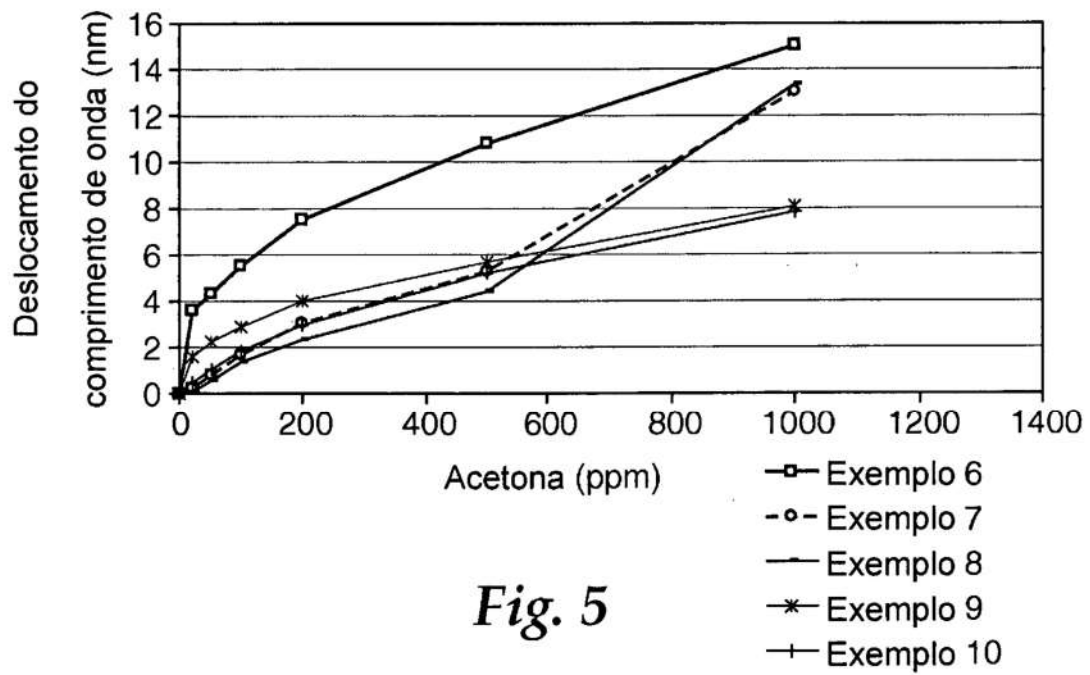


Fig. 5

**RESUMO****"SENSOR"**

A presente invenção refere-se a filmes de sensor óptico em múltiplas camadas. Os filmes de sensor incluem uma primeira camada reflexiva, uma  
5 camada de detecção sobre a camada reflexiva, e opcionalmente, uma segunda camada reflexiva sobre a camada de detecção. A camada de detecção contém uma composição de organossilicato hidrofóbica, amorfa, substancialmente microporosa, sensível a analito. A composição de organossilicato sensível a analito fornece uma alteração óptica no filme mediante a exposição do analito.