

Impressão 3D (Manufatura Aditiva) Aplicada à Química Eletroanalítica

3D Printing (Additive Manufacturing) Applied to Electroanalytical Chemistry

Scarlat O. D. da Trindade,^a Daniela N. da Silva,^a Arnaldo C. Pereira^{a,*}

^aUniversidade Federal de São João del-Rei, Campus Dom Bosco, Departamento de Ciências Naturais, CEP 36301-160, São João del-Rei-MG, Brasil

*E-mail: arnaldo@ufsj.edu.br

Submissão: 21 de Junho de 2024

Aceite: 21 de Fevereiro de 2025

Publicado online: 6 de Março de 2025

3D printing, also known as additive manufacturing, has transformed various fields of science, especially Analytical Chemistry. This innovative technology presents advantages such as low cost, reproducibility in printing, large-scale production capacity, and design flexibility in device manufacturing. Currently, 3D printing has been widely adopted in Electroanalytics, bringing significant innovations in the production of electrochemical sensors. In this context, this work explores and details relevant information about 3D printing in the development of electrochemical sensors, with an emphasis on Fused Deposition Modeling (FDM) and its advantages, as well as the main challenges faced and strategies used to overcome the limitations of this technique. Relevant topics such as the filaments used, the optimization of printing parameters, the surface pretreatment of electrodes, and the implementation of modifications on these surfaces are addressed. To deepen these issues, examples of electrochemical sensors are presented that highlight the applications of this technology in various areas, underscoring the potential of 3D printing in the field of Electroanalytics.

Keywords: Electrochemical sensor; 3D printing; fused deposition modeling; printing parameters; pretreatment.

1. Introdução

A utilização de sensores, em geral, desempenha um papel significativo na vida cotidiana, pois esses dispositivos realizam funções cruciais em diversas áreas, como detecção ambiental,¹ monitoramento de doenças,^{2,3} controle industrial,^{4,5} entre outros.

Um sensor é definido como um dispositivo capaz de identificar eventos ou mudanças no ambiente e transmitir esses dados para um sistema computacional. Portanto, atributos como sensibilidade, especificidade e capacidade de realizar múltiplas detecções em curtos intervalos de tempo são fundamentais para o desempenho eficaz desses dispositivos.⁶

Os métodos de fabricação convencionais frequentemente enfrentam limitações, incluindo processos morosos e custos elevados de equipamentos e materiais. Contudo, atualmente, esses desafios vêm sendo superados com o emprego de novas tecnologias, como a impressão 3D.⁷

Também conhecida como manufatura aditiva, a impressão 3D trouxe uma série de benefícios significativos na fabricação de sensores eletroquímicos. Além de proporcionar uma produção eficiente, simples e rápida, essa tecnologia é versátil, permitindo a personalização de dispositivos para se adequarem a diferentes aplicações, além de possibilitar a integração com outros produtos. Uma outra vantagem é o uso de máquinas de impressão compactas e acessíveis, característica que ampliou consideravelmente o alcance dessa tecnologia. Assim, a impressão 3D está se consolidando como uma metodologia promissora para o desenvolvimento de novos sensores, impulsionando avanços significativos em diversas áreas de aplicação.^{8,9}

De modo geral, os sensores podem ser classificados em três categorias principais: sensores físicos, biossensores e sensores químicos.^{6,7} Entre os sensores químicos, destacam-se os sensores eletroquímicos, que são ferramentas notáveis na transformação de informações químicas em sinais mensuráveis. Esses dispositivos utilizam técnicas eletroquímicas para realizar análises quantitativas, fornecendo dados valiosos sobre o sistema estudado. Sua operação baseia-se na determinação de um analito de interesse, utilizando interações eletrônicas provenientes de reações de oxidação-redução que ocorrem na superfície de um eletrodo de trabalho. O processo de funcionamento desses sensores compreende as seguintes etapas: o elemento reconhecedor identifica o analito de interesse; em seguida, o transdutor converte o sinal químico em um sinal elétrico, que é então transmitido por um comunicador até um receptor de dados, como ilustrado na Figura 1.^{10,11}

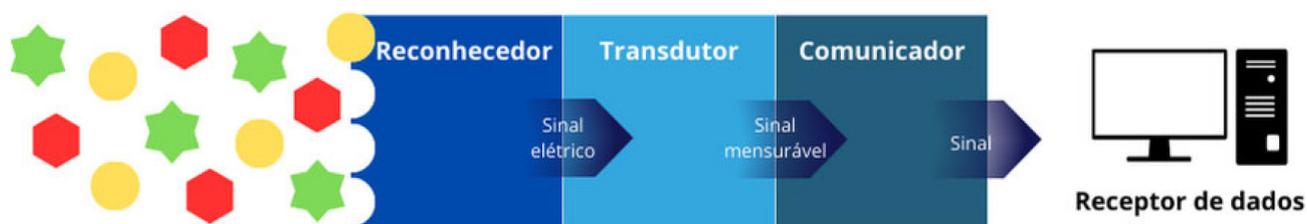


Figura 1. Esquema dos componentes básicos de um sensor eletroquímico. Fonte: Próprio Autor

A importância dos sensores eletroquímicos torna-se ainda mais evidente diante da crescente demanda por métodos analíticos que sejam simples, sensíveis, seletivos e econômicos.¹² Nesse contexto, a tecnologia 3D surge como uma ferramenta de enorme potencial para aplicações eletroquímicas, pois permite ajustar cuidadosamente as características morfológicas e estruturais dos sensores de acordo com os parâmetros de impressão, o material utilizado, a composição e o tratamento dos eletrodos.⁹ Além disso, a possibilidade de adaptar os sensores conforme a técnica de impressão escolhida permite o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos com desempenho otimizado para atender a necessidades específicas, contribuindo com avanços significativos na pesquisa e na indústria, além de ampliar consideravelmente a utilidade e a disponibilidade futura dos sensores eletroquímicos.

O gráfico apresentado na Figura 2 ilustra a evolução dos números de trabalhos publicados sobre os sensores eletroquímicos impressos em 3D nos últimos dez anos, evidenciando o crescimento contínuo das publicações ao longo dos anos.

Nesta perspectiva, este trabalho traz uma revisão com o objetivo de analisar o estágio atual da pesquisa em eletrodos impressos em 3D, destacando técnicas, aplicações e avanços recentes, com foco nos materiais mais empregados, no estudo dos parâmetros de impressão e nos diversos tipos de tratamentos e modificações na superfície dos eletrodos utilizando a técnica de Modelagem por Deposição Fundida (FDM).

2. Impressão 3D na Química Eletroanalítica

Nos últimos anos, a eletroanalítica tem se destacado significativamente entre as áreas da Química Analítica. A demanda por métodos de análise mais simples e eficientes impulsionou o crescimento nesse campo de pesquisa, tornando os sensores eletroquímicos uma escolha preferencial em comparação a outras técnicas. Essa preferência torna-se ainda mais evidente quando se trata de miniaturização do sistema analítico, visto que a eletroanalítica oferece técnicas versáteis que permitem a fabricação de eletrodos em escalas menores, proporcionando a vantagem de obter informações *in situ* e em tempo real, alinhando-se com a tendência da ciência contemporânea.¹² Nesse contexto, a eletroanalítica tem se beneficiado significativamente da tecnologia de impressão 3D para o desenvolvimento de novos dispositivos completos de detecção eletroquímica, oferecendo diversas oportunidades aos pesquisadores.¹³

O processo de fabricação de sensores eletroquímicos impressos em 3D inicia-se com a criação de um modelo digital do sensor. Esse modelo pode ser obtido de várias maneiras, incluindo o uso de um scanner tridimensional, como a tomografia computadorizada (TC), *software* de desenho assistido por computador (CAD) ou tecnologia de fotogrametria. Após a criação, o modelo é convertido em um arquivo no formato STL, que contém uma lista de coordenadas representando seções trianguladas, armazenando informações detalhadas sobre as superfícies



Figura 2. Gráfico representativo do número de publicações anuais de sensores eletroquímicos impressos em 3D. Fonte: *Science Direct*®. Acessado em 11/05/2024. Palavras-chave: *3D Printing Electrochemical Sensor*

do modelo. Em seguida, o processo de fabricação prossegue para a fatiagem do objeto digital em uma série de camadas de seção transversal 2D ao longo da direção Z. Essa etapa é conduzida por um *software* fatiador, que gera um arquivo de código G, que é transferido para a impressora, onde será lido para iniciar a construção do objeto 3D utilizando a técnica de impressão escolhida, conforme esquematizado na Figura 3.⁸

Diversas tecnologias de impressão 3D estão disponíveis e têm sido amplamente empregadas. Esses métodos podem ser agrupados em três categorias principais: fotopolimerização, extrusão e processamento de pó.¹⁴⁻¹⁶ De acordo com o estudo de Ni e colaboradores,⁷ as tecnologias de impressão 3D aplicadas na fabricação de sensores podem ser classificadas como mostrado a Tabela 1.

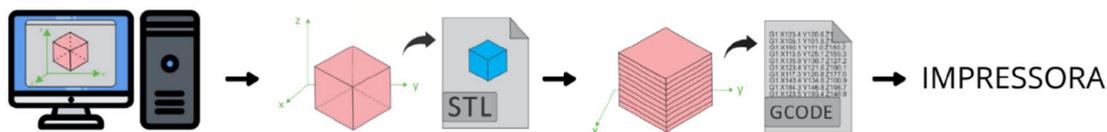


Figura 3. Processo de criação do modelo digital. Fonte: Próprio Autor

Tabela 1. Tecnologias de impressão 3D mais aplicadas na fabricação de sensores

Tecnologias de Impressão	Classificação	Metodologia	Vantagens	Desvantagens
Esterolitografia	Fotopolimerização	Engloba os métodos de escrita direta a laser, escrita baseada em máscara ou processamento digital de luz (DLP) e a impressão de dois fótons (2PP). Utiliza um laser ultravioleta para curar e solidificar uma resina líquida, camada por camada.	Alta precisão e resolução, criação de geometrias complexas, processo simples	Materiais limitados, peças frágeis e menos duráveis, requer pós-cura
Polyjet	Fotopolimerização	Dispara pequenas gotas de fotopolímero líquido que são instantaneamente curadas por luz UV. Permite a impressão de múltiplos materiais e cores simultaneamente.	Alta resolução e precisão	Baixa resistência mecânica, custo elevado dos materiais e equipamentos
Modelagem por Deposição Fundida	Extrusão	Funde um filamento plástico e o deposita camada por camada para formar o objeto. É uma das técnicas mais comuns e acessíveis de impressão 3D.	Acessibilidade, simplicidade, variedade de materiais, prototipagem rápida	Baixa resolução, exige pós-processamento, velocidade baixa
Sinterização Seletiva a Laser	Processamento de pó	Utiliza um laser para sinterizar pó de material (metal ou plástico), fundindo as partículas para formar uma estrutura sólida.	Alta resistência, não requer material de suporte, variedade de materiais	Custo elevado do equipamento e dos materiais, exige pós-tratamento, propriedades mecânicas inferiores
Fusão Seletiva a Laser	Processamento de pó	Funde completamente o pó metálico usando um laser, resultando em peças densas e fortes.	Alta densidade e resistência, não necessita de material de suporte, alta precisão e complexidade	Custo extremamente elevado, necessidade de pós-processamento, expertise para operar o equipamento e ambiente controlado
Impressão Tridimensional (3DP)	Processamento de pó	Utiliza um cabeçote de impressão para distribuir um ligante líquido sobre uma camada de pó, unindo as partículas do pó para formar o objeto.	Custo relativamente baixo, variedade de materiais, não requer suporte estrutural, prototipagem rápida	Propriedades mecânicas limitadas, baixa resistência, exige pós-tratamento, baixa precisão dimensional
Jato de Tinta 3D/Extrusão 3D	Extrusão	Utiliza a extrusão de material por meio de uma cabeça de impressão semelhante a uma impressora jato de tinta.	Bom para microfabricação e impressão de detalhes, fácil manuseio	Materiais condutivos limitados, peças frágeis e com baixa durabilidade, custo relativamente elevado
Impressão Híbrida	Combinação de tecnologias	Combina métodos de manufatura tradicionais com as técnicas de manufatura aditiva.	Versatilidade máxima, criação de peças com geometrias complexas e materiais múltiplos	Desafios no alinhamento e integração das diferentes tecnologias envolvidas

Outra característica da impressão aditiva é a possibilidade de utilizar tanto materiais individuais quanto múltiplos. As impressoras aditivas mais comuns operam com apenas um material, sendo chamadas de impressoras aditivas individuais. Nesse tipo de equipamento, o processo de fabricação utiliza um único material, como polímeros, metais, cerâmicas, compósitos ou biomateriais, de modo que o objeto é fabricado inteiramente com apenas um tipo de material. Com o aumento das demandas por peças mais complexas, surgiram as impressoras aditivas multimateriais, que alternam entre dois ou mais materiais durante a impressão, integrando diferentes características em uma única peça. Isso possibilita a criação de objetos com propriedades, cores e texturas variadas, como a combinação de materiais condutores e isolantes ou partes rígidas e flexíveis, o que é vantajoso na produção de sensores e componentes eletrônicos. Além disso, a impressão multimaterial reduz a necessidade de montagem de componentes separados, otimizando o processo de fabricação. No entanto, as impressoras multimateriais enfrentam alguns desafios, como a ligação interfacial fraca entre certos materiais, a difusão nos limites de interface e a incompatibilidade de temperaturas de fusão. Esses fatores podem limitar o desempenho, a resolução e as propriedades das peças fabricadas.¹⁷⁻¹⁹

Há também a alternativa de utilizar impressoras individuais com troca de material, baseada na função de “pausa”, que pode ser adicionada durante a programação do modelo digital ou realizada diretamente na impressora. Nesse processo, o operador interrompe a impressão, substitui manualmente o material e retoma a fabricação a partir do ponto de pausa. No entanto, essa alternativa não é possível em todas as impressoras aditivas e apresenta alguns inconvenientes, como o aumento do tempo de fabricação devido à troca manual, desperdício de material e possíveis problemas de contaminação cruzada, caso a substituição não seja realizada de forma adequada.^{17,18} Embora essa técnica não ofereça a precisão e controle das impressoras multimateriais, é uma solução prática e acessível para variar as propriedades em partes específicas do objeto utilizando uma impressora de material único.

Cada tecnologia de impressão 3D possui aplicações, vantagens e limitações distintas, e a escolha da mais adequada depende de requisitos técnicos específicos de cada projeto, como tipo de material, propriedades desejadas e custo-benefício. Essa diversidade tecnológica é o que garante a flexibilidade necessária para a fabricação de sensores altamente eficientes, adaptados a diferentes contextos e demandas de aplicação.

Na eletroanalítica já foram realizadas diversas pesquisas com impressão 3D. Porém, até o momento, nesse campo, a Estereolitografia (SLA, do inglês *Stereolithography*)²⁰ e a Modelagem por Deposição Fundida (FDM, do inglês “*Fused Deposition Modeling*”) são as técnicas 3D mais exploradas para fabricar sensores eletroquímicos.²¹

O estudo realizado por Moraes e colaboradores²² propôs

o desenvolvimento de um sensor eletroquímico desenhado a lápis (PDE, do inglês *pencil-drawn electrochemical sensor*). Neste trabalho, foi utilizado um substrato de resina fotossensível biodegradável, fabricado por meio da técnica de impressão 3D MSLA (Estereolitografia Mascaramada). A confecção dos três eletrodos foi realizada diretamente sobre o substrato utilizando grafite de lápis, enquanto uma célula eletroquímica personalizada, projetada para acomodar o dispositivo, foi fabricada por impressão FDM. A escolha da resina fotossensível como material base trouxe melhorias significativas em relação a sensores PDE tradicionais de papel, especialmente em aspectos como maior hidrofobicidade, resistência a vazamentos, eliminação da necessidade de selagem e deformações superficiais que facilitaram a esfoliação do grafite. Dessa forma, o sensor desenvolvido destacou-se por ser miniaturizado, sustentável e ecológico, além de apresentar análises mais estáveis, confiáveis e duradouras, consolidando o uso de técnicas de impressão 3D como uma abordagem promissora na fabricação de dispositivos eletroquímicos.

Dentre as técnicas, a FDM ganhou destaque na eletroanalítica devido às suas vantagens em termos de acessibilidade, flexibilidade, variedade de materiais, escalabilidade e simplicidade, tornando-se a abordagem mais investigada para o desenvolvimento de novos sensores eletroquímicos.²³⁻²⁵

2.1. Modelagem por Deposição Fundida

O método de impressão 3D conhecido como Modelagem por Deposição Fundida, criado por S. Scott Crump,²⁶ possibilitou a criação de uma nova geração de dispositivos eletroquímicos, tornando-se um dos métodos de impressão 3D mais empregados pelos pesquisadores na área de eletroanalítica atualmente.²⁷

No processo de impressão por FDM, após a geração do arquivo de código G, como discutido na seção 2, a impressora é alimentada com filamentos de polímeros termoplásticos, que são aquecidos e fundidos na extrusora. O material fundido é então depositado camada por camada por meio de um bico que se move nos eixos X e Z, enquanto a plataforma aquecida se desloca no eixo Y, garantindo a construção precisa do objeto 3D. À medida que o material é depositado, ele se resfria gradativamente e se solidifica, dando forma ao objeto. Esse processo continua até que todas as camadas sejam depositadas, criando a estrutura final, conforme ilustrado na Figura 4.²⁸

A FDM apresenta várias vantagens que a tornam altamente atraente, especialmente por ser um método acessível em termos de custo, tanto das impressoras quanto dos materiais. Essa técnica permite que os usuários desenvolvam projetos personalizados para atender às necessidades de cada aplicação, possibilitando geometrias complexas, acoplamento a outros dispositivos, miniaturização e utilização de acessórios para auxiliar nas análises, como exemplificado na Figura 5.²⁹⁻³⁵

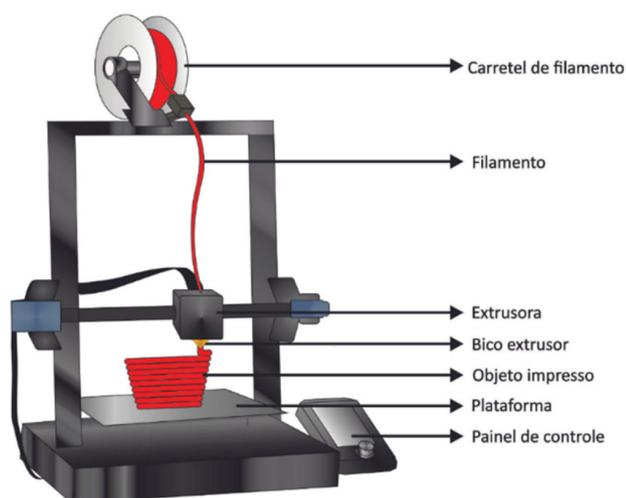


Figura 4. Ilustração do processo de impressão 3D pela técnica de Modelagem por Deposição Fundida. Fonte: Próprio Autor

Essas personalizações levam a melhorias significativas no desempenho da eletroanálise, tornando a FDM uma escolha ideal para diversas aplicações nesse campo. Siqueira e colaboradores³⁶ desenvolveram um sensor para detectar 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), utilizando a técnica de FDM para fabricar um eletrodo de trabalho composto de Grafite e PLA (Gpt-PLA). A célula eletroquímica foi fabricada com poli(tereftalato de etilenoglicol) (PETG), com eletrodos auxiliar de platina e de referência ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat})}$). A detecção do TNT foi realizada por Voltametria de Onda

Quadrada (VOQ), com dois picos de redução observados próximo a $-0,22$ e $-0,36$ V. A faixa linear de resposta foi de $1,0$ a $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, com limite de detecção (LD) de $0,52$ e $0,66 \mu\text{mol L}^{-1}$ para os dois picos. O método foi aplicado em amostras de água, obtendo recuperações entre 98 e 106%, sendo capaz de quantificar rapidamente (7 segundos) e de forma portátil, tornando-o viável para análises *in loco*.

Além da liberdade de criar eletrodos com diversos *designs*, também existe a possibilidade de criar as células eletroquímicas de acordo com a necessidade.³⁷ Ramos e colaboradores³⁸ desenvolveram uma microcélula para análises com microvolumes de solução (50 a $2000 \mu\text{L}$), com possibilidade de expansão. O dispositivo permite acoplar diferentes materiais condutores como eletrodos de trabalho em formato de placas quadradas ou retangulares. Composta por duas partes impressas de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) ou PETG, conectadas por parafusos também impressos, a microcélula possibilita o uso de eletrodos auxiliares e de referência impressos ou convencionais. Testes com Paracetamol (PAR), Ácido Úrico (UA) e Cocaína (COC) demonstraram excelente linearidade e sensibilidade para microvolumes e diferentes eletrodos, como grafeno e diamante dopado com boro. O dispositivo se mostrou versátil, de baixo custo, robusto e portátil, sendo viável para várias aplicações eletroquímicas.

A FDM também permite a fabricação de acessórios ajustáveis que podem ser adaptados às necessidades específicas de cada projeto.³⁹⁻⁴² Cardoso e colaboradores⁴³

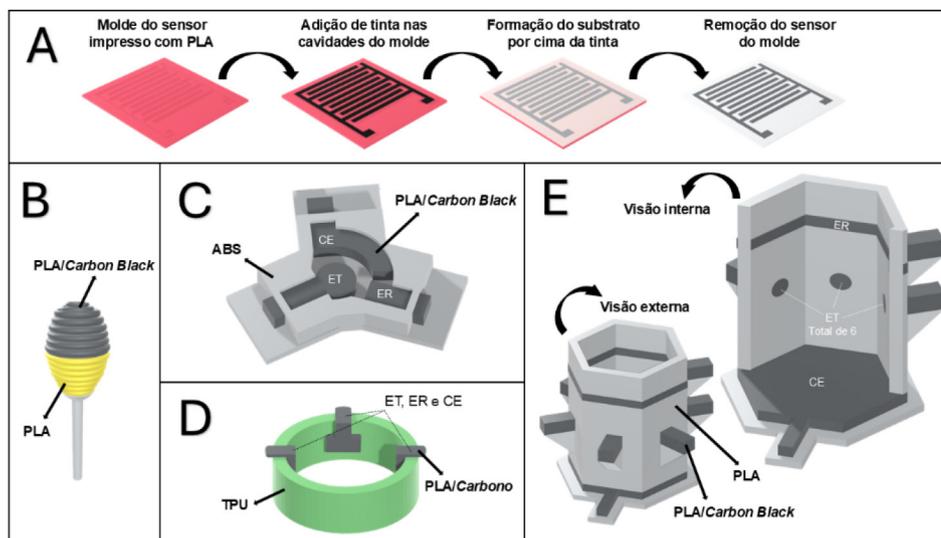


Figura 5. Exemplos de sensores e células eletroquímicas impressas em 3D por Modelagem por Deposição Fundida, demonstrando a versatilidade na personalização de eletrodos e dispositivos. Imagens adaptadas de trabalhos publicados na literatura. (A) Fabricação do molde de um sensor utilizado em um sistema portátil de detecção de fosfato.³³ (B) Sensor eletroquímico para monitoramento simultâneo de excesso de serotonina e contração muscular circular, com geometria otimizada para medição *ex vivo* no anoreto do intestino, imitando o diâmetro natural de um pellet fecal.²⁹ (C) Célula eletroquímica compacta para análise sequencial de hormônios esteroides, contendo eletrodos e célula totalmente impressos em 3D.²⁵ (D) Anel eletroquímico vestível, totalmente impresso em 3D, para automonitoramento não invasivo de glicose no suor humano.³⁴ (E) Visões externa e interna de uma célula eletroquímica multieletrodo, inspirada em um favo de mel, que possui seis eletrodos de trabalho capazes de operar simultaneamente, permitindo a aquisição de um grande número de medidas em um curto período.³⁵ Abreviações: PLA = Poli(ácido láctico); ABS = Acrilonitrila-Butadieno-Estireno; TPU = Poliuretano termoplástico; ET = Eletrodo de Trabalho; ER = Eletrodo de Referência; CE = Contra eletrodo

desenvolveram uma célula eletroquímica multiuso para análises por injeção em fluxo (FIA) e em batelada (BIA), projetada para ser adaptável ao uso de eletrodos convencionais e impressos. A fabricação dos componentes da célula foi realizada com ABS por FDM. Testes amperométricos foram realizados para detectar terc-butilhidroquinona (TBHQ), dipirona (DIP), dopamina (DOP) por análise em injeção em batelada (BIA) e diclofenaco (DIC) por análise de injeção em fluxo (FIA), usando para cada analito diferentes eletrodos de trabalho, incluindo SPE, CDtrodes de ouro e eletrodos de diamante dopado com boro. Também foi realizado um estudo utilizando um eletrodo impresso em 3D (grafeno/PLA) para detecção amperométrica de dopamina (DOP) no sistema BIA e de catecol (CAT) por VOQ, com excelente linearidade e LD variando entre 0,04 e 0,73 $\mu\text{mol L}^{-1}$, dependendo do analito.

A rápida prototipagem é outra característica valiosa da FDM, pois acelera o processo de desenvolvimento e teste de novos dispositivos. Além disso, a facilidade de reprodução garante a consistência dos resultados ao longo do tempo, uma vez que a replicação é simples e precisa, resultando em uma redução significativa na geração de resíduos.

Uma técnica muito semelhante à FDM são as canetas 3D, que utilizam a mesma matéria-prima e princípios de impressão. No entanto, diferentemente da impressão realizada automaticamente por uma máquina, as canetas 3D são usadas manualmente pelo operador, resultando em uma menor precisão e, conseqüentemente, uma menor reprodutibilidade. Apesar dessa limitação, estudos demonstram que a fabricação de dispositivos eletroquímicos com o uso de canetas 3D é possível e, em algumas situações, viável. Isso se deve, em parte, à acessibilidade, portabilidade e facilidade de uso das canetas 3D. Além disso, outra abordagem possível envolve o uso de moldes, nos quais o filamento é depositado com o auxílio da caneta 3D, oferecendo um método alternativo para a criação de estruturas eletroquímicas personalizadas.⁴⁴⁻⁴⁶

Embora a resolução da FDM seja satisfatória, o objeto final apresenta desafios em termos de acabamento superficial. Isso se deve à presença de rugosidades, variações imprecisas na espessura da linha de impressão e a possibilidade de encolhimento térmico após a conclusão do processo. Esses fatores representam desvantagens significativas no contexto de eletrodos e dispositivos eletroanalíticos, pois podem prejudicar a análise eletroquímica.²¹

Para contornar essas limitações, os pesquisadores têm se empenhado em encontrar soluções. Isso inclui a exploração de técnicas como a adição de materiais de suporte para melhorar a estrutura, a aplicação de pré-tratamentos nas superfícies dos eletrodos, a otimização dos parâmetros de impressão e a implementação de modificações nas superfícies dos eletrodos. Essas abordagens visam aprimorar a qualidade e a funcionalidade dos dispositivos impressos em 3D, superando os desafios inerentes ao processo de fabricação.

2.1.1. Parâmetros de impressão

Ao abordar a impressão 3D, faz-se necessária a otimização dos parâmetros de impressão, pois os parâmetros selecionados influenciam tanto na qualidade quanto no desempenho eletroquímico do sensor. Portanto, a seleção criteriosa de parâmetros se apresenta como uma estratégia para aprimorar a resposta dos eletrodos fabricados por meio da tecnologia de impressão 3D.⁴⁷

A seleção dos parâmetros de impressão é influenciada diretamente pelo equipamento utilizado, uma vez que depende das configurações de fábrica da impressora e das características do filamento empregado. Cada equipamento de impressão possui uma configuração ótima, assim como cada tipo de filamento apresenta particularidades. Portanto, é necessário adaptar esses parâmetros conforme a necessidade e os recursos disponíveis.

Alguns trabalhos mostram que a influência dos parâmetros na impressão de eletrodos 3D é um tópico crucial para o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos de alta qualidade, já que as propriedades químicas e mecânicas do material impresso, como a cinética de transferência de elétrons de sensores eletroquímicos, são diretamente afetadas. Por isso, é imprescindível que esses parâmetros sejam criteriosamente analisados e otimizados. Dentre os parâmetros mais importantes estão: a temperatura de extrusão, a temperatura da plataforma, a velocidade de impressão, o número de camadas, a orientação da impressão, a espessura das camadas e a densidade de preenchimento.⁴⁷

A temperatura de extrusão refere-se à temperatura necessária para atingir o ponto de fusão do filamento, permitindo a extrusão do material pelo bocal da impressora, enquanto a temperatura da plataforma se refere à temperatura da superfície de construção onde o objeto está sendo impresso. Ambas são variáveis essenciais, dependentes exclusivamente do material utilizado, sendo que cada tipo de filamento possui uma faixa de temperatura ótima que deve ser minuciosamente ajustada. A escolha inadequada da temperatura de extrusão pode resultar em problemas como fusão inadequada, excesso ou falta de material extrudado, ondulações, formação de bolhas ou caroços e má adesão entre camadas. Da mesma forma, a escolha incorreta da temperatura da plataforma pode causar o descolamento do objeto durante o processo de impressão, além da possibilidade de enrolamento das bordas. Portanto, o conhecimento e a configuração dessas temperaturas são fundamentais para assegurar uma impressão bem-sucedida e a obtenção de resultados consistentes.⁴⁸

A escolha da velocidade impacta diretamente o desempenho do sensor. Reduzir a velocidade de impressão resulta em uma qualidade notavelmente melhor, pois, com uma velocidade mais baixa, o material condutor é depositado de maneira mais ordenada na matriz, melhorando o caminho elétrico. Além disso, a impressão mais lenta minimiza a formação de bolhas de ar, levando a uma resposta faradaica aprimorada, picos de separação mais nítidos, maior área eletroativa e menor resistividade. Em

contrapartida, ao optar por velocidades de impressão mais elevadas, o sensor apresenta um desempenho inferior e uma qualidade de impressão reduzida, já que o material condutor é distribuído de forma mais dispersa no eletrodo, resultando na diminuição dos caminhos elétricos. É importante ressaltar que, além de impactar a qualidade, a velocidade de impressão também influencia diretamente o tempo necessário para concluir a impressão dos eletrodos. Em outras palavras, optar por velocidades mais baixas resulta em um aumento significativo no tempo de impressão, o que pode ser desvantajoso, especialmente quando se considera que esse processo pode levar horas. Portanto, encontrar um equilíbrio entre a qualidade de impressão e o tempo de produção é crucial para alcançar um sensor de alto desempenho. Além disso, a velocidade de impressão deve estar alinhada com a velocidade de alimentação do filamento, para evitar excesso ou falta de material extrudado.⁴⁷

O número de camadas irá controlar quantos contornos a impressora 3D criará ao redor do objeto impresso. Com apenas uma camada, observa-se um aumento significativo de defeitos estruturais, como poros, que resultam em problemas relacionados a vazamentos e absorção, conseqüentemente aumentando a resistência a transferência de cargas (R_{ct}). Ao imprimir o eletrodo com duas camadas, observa-se um pico mais bem definido, maior área eletroativa, menor R_{ct} e quantidade adequada de preenchimento, garantindo resistência e impermeabilidade da peça.⁴⁷

A orientação das camadas impressas, seja na vertical ou na horizontal, influencia diretamente as propriedades do material impresso, já que o material possui propriedades anisotrópicas. Ao imprimir o eletrodo na vertical, o material condutor se organiza melhor, além de se alinhar paralelamente à conexão elétrica, facilitando a distribuição do caminho elétrico e melhorando a cinética eletrônica. Já na orientação horizontal, observa-se maior dispersão do material condutor e formação de vazios de ar entre camadas, diminuindo a área de superfície de contato. Dessa forma, o eletrodo impresso verticalmente apresenta melhores resultados, como maior corrente faradaica, menor separação de picos, menor R_{ct} e maior área eletroativa.^{49,50}

A espessura da camada refere-se à altura de cada camada de filamento extrudado durante a impressão. Camadas mais finas impactam positivamente a resolução e a qualidade da superfície, permitindo uma representação mais detalhada do objeto impresso. Eletroquimicamente, camadas mais finas

resultam em uma distribuição mais uniforme dos materiais condutores na matriz polimérica devido a organização mais compacta, estabelecendo caminhos condutores mais eficazes. À medida que a altura da camada aumenta, as partículas condutoras tendem a se desorganizar, com o termoplástico intercalado entre as partículas, reduzindo as vias condutoras disponíveis. Além disso, observa-se aumento nos espaços de ar, que reduzem a área de superfície de contato. Portanto, à medida que a espessura da camada aumenta, aumenta-se também a R_{ct} , e, como resultado, a diminuição na atividade eletroquímica.^{50,51}

Na Figura 6 é possível observar um esquema da organização do material condutor na matriz polimérica quando impresso nas orientações vertical e horizontal e com diferentes espessuras, com destaque nos caminhos elétricos mencionados acima.

O nível de preenchimento determina como o material será impresso no interior da peça de interesse (oco, reduzido, denso ou sólido) e influencia tanto a quantidade de material utilizado quanto a qualidade estrutural do objeto final. Para eletrodos, o preenchimento de 100% é o mais utilizado, apresentando melhor perfil voltamétrico. No entanto, porcentagens menores podem ser exploradas caso a flexibilidade do eletrodo seja necessária.⁵²

Com base no que foi discutido, fica evidente a importância de uma análise detalhada dos parâmetros de impressão ao construir eletrodos impressos em 3D, já que esses fatores exercem um impacto direto no desempenho eletroquímico do sensor.

Além dos parâmetros, estudos estão sendo conduzidos para a otimização dos sensores com foco nos materiais empregados, como será discutido a seguir.

2.1.2. Filamentos

A FDM é um processo de impressão 3D baseado em extrusão de materiais, em sua maioria poliméricos, o que limita a variedade de matéria-prima utilizada nessa técnica. Os materiais mais comumente utilizados para impressão por FDM são o poli(ácido láctico) (PLA), a poliamida (PA), o acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), o poli(tereftalato de etilenglicol) (PETG), o Nylon, o elastômero termoplástico flexível (TPE), o poliuretano termoplástico (TPU), os copoliésteres termoplásticos (TPC) e o policarbonato (PC).^{53,54} Esses filamentos se diferenciam em termos de resistência, durabilidade, custo e características ambientais,

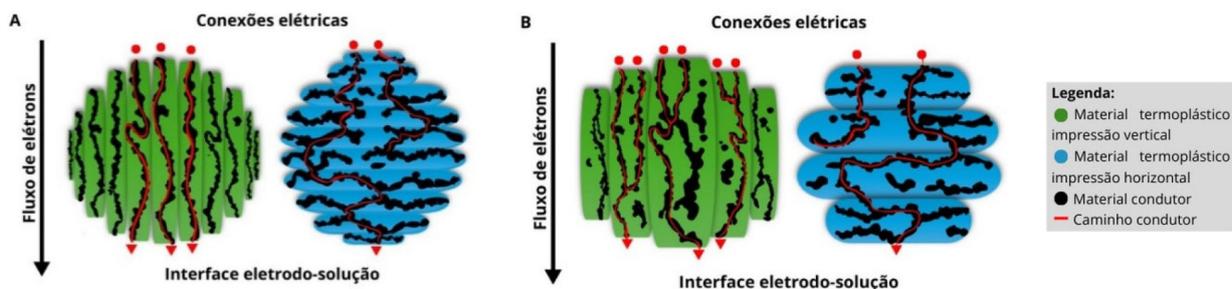


Figura 6. Esquemas exibindo as vias condutivas com diferentes orientações em camadas finas (A) e espessas (B). Fonte: Próprio Autor

como toxicidade, energia, consumo e reciclabilidade. Na eletroanalítica, os filamentos mais usados são o PLA e o ABS.

2.1.2.1. Poli(ácido láctico) (PLA)

O PLA é uma mistura racêmica de D,L-lactídeo, um poliéster alifático termoplástico produzido a partir da fermentação bacteriológica de vegetais ricos em amido como beterraba, milho e mandioca. Por ser composto de (bio)poliésteres, é considerado um material sustentável, uma vez que é biodegradável. Sua fabricação é ecologicamente favorável, pois é feito de um poliéster derivado de biomassa renovável, com baixa emissão de carbono e pouco baixo consumo de energia. Além disso, é reciclável, biocompatível e imunologicamente inerte, o que o caracteriza como uma excelente matéria-prima para fabricação de biossensores, imunossensores e aptassensores. Por ser um material renovável, pode ser produzido em larga escala a um preço acessível, outra característica que o torna uma excelente escolha para fabricação de sensores. Outra vantagem é que sua temperatura de fusão é inferior à de outros materiais. No entanto, o PLA possui algumas limitações, como menor capacidade mecânica e resistência à temperatura.^{13,55}

2.1.2.2. Acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS)

O ABS é um polímero amplamente utilizado, principalmente na área industrial. É obtido a partir da reação entre três monômeros: acrilonitrila, butadieno e estireno, em diferentes proporções. Suas principais características incluem resistência ao impacto, rigidez, qualidade de superfície, estabilidade térmica, resistência química, resistência à fissuração por estresse ambiental e baixo custo. Contudo, também apresenta desvantagens, como ser um material higroscópico (absorve até 0,3% de umidade em 24 horas), ter baixa resistência ao calor, podendo emitir vapores desagradáveis se superaquecido, e ser derivado do petróleo, ou seja, não é biodegradável. Além disso, o ABS requer maior conhecimento técnico e uma impressora fechada para manter a estabilidade térmica.^{13,56-58}

Rodríguez-Panes e colaboradores⁵⁹ realizaram um estudo comparativo entre o comportamento mecânico do PLA e ABS, observando o efeito de altura da camada, a densidade de preenchimento e a orientação da camada. Apesar do ABS apresentar menor variabilidade, o PLA demonstrou maior rigidez e resistência à tração, devido a ligações extremamente fortes entre as camadas, o que o torna altamente viável para a técnica FDM. Entretanto, a escolha entre PLA e ABS dependerá das características desejadas no sensor.

2.1.2.3. Filamentos condutores

Na fabricação de sensores eletroquímicos, a escolha dos materiais é crucial, pois certas características desempenham papéis fundamentais. No caso da impressão 3D por FDM, que utiliza polímeros inerte, a adição de agentes condutores

é essencial para a fabricação de eletrodos para estabelecer contato elétrico e permitir interações redox entre os analitos e a superfície do eletrodo.¹³

Filamentos condutores à base de PLA e ABS são obtidos pela incorporação de alótropos de carbono, tais como nanotubos de carbono, negro de fumo (*carbon black*) e grafeno, ou metais. Esses materiais melhoram as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas do filamento, devido à sua elevada área superficial, resistência térmica e mecânica, alta inércia química, possibilidade de funcionalização e alta condutividade elétrica. Essas características são dependentes da proporção do material condutor, que deve ser otimizada de acordo com a necessidade do projeto.^{21,60}

Filamentos condutores estão disponíveis comercialmente, sendo os mais utilizados na pesquisa eletroanalítica o PLA/grafeno (G-PLA da Black Magic®) e o PLA/*carbon black* (CB-PLA da Proto-pasta®).⁶¹⁻⁶³ Entretanto, esses filamentos apresentam baixa condutividade elétrica devido à pequena quantidade de material condutor incorporado.⁶⁴ Por isso, pesquisadores vêm desenvolvendo filamentos condutores em laboratório (*lab-made*) para melhorar o desempenho eletroanalítico e reduzir os custos de fabricação.^{65,66}

Para aumentar a condutividade elétrica dos filamentos, pesquisadores têm utilizado termoplásticos misturados à materiais carbonáceos e/ou metais.⁶⁷ Stefano e colaboradores⁶⁸ desenvolveram um filamento condutor de PLA e grafite por um processo de quatro etapas: mistura de grafite e PLA em refluxo aquecido, recristalização, secagem e extrusão. Analisaram a proporção de grafite no filamento, constatando que baixos níveis (<30%) não garantiram boa condutividade, enquanto níveis acima de 50% causaram dificuldades na impressão. O ponto ótimo foi de 40% de grafite (m/m), que ofereceu uma combinação de boa condutividade, printabilidade e resposta eletroquímica. O filamento foi caracterizado físico-quimicamente por Termogravimetria (TGA), Espectroscopia Raman, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e mostrou desempenho superior em comparação com filamentos comerciais de grafeno e negro de fumo. O eletrodo impresso em 3D com Gpt-PLA foi eficaz na detecção de ácido úrico e dopamina em urina sintética, apresentando limites de detecção e linearidade satisfatórios. Além disso, o filamento foi utilizado para criar um biossensor para o SARS-CoV-2, com excelente faixa linear e baixo limite de detecção, destacando-se como promissor para a fabricação de sensores e biossensores.

Em outro trabalho, Lopes e colaboradores⁶⁹ desenvolveram um sensor para detectar tetraciclina (TC), um antibiótico usado em humanos e animais. O sensor foi fabricado utilizando um filamento condutor de grafite e PLA (40:60 %m/m), como descrito por Stefano,⁶⁸ para construir o eletrodo de trabalho em 3D. Este eletrodo foi integrado a uma célula eletroquímica com um contra eletrodo de platina

e um eletrodo de referência $\text{Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat.})}$, acoplada a uma análise amperométrica em batelada. O sensor apresentou uma faixa linear de 0,5 a $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ e um LD de $0,19 \mu\text{mol L}^{-1}$. Além disso, foi testado com sucesso em amostras de água, leite e farmacêuticas, com boas taxas de recuperação (92-117%), destacando-se como uma solução promissora, de baixo custo e portátil, para monitoramento de resíduos de TC, com potencial utilização para detecção de outros antibióticos.

Lisboa e colaboradores⁷⁰ utilizaram o método de Stefano⁶⁸ para criar um filamento de PLA e grafite (Gr/PLA) e fabricar sensores eletroquímicos com uma caneta 3D. O filamento foi depositado em um suporte cilíndrico impresso em ABS contendo um fio de cobre, e caracterizado por TGA, Espectroscopia Raman e MEV. O sensor Gr/PLA mostrou uma resistência à transferência de elétrons de 335Ω , inferior à de eletrodos de carbono vítreo (1266Ω) e filamentos comerciais (3750Ω). A determinação de ciprofloxacina (CIP) por VOQ com o sensor apresentou uma faixa linear de 2 a $32 \mu\text{mol L}^{-1}$, limite de detecção de $1,79 \mu\text{mol L}^{-1}$, e recuperação de 94-109% em amostras farmacêuticas e de leite. O sensor Gr/PLA exibiu um perfil voltamétrico melhor em comparação aos demais, com dois picos de oxidação distintos, uma corrente de pico superior e um notável avanço no potencial. O efeito eletrocatalítico induzido pelo eletrodo de Gr/PLA pode ser atribuído às estruturas porosas de carbono e à presença de defeitos estruturais, que proporcionam mais sítios para uma melhor interação molecular com o antibiótico alvo.

Diante disso, é possível afirmar que a otimização das proporções de material condutor na matriz polimérica é uma abordagem essencial para aprimorar a fabricação de sensores eletroquímicos, visto que a proporção acima ou abaixo da ótima prejudica a análise.

Além do filamento, outras estratégias podem ser usadas para melhorar o desempenho eletroanalítico dos sensores 3D, como o pré-tratamento e a modificação de superfície com materiais nanoestruturados.

2.1.3. Pré-tratamento dos eletrodos

Devido ao material utilizado, os eletrodos impressos em 3D são compostos por uma grande quantidade de polímeros inertes e um valor menor de materiais condutores, fazendo com que tenham cinética lenta e desempenho abaixo da média. Para tentar melhorar essa questão, além da otimização dos filamentos, muitos grupos de pesquisa têm adotado o pré-tratamento da superfície dos eletrodos. Esses procedimentos têm como objetivo remover a matriz polimérica isolante e revelar os sítios eletroativos do material condutor, visando melhorar a condutividade e o processo de transferência de elétrons, resultando na melhora do sinal analítico, como esquematizado na Figura 7.⁷¹ Assim, diferentes estratégias estão sendo usadas, e variados processos estão sendo estudados, sendo os mais comuns os tratamentos químicos com uso de reagentes,⁷² físicos, por meio de polimento mecânico,⁷³ biológicos, com o uso de enzimas⁷⁴ e ativação eletroquímica.⁷⁵ Além disso, diversas pesquisas investigam métodos alternativos, bem como tratamentos simultâneos ou sequenciais, com o intuito de aumentar ainda mais a atividade eletroquímica dos sensores 3D.^{40,76-80}

2.1.3.1. Pré-tratamento físico

Uma das propostas mais simples envolvendo o pré-tratamento dos sensores eletroquímicos 3D é o pré-tratamento mecânico, que consiste no polimento da superfície do eletrodo com papel abrasivo, para garantir que a superfície apresente uniformidade e, principalmente, para expor os materiais condutores, resultando em uma melhoria no perfil voltamétrico. Outro método físico proposto é o tratamento térmico para ativar os eletrodos, que desintegra isotopicamente o agente ligante de termoplástico e preserva a estrutura impressa em 3D.⁸¹

Cardoso e colaboradores⁵² desenvolveram um dispositivo para amostragem e detecção de 2,4,6-Trinitrotolueno (TNT) em superfícies como metal, granito e plástico, utilizando um tubo flexível quadrado impresso com filamento comercial

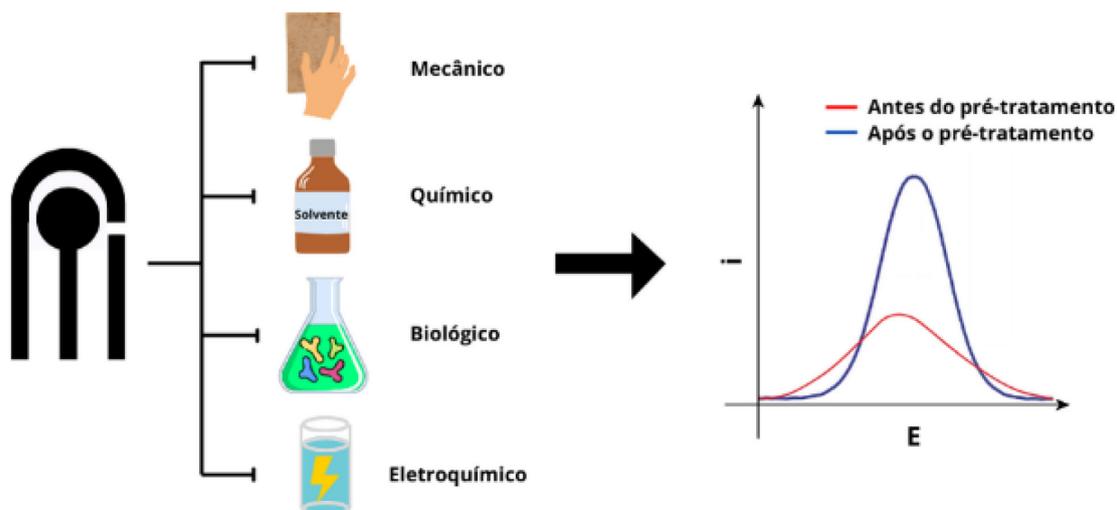


Figura 7. Ilustração comparativa do sinal apresentado pelo sensor antes e depois do pré-tratamento. Fonte: Próprio Autor

de PLA/grafeno (G-PLA) polido com papel abrasivo. As imagens MEV do eletrodo, antes e depois do polimento, mostram que esse tratamento se revelou uma abordagem simples, eficaz e ambientalmente amigável para expor as nanofitas de grafeno na superfície do material, melhorando a rugosidade e a resposta eletroquímica do sensor. O dispositivo, usado como eletrodo de trabalho em uma célula eletroquímica, mostrou boa sensibilidade na detecção de TNT, com uma faixa linear de $1 - 870 \mu\text{mol L}^{-1}$, LD de $0,40 \mu\text{mol L}^{-1}$ e capacidade de identificar TNT na presença de outros compostos. Além disso, o sensor também detectou Pb(II) e Cu(II), sugerindo potencial para monitorar resíduos de munição.

2.1.3.2. Pré-tratamento químico

Uma alternativa para maximizar a exposição dos materiais condutores na superfície do eletrodo envolve a aplicação de um pré-tratamento químico. Nesse processo, o eletrodo é, em sua maioria, submerso em solventes orgânicos, ácidos ou bases. Essa abordagem tem como objetivo dissolver o agente ligante não condutivo, normalmente o termoplástico, e, em alguns casos, adicionar grupos funcionais oxigenados, com o intuito de aprimorar a condutividade e, conseqüentemente, otimizar a cinética de transferência de elétrons e o desempenho eletroquímico.⁸²

Gusmão e colaboradores⁸³ investigaram o impacto do solvente na capacitância e na transferência de elétrons de eletrodos impressos em 3D usando filamento comercial PLA/grafite. Foram testados solventes polares próticos (etanol, metanol e água deionizada) e polares apróticos (DMF e acetona) para ativação dos eletrodos. Após a ativação, os eletrodos tratados com DMF e acetona exibiram coloração preta, similar às suspensões de grafite, enquanto os tratados com etanol, metanol e água não mostraram alterações visíveis. A perda de massa foi maior para eletrodos ativados com DMF (10 mg), menor para os com acetona (3 mg), e inexistente para os tratados com solventes polares próticos. Resíduos dos solventes apróticos mostraram fragmentos de PLA e grafeno em DMF, enquanto a acetona revelou apenas grandes fragmentos de PLA. A voltametria cíclica (VC) revelou picos bem definidos para a sonda redox ferricianeto/ferrocianeto de potássio ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$) nos eletrodos ativados com solventes apróticos, mas não com os polares próticos. No entanto, os eletrodos tratados com etanol, metanol e água mostraram um aumento na corrente. Entre os solventes apróticos, a acetona apresentou um ΔE de 296 mV, melhor do que os 416 mV do DMF, devido à superfície mais rugosa dos eletrodos ativados com acetona, que proporcionou uma transferência de elétrons mais eficiente. O estudo destaca a importância da escolha do solvente para a preparação de eletrodos, pois esse fator afeta significativamente o desempenho e as propriedades eletroquímicas dos materiais.

Embora amplamente aplicável e vantajosa, a ativação dos eletrodos por meio do pré-tratamento químico é considerada prejudicial ao meio ambiente devido ao elevado volume de

reagentes utilizados. Para mitigar esse impacto ambiental, pesquisas estão em andamento visando o desenvolvimento de métodos mais sustentáveis que reduzam o consumo de reagentes e, ao mesmo tempo, mantenham a eficácia do pré-tratamento químico.⁸⁴

2.1.3.3. Pré-tratamento biológico

O pré-tratamento biológico de eletrodos 3D impressos por FDM envolve a utilização de enzimas para a digestão parcial do PLA, que é um polímero biodegradável, diferente do ABS. Nesse processo, a enzima, muitas vezes a proteinase K, é empregada para degradar seletivamente a matriz polimérica circundante, permitindo que as áreas condutivas de grafeno sejam reveladas, aprimorando as propriedades eletroativas dos eletrodos.^{85,86}

Uma característica notável desse método é que o tempo necessário para a incubação é relativamente longo. A incubação é necessária para permitir que a enzima realize a digestão controlada do polímero, o que pode levar várias horas ou até dias, dependendo das condições específicas do experimento.

Manzanares-Palenzuela e colaboradores⁷⁴ desenvolveram um processo biocatalítico ecológico para pré-tratamento de eletrodos impressos em 3D feitos de PLA/grafeno, utilizando hidrólise mediada pela proteinase K. Eletrodos em formato de disco foram imersos em uma solução de proteinase K ($0,2 \text{ mg mL}^{-1}$) em tampão Tris-HCl (100 mmol L^{-1} , CaCl_2 1 mmol L^{-1} , pH 8) e incubados a 37°C por 28 horas. Após a digestão, os eletrodos foram enxaguados com água destilada a 4°C e secos a vácuo. A perda média de massa foi de 4,1%, e a digestão mostrou-se altamente reprodutível. Mudanças estruturais foram confirmadas por FTIR, MEV, espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS) e caracterização eletroquímica, validando a digestão enzimática como pré-tratamento de eletrodos impressos em 3D, que se tornaram eletroquimicamente ativos. Os eletrodos, após tratamento com varredura voltamétrica para eliminar picos de oxidação relacionados à proteinase K, foram utilizados para criar um sensor para 1-naftol em meios aquosos. A imobilização da fosfatase alcalina (ALP) na superfície do eletrodo permitiu a conversão de fosfato 1-naftila em 1-naftol, evidenciado por um pico de oxidação a 365 mV, não observável em eletrodos não modificados.

Embora não seja o método mais amplamente adotado, a pré-ativação biológica demonstra eficiência e oferece benefícios, como sua abordagem mais sustentável. No entanto, também apresenta desafios, como o longo período de incubação e limitações quanto aos materiais que podem ser utilizados, tornando essencial avaliar a sua aplicação com base nos objetivos específicos do projeto.

2.1.3.4. Pré-tratamento eletroquímico

O pré-tratamento eletroquímico envolve anodização (aplicação de um potencial positivo elevado), catodização (aplicação de um potencial negativo elevado) ou alternância

entre ambos os potenciais, com o objetivo de incrementar a presença de grupos oxigenados e/ou amina na superfície do eletrodo, resultando em maior eficiência na transferência de elétrons. Diversas abordagens deste tratamento foram investigadas em sensores 3D, incluindo variações no tempo, diferentes faixas de potencial, diversos eletrólitos de suporte e diferentes tipos de filamentos, visando funcionalizar grupos específicos na superfície do eletrodo.⁸⁷

No estudo de Santos e colaboradores,⁸⁸ foram investigados três tipos de eletrodos impressos em 3D com filamento de PLA/grafeno: sem ativação (3DGrE), oxidado (3DGroxE) e oxidado e reduzido (3DGredE). O 3DGroxE foi preparado aplicando um potencial de +1,8 V vs SCE (eletrodo de calomelano saturado), e o 3DGredE foi obtido a partir do 3DGroxE, reduzido eletroquimicamente com ciclos voltamétricos variando o potencial entre 0,0 e -1,8 V vs. SCE. Os eletrodos foram caracterizados quanto à área eletroativa e à capacidade de transferência de elétrons. O 3DGrE apresentou uma superfície lisa, com baixa área eletroativa e transferência de elétrons limitada. Em contraste, os eletrodos 3DGroxE e 3DGredE exibiram superfícies rugosas, com maior exposição de folhas de grafeno, resultando em melhor cinética de transferência de elétrons. Na detecção de dopamina, o 3DGredE (-1,8 V) foi o mais eficaz, apresentando menor potencial de eletro-oxidação da dopamina, embora o 3DGredE (-1,2 V) tenha apresentado a maior densidade de corrente. Portanto, o 3DGredE (-1,8 V) foi considerado o mais adequado para a análise de dopamina.

2.1.3.5. Pré-tratamentos alternativos

Além dos pré-tratamentos mais comuns citados acima, novas técnicas estão sendo exploradas para melhorar o desempenho de eletrodos impressos em 3D, incluindo os pré-tratamentos fototérmicos, fotoquímicos e com plasma.

O pré-tratamento fototérmico utiliza ablação a laser para remover o termoplástico da superfície dos eletrodos. Nesse processo, o laser promove a vaporização seletiva do polímero através de um aquecimento intenso, expondo a estrutura condutora de carbono. A precisão do laser permite o tratamento de áreas específicas sem comprometer as propriedades elétricas e estruturais do eletrodo. Esse método oferece vantagens como rapidez, simplicidade e eliminação de reagentes químicos, sendo uma alternativa ecologicamente correta.⁸⁹⁻⁹²

O pré-tratamento fotoquímico, como o que utiliza o reagente de Fenton, combina uma reação oxidativa com peróxido de hidrogênio, ferro e luz UV para gerar radicais hidroxila, que degradam o polímero e expõem o carbono. No entanto, essa abordagem isolada não é suficientemente eficaz. Para aprimorar os resultados, o procedimento é combinado com a oxidação eletroquímica para remover resíduos dos radicais e aumentar a estabilidade eletroquímica do sensor. Essa sinergia resulta em um tratamento eficiente, rápido e sustentável, potencializando o desempenho do eletrodo.⁹³

O pré-tratamento com plasma é outra técnica promissora.

Esse processo utilizar um gás ionizado para interagir com a superfície do eletrodo, removendo materiais não condutores e expondo áreas eletroativas. Isso aumenta a rugosidade e funcionaliza a superfície com novos grupos químicos, melhorando a condutividade e a reatividade do eletrodo. Além de ser rápido, o processo não utiliza reagentes químicos, tornando-se ambientalmente amigável.⁹⁴⁻⁹⁶

Embora essas técnicas apresentem diversos benefícios, o alto custo inicial dos equipamentos pode ser um obstáculo para laboratórios de menor porte. Contudo, a economia com consumíveis e a sustentabilidade dos processos podem compensar o investimento inicial em aplicações de grande escala.

Abaixo está a Tabela 2, que resume as informações sobre os pré-tratamentos mencionados no texto.

Assim, é possível observar que a ativação da superfície dos eletrodos desempenha um papel importante na otimização dos sensores eletroquímicos, com cada abordagem de pré-tratamento oferecendo características únicas que podem ser exploradas isoladamente ou em combinação.

Além dos pré-tratamentos, modificações da superfície do eletrodo são frequentemente realizadas, com o intuito de aprimorar ainda mais a atividade eletroquímica do sensor, o que é especialmente importante na fabricação de biossensores.

2.1.4. Modificações da superfície dos eletrodos

As modificações das superfícies de eletrodos são uma prática amplamente conhecida desde a década de 1970, quando surgiram os Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM's), introduzidos por Murray e colaboradores. Esse procedimento tem como objetivo inserir espécies químicas ativas na superfície do eletrodo, aumentando as interações eletrodo/analito e permitindo estudos mais complexos. Em eletrodos impressos em 3D, esse método também se mostrou eficaz, uma vez que intensifica as propriedades eletroanalíticas, tais como sensibilidade, seletividade, resolução, respostas mais rápidas, ampliação do intervalo de detecção e possibilidade de novas funcionalidades.^{97,98} Dentre os modificadores mais comuns, destacam-se as nanopartículas e as biomoléculas.⁹⁹⁻¹⁰³

Stefano e colaboradores¹⁰⁴ utilizaram a técnica FDM para imprimir um eletrodo 3D modificado com Azul da Prússia (PB) para detecção amperométrica de peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Utilizando filamento de PLA/grafite produzido em laboratório, os eletrodos de trabalho, auxiliar e de referência foram impressos, polidos, ativados eletroquimicamente e posteriormente modificados com PB. As análises realizadas em amostras de leite apresentaram resultados satisfatórios, como resposta linear entre 5,0 e 350,0 μmol L⁻¹, LD de 1,03 μmol L⁻¹ e limite de quantificação (LQ) igual a 3,42 μmol L⁻¹. Os resultados mostram que a modificação da superfície com PB tornou o eletrodo adequado para a detecção eletroquímica de H₂O₂ em matriz complexa.

Tabela 2. Resumo das vantagens e desvantagens dos pré-tratamentos realizados nas superfícies de eletrodos.

Pré-tratamento	Vantagens	Desvantagens
Físico por Polimento	Simplicidade, eficácia, sem necessidade de reagentes	Depende da habilidade manual do operador, processo demorado, não remove contaminantes e tem menor eficácia em comparação com outros métodos
Físico por Procedimento Térmico	Sem adição de reagentes, preserva a estrutura impressa e aumenta a estabilidade estrutural	Exige controle rigoroso de temperatura para que não ocorra degradação da estrutura
Químico com Solventes	Remove contaminantes superficiais de forma eficaz	Impacto ambiental negativo, necessidade de cuidados especiais e pode danificar a matriz do eletrodo
Químico com Ácidos	Adiciona grupos funcionais na superfície do eletrodo	Perigo químico e necessidade de neutralização adequada
Químico com Bases	Adiciona grupos funcionais na superfície do eletrodo	Risco de alteração da estrutura do eletrodo
Biológico	Ecologicamente amigável e sustentável	Tempo de incubação longo e limitações de materiais
Eletroquímico	Apresenta alta eficiência e adiciona grupos funcionais na superfície do eletrodo	Complexidade do procedimento e necessidade de equipamento especializado
Fototérmico	Preciso, rápido e livre produtos químicos	Alto custo inicial de equipamentos e necessidade de treinamento para manuseio seguro
Fotoquímico com Reação de Fenton	Rápido e sustentável	Menos eficaz isoladamente
Plasma	Aumenta a rugosidade, funcionaliza a superfície e é ambientalmente amigável	Alto custo inicial dos equipamentos e requer conhecimento técnico para operação

Silva e colaboradores¹⁰⁵ fabricaram um biossensor 3D modificado com um filme enzimático para detectar catecol (CT) em água de poço artesiano. Usando a impressão FDM, criaram uma célula eletroquímica com PLA e eletrodos de PLA/grafeno. Após, pré-tratamento com DMF, HNO₃ e NaBH₄, para obter rGO-PLA, aplicaram uma solução de di-hexadecilfosfato (DHP) e tirosinase na superfície dos eletrodos. O biossensor Tyr-DHP/rGO-PLA foi armazenado por 48 horas para secagem. Estudos com VOQ revelaram ampla linearidade (30-700 µmol L⁻¹), com R² = 0,999, LD de 0,26 µmol L⁻¹ e boa recuperação (91-104%). Houve pouca interferência de cloreto de cálcio, cloreto de potássio, nitrato de sódio, sulfato de sódio e nitrato de chumbo (II), mas dopamina e hidroquinona afetaram o desempenho. O biossensor destacou-se pela resposta rápida, boa seletividade e facilidade de uso, com desempenho comparável a outros sensores baseados em tirosinase.

Silva e colaboradores¹⁰⁶ desenvolveram um biossensor 3D para detecção do SARS-CoV-2 e para medição de creatinina, um biomarcador potencial da doença. O sensor foi impresso em 3D com PLA/grafeno e modificado com partículas de ouro (Au) e uma sequência de captura do cDNA viral. Inicialmente, os eletrodos foram tratados com DMF e modificados com Au por eletrodeposição. O sensor PLA/grafeno-Au apresentou faixa linear de 0,050-3,2 mmol L⁻¹, R² = 0,998, LD de 0,02 mmol L⁻¹ e boa recuperação (94,7-109,9%) sem interferência significativa de glicose, ácido ascórbico, ureia e glutatona reduzida. Após confirmar a eficácia do sensor, a sequência de captura do cDNA foi imobilizada por drop-casting. A hibridização entre a sequência-alvo e a sequência de captura foi verificada

por VC e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), mostrando uma diminuição da corrente de pico em 55% e um aumento significativo da resistência. O biossensor exibiu faixa linear de 1,0-50 µmol L⁻¹, R² = 0,982, sensibilidade de 0,583 µA µmol L⁻¹, e LD e LQ de 0,30 e 0,95 µmol L⁻¹, respectivamente. O biossensor apresentou boa reprodutibilidade e aplicabilidade em amostras de saliva e soro humano, com taxas de recuperação de 96-102% e 97-101%, respectivamente. A detecção real do SARS-CoV-2 foi realizada sem etapas adicionais, seguindo o protocolo de RT-PCR.

Vários trabalhos mostram que a modificação da superfície do eletrodo desempenha um papel fundamental na melhoria do desempenho eletroanalítico dos sensores 3D, juntamente com as demais propostas mencionadas.

3. Aplicações Eletroanalíticas

Durante toda a discussão sobre a impressão 3D por FDM, foram abordados os parâmetros críticos de impressão, a escolha dos filamentos e os diferentes pré-tratamentos e modificações aplicados aos eletrodos fabricados por essa técnica. Nesta sessão, é apresentado um resumo de diversas aplicações eletroanalíticas, demonstrando o uso bem-sucedido desses eletrodos em áreas como a detecção de metais pesados, pesticidas, compostos orgânicos e biomoléculas, proporcionando análises rápidas, sensíveis e econômicas.

A Tabela 3 sintetiza trabalhos publicados que utilizaram a impressão 3D por FDM na fabricação de eletrodos para

aplicações eletroanalíticas, destacando os filamentos empregados, os pré-tratamentos e modificações realizados, bem como os resultados obtidos para diferentes analitos.

A capacidade de projetar e fabricar dispositivos personalizados, com estruturas otimizadas para detecção de diversos analitos, abre novas fronteiras no desenvolvimento de sensores e biossensores eletroquímicos, combinando alta eficiência e especificidade, e atendendo a uma ampla gama de aplicações analíticas.

4. Considerações Finais e Perspectivas

A impressão 3D na área de eletroanalítica representa uma abordagem promissora, repleta de vantagens e potenciais benefícios, oferecendo soluções para problemas dos métodos de fabricação tradicionais, como limitação de equipamentos caros, etapas de fabricação custosas e demoradas, além da baixa liberdade de fabricação. No entanto, é importante reconhecer que essa tecnologia ainda

Tabela 3. Aplicações de sensores eletroquímicos impressos em 3D pela técnica de Modelagem por Deposição Fundida

Sensor	Analito	Técnica	Composição Filamento	Pré-tratamento	Modificação	Faixa de Resposta / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Limite de Detecção / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Referência
3DE CuO-IL/ rGO	Creatinina	AMP	PLA e CB	Mecânico e eletroquímico	rGO, CuO e IL	500 - 35000	37,2	40
ABS-G/ZVI	3-MCPD	AMP	ABS e grafite	-	ZVI	0,006 - 0,021	0,003	107
3DPE	Guanina (G) Adenina (A) Timina (T) Citosina (C)	VPD	PLA e NTC	Químico e eletroquímico	-	G e A: 2,50 - 100,00 T e C: 25,00 - 1000,00	G: 0,07 A: 0,20 T: 0,44 C: 1,29	108
3DnCEs	Clorofenóis e nitrofenóis	VPD	PLA e grafeno	Químico	-	25 - 125	-	109
Ni-G-PLA	Glicose	BIA-AMP	PLA, grafeno e NiMPs	Químico e eletroquímico	-	75 - 1000	2,4	67
MQDs@3DE	Dopamina	VC	PLA e grafeno	Químico e eletroquímico	Pontos quânticos de MXene	0,01 - 20	0,003	110
CB/PLA impresso em 3D	Resorcinol	VOQ	PLA e CB	Eletroquímico	-	5,0 - 400,0	3,4	111
COF@ Au@3DE	Paracetamol	VPD	PLA e grafeno	Químico e eletroquímico	AuNPs e COF	0,1 - 100	0,076	112
PLA/CB	Nitrito	VOQ	PLA e CB	Químico	-	25 - 1500	1,96	113
C-PLA	Cocaína	VOQ	PLA e CB	Mecânico e eletroquímico	-	20 - 100	6	114
CB-PLA	Zearalenona	VC	PLA e grafeno	Químico e eletroquímico	-	10 - 300	0,340	115
PB/G/PLA	H ₂ O ₂	BIA-AMP	PLA e grafeno	Mecânico e químico	Azul da Prússia	1 - 700	0,56	116
CB-PLA	Cu(II)	VRAOQ	PLA e CB	Mecânico e eletroquímico	-	0,157 - 4,721	0,001	117
AAEA Cu-3DpCEs	Glicose	AMP	PLA e material carbonáceo	Químico e eletroquímico	Cobre	35 - 800	-	118
Au@3DE	Dopamina	VPD	PLA e CB	Químico e eletroquímico	AuNPs	0,01 - 20	0,084	119
3DpCE ativado	(a) L-Dopa (b) Ácido Úrico	VPD	PLA e material carbonáceo	Eletroquímico	-	(a) 0,3 - 24 (b) 0,8 - 125	(a) 0,03 (b) 0,08	120
CB-PLA/Cu	H ₂ O ₂	AMP	PLA e CB	Químico e eletroquímico	Cobre	0,5 - 1000	0,24	121
Bi faiscado impresso em 3D	(a) Pb(II) e Cd(II) (b) Riboflavina	(a) VPD (b) VOQ	PLA e CB	Eletroquímico	BiPs	(a) 0,024 - 0,290 Pb(II) 0,044 - 0,534 Cd(II) (b) 0,1 - 0,8	(a) 0,002 Pb(II) 0,005 Cd(II) (b) 0,009	122

Abreviaturas: rGO = Óxido de Grafeno Reduzido; CuO = Óxido de Cobre ; IL = Líquido Iônico de Tetrafluoroborato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio; AMP = Amperometria; ZVI = Nanopartículas de Ferro Zero-Valente, 3-MCPD = 3-monocloropropano-1,2-diol; ABS = Acrilonitrila-Butadieno-Estireno; VPD = Voltametria de Pulso Diferencial; PLA = Poli(ácido láctico); NTC = Nanotubos de Carbono; BIA-AMP = Análise por Injeção em Batelada com detecção Amperométrica; NiMPs = Micropartículas de Níquel; VC = Voltametria Cíclica; VOQ = Voltametria de Onda Quadrada; CB = Carbon Black; AuNPs = Nanopartículas de Ouro; COF = Estrutura Orgânica Covalente Esférica; VRAOQ = Voltametria de Redissolução Anódica de Onda Quadrada; BiPs = Partículas de Bismuto.

está em desenvolvimento e enfrenta desafios significativos.

A técnica de impressão 3D por FDM tem desempenhado um papel fundamental na fabricação de componentes eletroquímicos, como eletrodos, células e acessórios. Ela oferece várias vantagens, como a capacidade de criar geometrias complexas, prototipagem rápida, personalização de dispositivos, redução de custos e a possibilidade de reproduzir resultados experimentais com precisão. Além disso, permite a fabricação de equipamentos de laboratório personalizados, beneficiando diretamente os pesquisadores em suas investigações.

Entretanto, existem limitações, como a disponibilidade de materiais adequados, a necessidade de tratamento da superfície dos eletrodos para melhorar suas propriedades, bem como as questões relacionadas à resolução, que podem afetar a precisão de dispositivos eletroquímicos. Esses aspectos requerem investigação mais aprofundada para aprimorar o desempenho dos sensores eletroquímicos impressos em 3D por FDM.

Além disso, a durabilidade e o descarte adequado de dispositivos impressos em 3D são considerações importantes para o meio ambiente e a sustentabilidade. Pesquisas futuras devem abordar essas preocupações e considerar o desenvolvimento de materiais mais sustentáveis para a impressão 3D, contribuindo para uma abordagem mais ecologicamente consciente na fabricação de dispositivos eletroquímicos.

Apesar dessas limitações, o crescimento exponencial das publicações e pesquisas relacionadas a dispositivos eletroquímicos impressos em 3D sugere que essa técnica de fabricação continuará sendo popular e tende a evoluir à medida que os desafios forem sendo superados. Com o avanço das pesquisas, espera-se que haja melhorias na resolução, materiais mais eficazes e soluções para os problemas ambientais. Portanto, a impressão 3D na área de eletroanalítica apresenta um futuro promissor e oferece perspectivas empolgantes para avanços nesse campo.

Agradecimentos

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Instituto Nacional de Tecnologias Alternativas para Detecção, Avaliação Toxicológica e Remoção de Contaminantes Emergentes e Radioativos (INCT-DATREM).

Referências Bibliográficas

- Muñoz, J.; Pumera, M.; Accounts in 3D-Printed Electrochemical Sensors: Towards Monitoring of Environmental Pollutants. *ChemElectroChem* **2020**, *7*, 3404. [\[Crossref\]](#)
- Erdem, A.; Yildiz, E.; Senturk, H.; Maral, M.; Implementation of 3D printing technologies to electrochemical and optical biosensors developed for biomedical and pharmaceutical analysis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2023**, *230*, 115385. [\[Crossref\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Kalinke, C.; De Oliveira, P. R.; Banks, C. E.; Janegitz, B. C.; Bonacin, J. A.; 3D-printed immunosensor for the diagnosis of Parkinson's disease. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2023**, *381*, 133353. [\[Crossref\]](#)
- Katseli, V.; Thomaidis, N.; Economou, A.; Kokkinos, C.; Miniature 3D-printed integrated electrochemical cell for trace voltammetric Hg(II) determination. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2020**, *308*, 127715. [\[Crossref\]](#)
- Santos Oliveira, R.; Batista da Silva, H.; Cunha de Souza, C.; Burger Veríssimo, W.; Auxiliadora Costa Matos, M.; Pedrosa Lisboa, T.; Camargo Matos, R.; Development of an electrochemical sensor utilizing recycled ABS filaments for 3D printing in the determination of diuron. *Microchemical Journal* **2024**, *201*, 110454. [\[Crossref\]](#)
- Xu, Y.; Wu, X.; Guo, X.; Kong, B.; Zhang, M.; Qian, X.; Mi, S.; Sun, W.; The Boom in 3D-Printed Sensor Technology. *Sensors (Basel, Switzerland)* **2017**, *17*, 1166. [\[Crossref\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Ni, Y.; Ji, R.; Long, K.; Bu, T.; Chen, K.; Zhuang, S.; A review of 3D-printed sensors. *Applied Spectroscopy Reviews* **2017**, *52*, 623. [\[Crossref\]](#)
- Ambrosi, A.; Pumera, M.; 3D-printing technologies for electrochemical applications. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 2740. [\[Crossref\]](#)
- Cardoso, R. M.; Kalinke, C.; Rocha, R. G.; dos Santos, P. L.; Rocha, D. P.; Oliveira, P. R.; Janegitz, B. C.; Bonacin, J. A.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A.; Additive-manufactured (3D-printed) electrochemical sensors: A critical review. *Analytica Chimica Acta* **2020**, *1118*, 73. [\[Crossref\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Porfírio, F. F. O.; Giarola, J. D. F.; Pereira, A. C.; Biosensor and beverages - review. *Revista Virtual de Química* **2016**, *8*, 1366. [\[Crossref\]](#)
- Stradiotto, N. R.; Yamanaka, H.; Valnice, M.; Zanoni, B.; Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2003**, *14*, 159. [\[Crossref\]](#)
- Lowinsohn, D.; Bertotti, M.; Electrochemical sensors: Fundamentals and applications in microenvironments. *Química Nova* **2006**, *29*, 1318. [\[Crossref\]](#)
- Rocha, D. P.; Albuquerque, R. B. A.; Oliveira, G. P.; Cardoso, R. M.; Semaan, F. S.; Dornellas, R. M.; Richter, E. M.; Muñoz, R. A. A.; Sensing Materials: Electrochemical Sensors Enabled by 3D Printing. *Encyclopedia of Sensors and Biosensors* **2023**, *2*, 73. [\[Crossref\]](#)
- Muñoz, J.; Pumera, M.; 3D-printed biosensors for electrochemical and optical applications. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **2020**, *128*, 115933. [\[Crossref\]](#)
- Agrawaal, H.; Thompson, J. E.; Additive manufacturing (3D printing) for analytical chemistry. *Talanta Open* **2021**, *3*, 100036. [\[Crossref\]](#)
- Shahrubudin, N.; Lee, T. C.; Ramlan, R.; An Overview on 3D Printing Technology: Technological, Materials, and Applications.

- Procedia Manufacturing* **2019**, *35*, 1286. [Crossref]
17. Dzugbewu, T. C.; Amoah, N.; Afrifa Jnr, S.; Fianko, S. K.; de Beer, D. J.; Multi-material additive manufacturing of electronics components: A bibliometric analysis. *Results in Engineering* **2023**, *19*, 101318. [Crossref]
 18. Han, D.; Lee, H.; Recent advances in multi-material additive manufacturing: methods and applications. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2020**, *28*, 158. [Crossref]
 19. Dou, Y.; Dai, R.; Sun, H.; Bi, K.; Zhao, X.; Nian, Q.; Reduced graphene oxide-modified electrodes via fused deposition modeling 3D printing for hydrogen peroxide sensor. *2D Materials* **2024**, *11*, 045008. [Crossref]
 20. Lisboa, T. P.; Alves, G. F.; de Faria, L. V.; de Souza, C. C.; Matos, M. A. C.; Matos, R. C.; 3D-printed electrode an affordable sensor for sulfanilamide monitoring in breast milk, synthetic urine, and pharmaceutical formulation samples. *Talanta* **2022**, *247*, 123610. [Crossref] [PubMed]
 21. Abdalla, A.; Patel, B. A.; 3D Printed Electrochemical Sensors. *Annual Review of Analytical Chemistry* **2021**, *14*, 47. [Crossref] [PubMed]
 22. de Moraes, N. C.; Daakour, R. J. B.; Pedão, E. R.; Ferreira, V. S.; da Silva, R. A. B.; Petroni, J. M.; Lucca, B. G.; Electrochemical sensor based on 3D-printed substrate by masked stereolithography (MSLA): a new, cheap, robust and sustainable approach for simple production of analytical platforms. *Microchimica Acta* **2023**, *190*, 312. [Crossref] [PubMed]
 23. Katseli, V.; Economou, A.; Kokkinos, C.; Single-step fabrication of an integrated 3D-printed device for electrochemical sensing applications. *Electrochemistry Communications* **2019**, *103*, 100. [Crossref]
 24. Jyoti; Redondo, E.; Alduhaish, O.; Pumera, M.; 3D-printed Electrochemical Sensor for Organophosphate Nerve Agents. *Electroanalysis* **2023**, *35*, 139. [Crossref]
 25. Duarte, L. C.; Baldo, T. A.; Silva-Neto, H. A.; Figueredo, F.; Janegitz, B. C.; Coltro, W. K. T.; 3D printing of compact electrochemical cell for sequential analysis of steroid hormones. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2022**, *364*, 131850. [Crossref]
 26. Crump, S. S.; Apparatus and Method for Creating Three-Dimensional Objects. Minnetonka, Minnesota, *United States Patent* **1992**, US5121329A. [Link]
 27. PradelaFilho, L. A.; Araújo, D. A. G.; Ataide, V. N.; Meloni, G. N.; Paixão, T. R. L. C.; Challenges faced with 3D-printed electrochemical sensors in analytical applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2024**, *416*, 4679. [Crossref]
 28. Omar, M. H.; Razak, K. A.; Wahab, M. N. A.; Hamzah, H. H.; Recent progress of conductive 3D-printed electrodes based upon polymers/carbon nanomaterials using a fused deposition modelling (FDM) method as emerging electrochemical sensing devices. *RSC Advances* **2021**, *11*, 16557. [Crossref]
 29. Hamzah, H. H.; Keattch, O.; Yeoman, M. S.; Covill, D.; Patel, B. A.; Three-Dimensional-Printed Electrochemical Sensor for Simultaneous Dual Monitoring of Serotonin Overflow and Circular Muscle Contraction. *Analytical Chemistry* **2019**, *91*, 12014. [Crossref] [PubMed]
 30. Parrilla, M.; Vanhooydonck, A.; Johns, M.; Watts, R.; Wael, K. De; 3D-printed microneedle-based potentiometric sensor for pH monitoring in skin interstitial fluid. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2023**, *378*, 133159. [Crossref]
 31. Sanli, S.; Single-drop electrochemical immunosensor with 3D-printed magnetic attachment for onsite smartphone detection of amoxicillin in raw milk. *Food Chemistry* **2024**, *437*, 137823. [Crossref] [PubMed]
 32. Silva-Neto, H. A.; Barbeira, P. J. S.; Coltro, W. K. T.; Piccin, E.; 3D printing of electrochemical cell for voltammetric detection and photodegradation monitoring of folic acid in juice samples. *Food Chemistry* **2024**, *444*, 138677. [Crossref] [PubMed]
 33. Akhter, F.; Siddiquei, H. R.; Alahi, M. E. E.; Mukhopadhyay, S. C.; Design and development of an IoT-enabled portable phosphate detection system in water for smart agriculture. *Sensors and Actuators, A: Physical* **2021**, *330*, 112861. [Crossref]
 34. Katseli, V.; Economou, A.; Kokkinos, C.; Smartphone-Addressable 3D-Printed Electrochemical Ring for Nonenzymatic Self-Monitoring of Glucose in Human Sweat. *Analytical Chemistry* **2021**, *93*, 3331. [Crossref]
 35. Janegitz, B. C.; Crapnell, R. D.; Roberto de Oliveira, P.; Kalinke, C.; Whittingham, M. J.; Garcia-Miranda Ferrari, A.; Banks, C. E.; Novel Additive Manufactured Multielectrode Electrochemical Cell with Honeycomb Inspired Design for the Detection of Methyl Parathion in Honey Samples. *ACS Measurement Science Au* **2023**, *3*, 217. [Crossref]
 36. Siqueira, G. P.; Araújo, D. A. G.; de Faria, L. V.; Ramos, D. L. O.; Matias, T. A.; Richter, E. M.; Paixão, T. R. L. C.; Muñoz, R. A. A.; A novel 3D-printed graphite/polylactic acid sensor for the electrochemical determination of 2,4,6-trinitrotoluene residues in environmental waters. *Chemosphere* **2023**, *340*, 139796. [Crossref] [PubMed]
 37. Rajesh, S.; Kumawat, A. S.; Integrating additive manufacturing approaches in electrochemistry for enhanced systems — a mini review. *Ionic* **2024**, *30*, 677. [Crossref]
 38. Ramos, D. L. O.; de Faria, L. V.; Alves, D. A. C.; Muñoz, R. A. A.; dos Santos, W. T. P.; Richter, E. M.; Electrochemical platform produced by 3D printing for analysis of small volumes using different electrode materials. *Talanta* **2023**, *265*, 124832. [Crossref]
 39. Whittingham, M. J.; Crapnell, R. D.; Rothwell, E. J.; Hurst, N. J.; Banks, C. E.; Additive manufacturing for electrochemical labs: An overview and tutorial note on the production of cells, electrodes and accessories. *Talanta Open* **2021**, *4*, 100051. [Crossref]
 40. Teekayupak, K.; Aumnate, C.; Lomae, A.; Preechakasedkit, P.; Henry, C. S.; Chailapakul, O.; Ruecha, N.; Portable smartphone integrated 3D-Printed electrochemical sensor for nonenzymatic determination of creatinine in human urine. *Talanta* **2023**, *254*, 124131. [Crossref] [PubMed]
 41. Fernandes-Junior, W. S.; Orzari, L. O.; Kalinke, C.; Bonacin, J. A.; Janegitz, B. C.; A miniaturized additive-manufactured carbon black/PLA electrochemical sensor for pharmaceuticals detection. *Talanta* **2024**, *275*, 126154. [Crossref]

42. Hussan K S, J.; Subramaniam, M. P.; Kenz K T, M.; Sreeram, P.; Parvathi, S.; PS, S.; Pullanchiyodan, A.; Mulhivill, D. M.; Raghavan, P.; Fabrication and challenges of 3D printed sensors for biomedical applications-Comprehensive review. *Results in Engineering* **2024**, *21*, 101867. [[Crossref](#)]
43. Cardoso, R. M.; Mendonça, D. M. H.; Silva, W. P.; Silva, M. N. T.; Nossol, E.; da Silva, R. A. B.; Richter, E. M.; Muñoz, R. A. A.; 3D printing for electroanalysis: From multiuse electrochemical cells to sensors. *Analytica Chimica Acta* **2018**, *1033*, 49. [[Crossref](#)]
44. Cardoso, R. M.; Castro, S. V. F.; Stefano, J. S.; Muñoz, R. A. A.; Drawing Electrochemical Sensors Using a 3D Printing Pen. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2020**, *31*, 1764. [[Crossref](#)]
45. Cardoso, R. M.; Rocha, D. P.; Rocha, R. G.; Stefano, J. S.; Silva, R. A. B.; Richter, E. M.; Muñoz, R. A. A.; 3D-printing pen versus desktop 3D-printers: Fabrication of carbon black/polylactic acid electrodes for single-drop detection of 2,4,6-trinitrotoluene. *Analytica Chimica Acta* **2020**, *1132*, 10. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
46. de Oliveira, F. M.; de Melo, E. I.; da Silva, R. A. B.; 3D Pen: A low-cost and portable tool for manufacture of 3D-printed sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2020**, *321*, 128528. [[Crossref](#)]
47. Rocha, R. G.; Ramos, D. L. O.; de Faria, L. V.; Germscheidt, R. L.; dos Santos, D. P.; Bonacin, J. A.; Munoz, R. A. A.; Richter, E. M.; Printing parameters affect the electrochemical performance of 3D-printed carbon electrodes obtained by fused deposition modeling. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2022**, *925*, 116910. [[Crossref](#)]
48. Shergill, R. S.; Miller, C. L.; Patel, B. A.; Influence of instrument parameters on the electrochemical activity of 3D printed carbon thermoplastic electrodes. *Scientific Reports* **2023**, *13*. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
49. Hamzah, H. H. B.; Keattch, O.; Covill, D.; Patel, B. A.; The effects of printing orientation on the electrochemical behaviour of 3D printed acrylonitrile butadiene styrene (ABS)/carbon black electrodes. *Scientific Reports* **2018**, *8*. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
50. Zhang, J.; Yang, B.; Fu, F.; You, F.; Dong, X.; Dai, M.; Resistivity and its anisotropy characterization of 3D-printed acrylonitrile butadiene styrene copolymer (ABS)/carbon black (CB) composites. *Applied Sciences* **2017**, *7*, 20. [[Crossref](#)]
51. Abdalla, A.; Hamzah, H. H.; Keattch, O.; Covill, D.; Patel, B. A.; Augmentation of conductive pathways in carbon black/PLA 3D-printed electrodes achieved through varying printing parameters. *Electrochimica Acta* **2020**, *354*, 136618. [[Crossref](#)]
52. Cardoso, R. M.; Castro, S. V. F.; Silva, M. N. T.; Lima, A. P.; Santana, M. H. P.; Nossol, E.; Silva, R. A. B.; Richter, E. M.; Paixão, T. R. L. C.; Muñoz, R. A. A.; 3D-printed flexible device combining sampling and detection of explosives. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, *292*, 308. [[Crossref](#)]
53. Gullo, L.; Mazzaracchio, V.; Colozza, N.; Duranti, L.; Fiore, L.; Arduini, F.; Carbon black as a cost-effective nanomodifier for (electro)chemical-free pre-treatment thermoplastic polyurethane-based 3D printed electrodes. *Electrochimica Acta* **2024**, *482*, 143982. [[Crossref](#)]
54. Crapnell, R. D.; Bernalte, E.; Sigley, E.; Banks, C. E.; Recycled PETg embedded with graphene, multi-walled carbon nanotubes and carbon black for high-performance conductive additive manufacturing feedstock. *RSC Advances* **2024**, *14*, 8108. [[Crossref](#)]
55. Cuiffo, M. A.; Snyder, J.; Elliott, A. M.; Romero, N.; Kannan, S.; Halada, G. P.; Impact of the fused deposition (FDM) printing process on polylactic acid (PLA) chemistry and structure. *Applied Sciences (Switzerland)* **2017**, *7*, 579. [[Crossref](#)]
56. Olivera, S.; Muralidhara, H. B.; Venkatesh, K.; Gopalakrishna, K.; Vivek, C. S.; Plating on acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) plastic: a review. *Journal of Materials Science* **2016**, *51*, 3657. [[Crossref](#)]
57. Satterthwaite, K. Em Brydson's *Plastics Materials*; Gilbert, M., ed.; Butterworth-Heinemann: 2017, cap. 12. [[Link](#)]
58. Milenius, D. L.; River, R.; ABS Extrusion Compositions. *United States Patent* **1979**, *US4150009A*. [[Link](#)]
59. Rodríguez-Panes, A.; Claver, J.; Camacho, A. M.; The influence of manufacturing parameters on the mechanical behaviour of PLA and ABS pieces manufactured by FDM: A comparative analysis. *Materials* **2018**, *11*, 1333. [[Crossref](#)]
60. de Faria, L. V.; Villafuerte, L. M.; do Nascimento, S. F. L.; de Sá, I. C.; Peixoto, D. A.; Ribeiro, R. S. de A.; Nossol, E.; Lima, T. de M.; Semaan, F. S.; Pacheco, W. F.; Dornellas, R. M.; 3D-printed electrodes using graphite/carbon nitride/polylactic acid composite material: A greener platform for detection of amaranth dye in food samples. *Food Chemistry* **2024**, *442*, 138497. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
61. Cardoso, R. M.; Silva, P. R. L.; Lima, A. P.; Rocha, D. P.; Oliveira, T. C.; do Prado, T. M.; Fava, E. L.; Fatibello-Filho, O.; Richter, E. M.; Muñoz, R. A. A.; 3D-Printed graphene/polylactic acid electrode for bioanalysis: Biosensing of glucose and simultaneous determination of uric acid and nitrite in biological fluids. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2020**, *307*, 127621. [[Crossref](#)]
62. Richter, E. M.; Rocha, D. P.; Cardoso, R. M.; Keefe, E. M.; Foster, C. W.; Munoz, R. A. A.; Banks, C. E.; Complete Additively Manufactured (3D-Printed) Electrochemical Sensing Platform. *Analytical Chemistry* **2019**, *91*, 12844. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
63. Negahdary, M.; do Lago, C. L.; Gutz, I. G. R.; Buoro, R. M.; Durazzo, M.; Angnes, L.; Developing a nanomaterial-based 3D-printed platform: Application as a cancer aptasensor via detection of heat shock protein 90 (HSP90). *Sensors and Actuators B: Chemical* **2024**, *409*, 135592. [[Crossref](#)]
64. Di-Oliveira, M.; Araújo, D. A. G.; Ramos, D. L. O.; Faria, L. V. de; Rocha, R. G.; Sousa, R. M. F.; Richter, E. M.; Paixão, T. R. L. C.; Munoz, R. A. A.; Sequential cyclic-square-wave voltammetric determination of sulfanilamide and ciprofloxacin in environment water samples using a 3D-printed electrochemical device. *Electrochimica Acta* **2024**, *481*, 143945. [[Crossref](#)]
65. Kwok, S. W.; Goh, K. H. H.; Tan, Z. D.; Tan, S. T. M.; Tjiu, W. W.; Soh, J. Y.; Ng, Z. J. G.; Chan, Y. Z.; Hui, H. K.; Goh, K. E. J.; Electrically conductive filament for 3D-printed circuits and sensors. *Applied Materials Today* **2017**, *9*, 167. [[Crossref](#)]

66. Dul, S.; Fambri, L.; Pegoretti, A.; Fused deposition modelling with ABS-graphene nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2016**, *85*, 181. [[Crossref](#)]
67. Rocha, R. G.; Cardoso, R. M.; Zambiasi, P. J.; Castro, S. V. F.; Ferraz, T. V. B.; Aparecido, G. de O.; Bonacin, J. A.; Munoz, R. A. A.; Richter, E. M.; Production of 3D-printed disposable electrochemical sensors for glucose detection using a conductive filament modified with nickel microparticles. *Analytica Chimica Acta* **2020**, *1132*, 1. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
68. Stefano, J. S.; Guterres e Silva, L. R.; Rocha, R. G.; Brazaca, L. C.; Richter, E. M.; Abarza Muñoz, R. A.; Janegitz, B. C.; New conductive filament ready-to-use for 3D-printing electrochemical (bio)sensors: Towards the detection of SARS-CoV-2. *Analytica Chimica Acta* **2022**, *1191*, 339372. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
69. Lopes, C. E. C.; de Faria, L. V.; Araújo, D. A. G.; Richter, E. M.; Paixão, T. R. L. C.; Dantas, L. M. F.; Muñoz, R. A. A.; da Silva, I. S.; Lab-made 3D-printed electrochemical sensors for tetracycline determination. *Talanta* **2023**, *259*, 124536. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
70. Lisboa, T. P.; de Faria, L. V.; de Oliveira, W. B. V.; Oliveira, R. S.; Matos, M. A. C.; Dornellas, R. M.; Matos, R. C.; Cost-effective protocol to produce 3D-printed electrochemical devices using a 3D pen and lab-made filaments to ciprofloxacin sensing. *Microchimica Acta* **2023**, *190*, 1. [[Crossref](#)]
71. Rocha, D. P.; Rocha, R. G.; Castro, S. V. F.; Trindade, M. A. G.; Munoz, R. A. A.; Richter, E. M.; Angnes, L.; Posttreatment of 3D-printed surfaces for electrochemical applications: A critical review on proposed protocols. *Electrochemical Science Advances* **2022**, *2*, 1. [[Crossref](#)]
72. Wang, L.; Gao, W.; Ng, S.; Pumera, M.; Chiral Protein-Covalent Organic Framework 3D-Printed Structures as Chiral Biosensors. *Analytical Chemistry* **2021**, *93*, 5277. [[Crossref](#)]
73. João, A. F.; Rocha, R. G.; Matias, T. A.; Richter, E. M.; Petrucci, J. F. S.; Muñoz, R. A. A.; 3D-printing in forensic electrochemistry: Atropine determination in beverages using an additively manufactured graphene-poly(lactic acid) electrode. *Microchemical Journal* **2021**, *167*, 106324. [[Crossref](#)]
74. Manzanera-Palenzuela, C. L.; Hermanova, S.; Sofer, Z.; Pumera, M.; Proteinase-sculptured 3D-printed graphene/poly(lactic acid) electrodes as potential biosensing platforms: Towards enzymatic modeling of 3D-printed structures. *Nanoscale* **2019**, *11*, 12124. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
75. Kalinke, C.; de Oliveira, P. R.; Neumsteir, N. V.; Henriques, B. F.; de Oliveira Aparecido, G.; Loureiro, H. C.; Janegitz, B. C.; Bonacin, J. A.; Influence of filament aging and conductive additive in 3D printed sensors. *Analytica Chimica Acta* **2022**, *1191*, 339228. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
76. Rocha, D. P.; Squissato, A. L.; da Silva, S. M.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A.; Improved electrochemical detection of metals in biological samples using 3D-printed electrode: Chemical/electrochemical treatment exposes carbon-black conductive sites. *Electrochimica Acta* **2020**, *335*, 135688. [[Crossref](#)]
77. Ferreira, P. A.; de Oliveira, F. M.; de Melo, E. I.; de Carvalho, A. E.; Lucca, B. G.; Ferreira, V. S.; da Silva, R. A. B.; Multi sensor compatible 3D-printed electrochemical cell for voltammetric drug screening. *Analytica Chimica Acta* **2021**, *1169*, 338568. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
78. Kalinke, C.; Neumsteir, N. V.; Aparecido, G. D. O.; Ferraz, T. V. D. B.; Santos, P. L. Dos; Janegitz, B. C.; Bonacin, J. A.; Comparison of activation processes for 3D printed PLA-graphene electrodes: Electrochemical properties and application for sensing of dopamine. *Analyst* **2020**, *145*, 1207. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
79. R. G. Silva, L.; Stefano, J. S.; de Oliveira, D. H.; Carvalho, M. S.; A. A. Muñoz, R.; Handa, C. L.; Rocha, D. P.; Electrochemical detection of gallic acid in complex matrices samples employing a completely 3D printed device. *Microchemical Journal* **2024**, *199*, 110210. [[Crossref](#)]
80. Koterwa, A.; Kaczmarzyk, I.; Mania, S.; Cieslik, M.; Tylingo, R.; Ossowski, T.; Bogdanowicz, R.; Niedziałkowski, P.; Ryl, J.; The role of electrolysis and enzymatic hydrolysis treatment in the enhancement of the electrochemical properties of 3D-printed carbon black/poly(lactic acid) structures. *Applied Surface Science* **2022**, *574*, 151587. [[Crossref](#)]
81. Novotný, F.; Urbanová, V.; Plutnar, J.; Pumera, M.; Preserving Fine Structure Details and Dramatically Enhancing Electron Transfer Rates in Graphene 3D-Printed Electrodes via Thermal Annealing: Toward Nitroaromatic Explosives Sensing. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2019**, *11*, 35371. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
82. Kalinke, C.; Neumsteir, N. V.; de Oliveira, P. R.; Janegitz, B. C.; Bonacin, J. A.; Sensing of L-methionine in biological samples through fully 3D-printed electrodes. *Analytica Chimica Acta* **2021**, *1142*, 135. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
83. Gusmão, R.; Browne, M. P.; Sofer, Z.; Pumera, M.; The capacitance and electron transfer of 3D-printed graphene electrodes are dramatically influenced by the type of solvent used for pre-treatment. *Electrochemistry Communications* **2019**, *102*, 83. [[Crossref](#)]
84. Redondo, E.; Muñoz, J.; Pumera, M.; Green activation using reducing agents of carbon-based 3D printed electrodes: Turning good electrodes to great. *Carbon* **2021**, *175*, 413. [[Crossref](#)]
85. Lee, S. H.; Kim, I. Y.; Song, W. S.; Biodegradation of poly(lactic acid) (PLA) fibers using different enzymes. *Macromolecular Research* **2014**, *22*, 657. [[Crossref](#)]
86. Tokiwa, Y.; Calabia, B. P.; Biodegradability and biodegradation of poly(lactide). *Applied Microbiology and Biotechnology* **2006**, *72*, 244. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
87. Browne, M. P.; Novotný, F.; Sofer, Z.; Pumera, M.; 3D Printed Graphene Electrodes' Electrochemical Activation. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2018**, *10*, 40294. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
88. dos Santos, P. L.; Katic, V.; Loureiro, H. C.; dos Santos, M. F.; dos Santos, D. P.; Formiga, A. L. B.; Bonacin, J. A.; Enhanced performance of 3D printed graphene electrodes after electrochemical pre-treatment: Role of exposed graphene sheets. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, *281*, 837. [[Crossref](#)]
89. Rocha, D. P.; Ataíde, V. N.; de Siervo, A.; Gonçalves, J. M.; Muñoz, R. A. A.; Paixão, T. R. L. C.; Angnes, L.; Reagentless and sub-minute laser-scribing treatment to produce enhanced disposable electrochemical sensors via additive manufacture. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *425*, 130594. [[Crossref](#)]
90. Glowacki, M. J.; Cieslik, M.; Sawczak, M.; Koterwa, A.; Kaczmarzyk, I.; Jendrzewski, R.; Szykiewicz, L.; Ossowski,

- T.; Bogdanowicz, R.; Niedzialkowski, P.; Ryl, J.; Helium-assisted, solvent-free electro-activation of 3D printed conductive carbon-poly lactide electrodes by pulsed laser ablation. *Applied Surface Science* **2021**, *556*, 149788. [[Crossref](#)]
91. Cieslik, M.; Sawczak, M.; Jendrzewski, R.; Celej, J.; Nogala, W.; Ryl, J.; Locally sculptured modification of the electrochemical response of conductive poly(lactic acid) 3D prints by femtosecond laser processing. *Electrochimica Acta* **2022**, *416*, 140288. [[Crossref](#)]
 92. Veloso, W. B.; Ataide, V. N.; Rocha, D. P.; Nogueira, H. P.; de Siervo, A.; Angnes, L.; Muñoz, R. A. A.; Paixão, T. R. L. C.; 3D-printed sensor decorated with nanomaterials by CO₂ laser ablation and electrochemical treatment for non-enzymatic tyrosine detection. *Microchimica Acta* **2023**, *190*, 1. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 93. Silva-Neto, H. A.; Santhiago, M.; Duarte, L. C.; Coltro, W. K. T.; Fully 3D printing of carbon black-thermoplastic hybrid materials and fast activation for development of highly stable electrochemical sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2021**, *349*, 130721. [[Crossref](#)]
 94. Pereira, J. F. S.; Rocha, R. G.; Castro, S. V. F.; João, A. F.; Borges, P. H. S.; Rocha, D. P.; de Siervo, A.; Richter, E. M.; Nossol, E.; Gelamo, R. V.; Muñoz, R. A. A.; Reactive oxygen plasma treatment of 3D-printed carbon electrodes towards high-performance electrochemical sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2021**, *347*, 130651. [[Crossref](#)]
 95. Esmail Tehrani, S.; Quang Nguyen, L.; Garelli, G.; Jensen, B. M.; Ruzgas, T.; Emnéus, J.; Sylvest Keller, S.; Hydrogen Peroxide Detection Using Prussian Blue-modified 3D Pyrolytic Carbon Microelectrodes. *Electroanalysis* **2021**, *33*, 2516. [[Crossref](#)]
 96. Fontana-Escartín, A.; Lanzalaco, S.; Zhilev, G.; Armelin, E.; Bertran, O.; Alemán, C.; Oxygen plasma treated thermoplastics as integrated electroresponsive sensors. *Materials Today Communications* **2024**, *38*, 107653. [[Crossref](#)]
 97. Pereira, A. C.; Santos, A. de S.; Kubota, L. T.; Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. *Química Nova* **2002**, *25*, 1012. [[Crossref](#)]
 98. de Fátima Brito Souza, M.; Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. *Química Nova* **1997**, *20*, 191. [[Crossref](#)]
 99. Stefano, J. S.; Kalinke, C.; Rocha, R. G. Da; Rocha, D. P.; Silva, V. A. O. P. Da; Bonacin, J. A.; Angnes, L.; Richter, E. M.; Janegitz, B. C.; Muñoz, R. A. A.; Electrochemical (Bio) Sensors Enabled by Fused Deposition Modeling-Based 3D Printing: A Guide to Selecting Designs, Printing Parameters, and Post-Treatment Protocols. *Analytical Chemistry* **2022**, *94*, 6417. [[Crossref](#)]
 100. Silva, L. R. G.; Stefano, J. S.; Crapnell, R. D.; Banks, C. E.; Janegitz, B. C.; Additive manufacturing of carbon black immunosensors based on covalent immobilization for portable electrochemical detection of SARS-CoV-2 spike S1 protein. *Talanta Open* **2023**, *8*, 100250. [[Crossref](#)]
 101. Hussain, K. K.; Hopkins, R.; Yeoman, M. S.; Patel, B. A.; 3D printed skyscraper electrochemical biosensor for the detection of tumour necrosis factor alpha (TNF) in faeces. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2024**, *410*, 135694. [[Crossref](#)]
 102. Muñoz, J.; Pumera, M.; 3D-Printed COVID-19 immunosensors with electronic readout. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *425*, 131433. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 103. de Matos Morawski, F.; Martins, G.; Ramos, M. K.; Zarbin, A. J. G.; Blanes, L.; Bergamini, M. F.; Marcolino-Junior, L. H.; A versatile 3D printed multi-electrode cell for determination of three COVID-19 biomarkers. *Analytica Chimica Acta* **2023**, *1258*, 341169. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 104. Stefano, J. S.; Silva, L. R. G. e.; Janegitz, B. C.; New carbon black-based conductive filaments for the additive manufacture of improved electrochemical sensors by fused deposition modeling. *Microchimica Acta* **2022**, *189*, 1. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 105. Silva, V. A. O. P.; Fernandes-Junior, W. S.; Rocha, D. P.; Stefano, J. S.; Munoz, R. A. A.; Bonacin, J. A.; Janegitz, B. C.; 3D-printed reduced graphene oxide/poly(lactic acid) electrodes: A new prototyped platform for sensing and biosensing applications. *Biosensors and Bioelectronics* **2020**, *170*, 112684. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 106. Silva, L. R. G.; Stefano, J. S.; Orzari, L. O.; Brazaca, L. C.; Carrilho, E.; Marcolino-Junior, L. H.; Bergamini, M. F.; Munoz, R. A. A.; Janegitz, B. C.; Electrochemical Biosensor for SARS-CoV-2 cDNA Detection Using AuPs-Modified 3D-Printed Graphene Electrodes. *Biosensors* **2022**, *12*, 622. [[Crossref](#)]
 107. Arris, F. A.; Mohan, D.; Sajab, M. S.; Facile Synthesis of 3D Printed Tailored Electrode for 3-Monochloropropane-1,2-Diol (3-MCPD) Sensing. *Micromachines* **2022**, *13*, 383. [[Crossref](#)]
 108. Zhao, B.; Chen, Z.; Han, G. C.; Feng, X. Z.; Kraatz, H. B.; Carbon-based electrochemical sensor: Modified electrodes and as-prepared 3D printed electrodes for simultaneous detection of purines and pyrimidines. *Microchemical Journal* **2024**, *197*, 109894. [[Crossref](#)]
 109. Jyoti; Redondo, E.; Alduhaish, O.; Pumera, M.; 3D-printed nanocarbon sensors for the detection of chlorophenols and nitrophenols: Towards environmental applications of additive manufacturing. *Electrochemistry Communications* **2021**, *125*, 106984. [[Crossref](#)]
 110. Wan, M.; Jimu, A.; Yang, H.; Zhou, J.; Dai, X.; Zheng, Y.; Ou, J.; Yang, Y.; Liu, J.; Wang, L.; MXene quantum dots enhanced 3D-printed electrochemical sensor for the highly sensitive detection of dopamine. *Microchemical Journal* **2023**, *184*, 108180. [[Crossref](#)]
 111. Fabri, J.; Silva, L. R. G.; Stefano, J. S.; Pereira, J. F. S.; Cocco, D. R.; Muñoz, R. A. A.; Rocha, D. P.; In situ electrochemical determination of resorcinol using a fully 3D printed apparatus. *Microchemical Journal* **2023**, *191*, 108810. [[Crossref](#)]
 112. Yang, H.; Dai, X.; Liao, M.; Ou, J.; Yang, Y.; Wan, M.; Zhou, J.; Wang, L.; Spherical covalent organic framework and gold nanoparticles modified 3D-printed nanocarbon electrode for the sensor of acetaminophen. *Microchemical Journal* **2023**, *189*, 108547. [[Crossref](#)]
 113. Pal, A.; Amreen, K.; Dubey, S. K.; Goel, S.; Highly Sensitive and Interference-Free Electrochemical Nitrite Detection in a 3D Printed Miniaturized Device. *IEEE Transactions on Nanobioscience* **2021**, *20*, 175. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 114. Rocha, R. G.; Ribeiro, J. S.; Santana, M. H. P.; Richter, E. M.; Muñoz, R. A. A.; 3D-printing for forensic chemistry:

- Voltammetric determination of cocaine on additively manufactured graphene-polylactic acid electrodes. *Analytical Methods* **2021**, *13*, 1788. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
115. Zafir Mohamad Nasir, M.; Novotný, F.; Alduhaish, O.; Pumera, M.; 3D-printed electrodes for the detection of mycotoxins in food. *Electrochemistry Communications* **2020**, *115*, 106735. [[Crossref](#)]
116. Rocha, R. G.; Stefano, J. S.; Cardoso, R. M.; Zambiasi, P. J.; Bonacin, J. A.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A.; Electrochemical synthesis of Prussian blue from iron impurities in 3D-printed graphene electrodes: Amperometric sensing platform for hydrogen peroxide. *Talanta* **2020**, *219*, 121289. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
117. João, A. F.; Squissato, A. L.; Richter, E. M.; Muñoz, R. A. A.; Additive-manufactured sensors for biofuel analysis: copper determination in bioethanol using a 3D-printed carbon black/polylactic electrode. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2020**, *412*, 2755. [[Crossref](#)]
118. Glasco, D. L.; Elhassan, M. M.; McLeod, W. T.; Bell, J. G.; Nonenzymatic Detection of Glucose Using 3D Printed Carbon Electrodes in Human Saliva. *ECS Sensors Plus* **2024**, *3*, 020602. [[Crossref](#)]
119. Zhong, L.; Liao, M.; Ou, J.; Yang, Y.; Wen, J.; Jiang, Y.; Yang, H.; Dai, X.; Wang, L.; Gold particles modified 3D printed carbon black nanonetwork electrode for improving the detection sensitivity of dopamine. *Microchemical Journal* **2024**, *201*, 110630. [[Crossref](#)]
120. Glasco, D. L.; Sheelam, A.; Ho, N. H. B.; Bell, J. G.; Smartphone-based detection of levodopa in human sweat using 3D printed sensors. *Analytica Chimica Acta* **2023**, *1273*, 341546. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
121. McDonagh, P.; McCole, M.; Skillen, N.; Robertson, P. K. J.; McCrudden, D.; 3D printed carbon black-poly(lactic acid)/copper (CB-PLA/Cu) sensor for improved sustainability in monitoring photocatalytic hydrogen peroxide evolution. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2023**, *11*, 111123. [[Crossref](#)]
122. Mertiri, M.; Hrbac, J.; Prodromidis, M.; Economou, A.; Kokkinos, C.; Digital fabrication of 3D printed bismuth sparked sensors for electrochemical sensing. *Applied Materials Today* **2024**, *39*, 102289. [[Crossref](#)]