

Aspectos Ambientais, Toxicológicos e Tecnológicos quanto à Utilidade Contemporânea do Cromo

Environmental, Toxicological, and Technological Aspects Regarding the Contemporary Usefulness of Chromium

Larissa Mayara da Silva Gomes,^a Arthur Luís Silva de Araújo,^a André Fernando Lavorante,^a Wagner Eduardo da Silva,^a Mônica Freire Belian*^a

^aUniversidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Química, Av. Dom Manoel de Medeiros S/N, CEP 52171-900, Recife-PE, Brasil

*E-mail: mfbelian@gmail.com
monica.freirebelian@ufrpe.br

Submissão: 12 de Março de 2024

Aceite: 13 de Outubro de 2024

Publicado online: 17 de Outubro de 2024

Chromium is an abundant element in nature, present in the constitution of ores in the trivalent or hexavalent states (Cr^{3+} and Cr^{6+}), whose applications can be demonstrated in several areas of (science – innovation – technology) interface. When in the trivalent state and trace concentration, chromium acts as an essential micronutrient for regulating cholesterol levels and carbohydrate metabolism, improving amino acid uptake, and increasing protein synthesis. In the hexavalent form, chromium presents high toxicity and can be categorized as a carcinogenic and mutagenic agent. Despite this, Cr^{6+} has a high economic value, associated with its broad applicability in major industrial sectors such as metallurgy, coatings, paints, and glass. These industries generate potentially toxic waste subjected to numerous treatment methods with specific characteristics for effluent classification. Analytical methods for determining chromium ions have been developed to meet these demands, and advantages and limitations are presented for monitoring this anthropogenic pollutant in environmental matrices. This article will present general information about chromium, such as its occurrence and properties, ecotoxicity and toxicity, industrial applications, and methodologies for chromium analysis.

Keywords: Chromium; $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$; toxicity and ecotoxicity; industrial activity; analytical methods.

1. Introdução

Os elementos essenciais e simultaneamente microcontaminantes são conhecidos como metais potencialmente tóxicos, pois embora estes elementos sejam essenciais aos seres vivos, o limiar entre essencialidade e toxicidade é muito tênue, causando muitas vezes intoxicações que afetam o sistema nervoso central, gastrointestinal e diversos outros sistemas do corpo humano. Todas as formas de vida na Terra, desde microrganismos ao ser humano, podem potencialmente ser afetados pela presença desses elementos na natureza. A sua disponibilidade (presença) e variação da abundância natural podem ser influenciadas por fatores antropogênicos, isto em decorrência da ampla utilização desses elementos em processos industriais, o que muitas vezes promove a geração de resíduos de alta periculosidade para os organismos vivos.¹⁻³ Dentre esses metais considerados essenciais e simultaneamente microcontaminantes destacam-se o cádmio, o chumbo, o tungstênio, o mercúrio e o cromo; sendo esse último, presente no meio ambiente, principalmente, nos estados de oxidação Cr^{3+} e Cr^{6+} .

O cromo pode ser obtido através do minério cromita (FeCr_2O_4), o qual reage com ácidos clorídrico e sulfúrico, gerando compostos divalentes, trivalentes e hexavalentes. Entre as inúmeras atividades industriais ligadas a extração e utilização do cromo, destacam-se a galvanoplastia, soldagens, produção de ligas ferro-cromo, curtume, produção de cromatos, dicromatos, suplementos, pigmentos e vernizes.⁴⁻¹² A indústria metalúrgica consome cerca de 85% de todo o cromo produzido, nas formas de óxido duplo de ferro e cromo (FeCr_2O_4) ou de óxido de cromo (Cr_2O_3). Devido à capacidade do cromo de formar ligas com o ferro, essa liga (cromo-ferro) é a principal matéria-prima na confecção de aço inoxidável (cuja constituição possui 18% de cromo). No aço inoxidável e em outras ligas, o cromo tem a função de aumentar a resistência à corrosão, além de exercer funções de temperabilidade, dureza e tenacidade em materiais.¹³⁻¹⁵

Na forma trivalente, mais estável, o cromo pode ser considerado como elemento essencial, estando presente em processos biológicos importantes como no metabolismo dos lipídios e de carboidratos.¹⁶⁻¹⁹ Os processos de absorção do íon Cr^{3+} ocorrem via cutânea, dependendo da natureza da espécie em contato, concentração e tempo de exposição. O Cr^{3+} após a absorção é difundido para a junção dermoepidérmica e para o estrato superior da mesoderme, permanecendo retido até que seja excretado via urinária após as primeiras horas de exposição.

O íon Cr^{6+} é considerado potencialmente tóxico já em níveis de traço, e neste estado de oxidação apresenta potencial mutagenicidade e carcinogenicidade.²⁰⁻²³ A ocorrência dessas espécies no meio ambiente tem ligação direta com as atividades industriais, o que tem gerado profundos impactos ambientais, principalmente em solos e águas.²⁴

Com a finalidade de estabelecer a devida segurança relacionada à presença do cromo no solo e na água, órgãos públicos como a Organização Mundial de Saúde (OMS) se responsabilizam em adotar medidas consultivas e deliberativas para controle e vigilância dessas matrizes, por meio do estabelecimento de Valores Orientadores de Qualidade (VOQs).^{25,26} Diante disso, se faz necessário o desenvolvimento de procedimentos para a determinação de cromo, para que assim, seja verificada a confiabilidade dos teores mensurados desse elemento em suas matrizes de ocorrência.

Diante do exposto e considerando a relevância do tema abordado, este artigo de revisão relata uma visão abrangente acerca da utilidade contemporânea do cromo, desde as propriedades químicas e físicas desse elemento e sua relevância biológica, até as principais aplicações tecnológicas e industriais, as quais justificam a exploração, purificação e uso desse metal. Adjunto a isso, somam-se os protocolos e medidas mitigadoras, que melhor possam se ajustar às práticas antropogênicas, tomadas agora as decisões sob “o crivo” da sustentabilidade e do “*design* biofílico”. Esses aspectos serão detalhados nos tópicos relacionados à ocorrência natural, aplicações industriais e atividades biológicas, até um breve relato sobre a importância e necessidade de quantificação dos íons cromo em diferentes matrizes.

2. Cromo: Ocorrência Natural e Propriedades

O cromo se apresenta como um dos metais mais abundantes da crosta terrestre, assumindo a 13^o posição, com representatividade em cerca de $(83 \times 10^{-4} \text{ m/m})\%$ da crosta terrestre, como demonstra a Figura 1.²⁷ As fontes originárias (antropogênicas ou geogênicas) determinam a especiação desse elemento no ambiente.

A forma trivalente é conhecida como a espécie de ocorrência natural, podendo ser encontrada em plantas, animais, solos, rochas e ambientes aquáticos.^{28,29} Espécies de cromo podem ainda ser amplamente encontradas em áreas erosivas, regiões de erupções vulcânicas e em diversos tipos de rochas, como ultramáficas (2400 mg kg^{-1}), serpentinitas (2400 mg kg^{-1}) e basálticas (200 mg kg^{-1}).³⁰ As maiores reservas de cromo se encontram nos países da Índia, África do Sul e Cazaquistão, sendo os dois últimos países responsáveis por 95% dos recursos mundiais relacionados a exploração de cromo.³¹

O nome “cromo” deriva do grego “*chroma*” que significa cor, e esta denominação se deu devido à

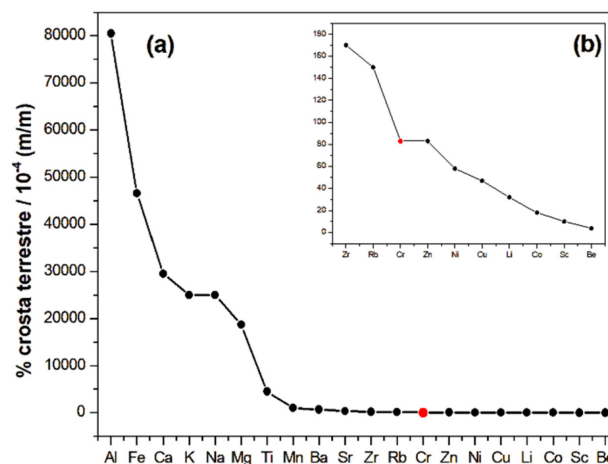
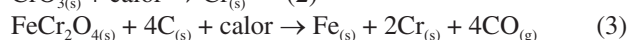
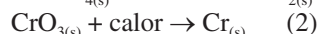
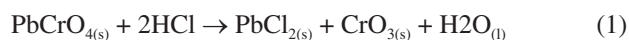


Figura 1. (a) Representação gráfica dos metais em maior abundância na crosta terrestre e (b) ampliação da região que contempla o cromo

capacidade do cromo de se combinar e formar espécies com colorações diferentes.³² O cromo é um elemento químico localizado no grupo 6, pertencente ao 4^o período da tabela periódica e classificado como um metal de transição.³⁰ Em sua forma metálica o cromo apresenta estrutura cristalina tipicamente cúbica, com aspecto físico brilhante e propriedades conhecidas como baixa tenacidade (quebradiço) e resistente à corrosão. Alguns minerais como cromita (FeCr_2O_4) e crocoíta (PbCrO_4) são utilizados como fonte para obtenção de cromo na sua forma metálica. Em 1797, Louis-Nicholas Vauquelin realizou o tratamento do PbCrO_4 para obtenção do $\text{Cr}_{(s)}$. O procedimento consistiu no ataque ácido ao mineral com ácido clorídrico diluído, resultando na formação do óxido de cromo hexavalente (CrO_3) como resíduo. Posteriormente, este óxido foi submetido a uma reação de redução para a formação do metal, mediante aquecimento em forno de carvão (Equação 1 e 2).^{32,33} Outras formas de obtenção do cromo elementar são através do processo de redução da cromita com carbono em forno de arco elétrico (Equação 3), ou pela redução do óxido de cromo trivalente (Cr_2O_3) ao reagir com alumínio no processo térmico (Equação 4).³⁴



Suas formas majoritárias de ocorrência, os íons Cr^{3+} e Cr^{6+} , possuem pontos intrínsecos. O Cr^{3+} quando em soluções aquosas tende a formar aquacomplexos com coloração verde ou azul, quando ligados a quatro ou cinco moléculas de água. Os complexos de Cr^{3+} em sua maioria são bastante estáveis, como por exemplo, os que possuem os ligantes SO_4^{2-} , NH_3 , aminas, piridina e Na_2EDTA (Figura 2).³⁵

O íon Cr^{6+} não existe na sua forma livre, sendo encontrado apenas na forma de oxianions em soluções aquosas, como o cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$),

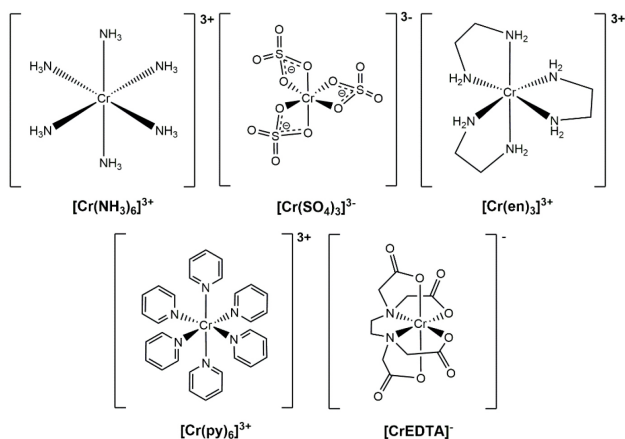
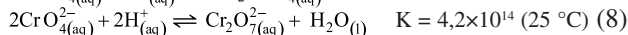
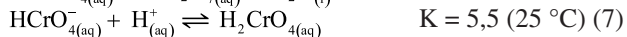
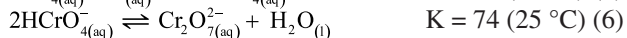


Figura 2. Representação estrutural de complexos estáveis de cromo trivalente

monohidrogenocromato (HCrO_4^-) e ácido crômico (H_2CrO_4). Os equilíbrios de todas as espécies de Cr^{6+} estão associados e variam de acordo com a concentração total da espécie metálica, proporções reativas e condições de pH (Equações 5-8).³⁶



A remoção de íons cromo em solos e águas é considerado uma tarefa complexa devido à grande diversidade de espécies cromo-derivadas, sendo sua especiação dependente da acidez do sistema. Em processos baseados em adsorção por exemplo, diversas condições contribuem para a otimização do tratamento. Dentre essas condições podem ser citadas a temperatura, a concentração inicial da solução e o pH do meio. Em pH menor que 1 é possível detectar a presença do H_2CrO_4 , porém na faixa de pH entre 2 e 6 observa-se a formação da espécie HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Em pHs maiores que 8, a espécie de cromo predominante é o CrO_4^{2-} .³⁶ Na Figura 3 é apresentado o diagrama de distribuição relativa das espécies de Cr^{6+} em função da concentração do metal *versus* o pH.³⁷

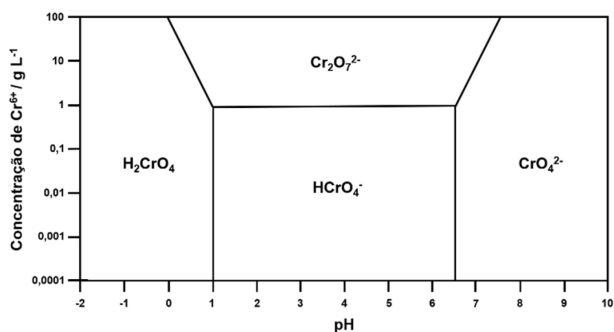


Figura 3. Diagrama de distribuição relativa das espécies de Cr^{6+} em função da concentração *versus* pH

3. Métodos de Determinação de Íons Cromo

Um dos principais métodos de referência para a determinação de cromo são os da *United States Environmental Protection Agency* (EPA). No método 7195 (Figura 4), o íon Cr^{6+} é separado da solução por coprecipitação do PbCrO_4 . Para isso, 50 mL da amostra são acidificados com ácido acético 10% (v/v) gota a gota até atingir $\text{pH } 3,5 \pm 0,3$. Uma alíquota de 10 mL da solução ajustada é transferida para um tubo de centrifugação, onde são adicionados 100 μL de solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 mol L^{-1} para formação do precipitado. Em seguida, é adicionado ácido acético glacial para remoção do Cr^{3+} ocluso, por meio da formação do composto de coordenação $[\text{Cr}(\text{AcO})_3]$.^{38,39}

Após a etapa supracitada, são adicionados 100 μL de solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,2 mol L^{-1} para disponibilização de $\text{PbSO}_{4(\text{aq})}$ para coprecipitação. O sistema resultante é submetido à centrifugação a 2.000 rotações por minuto para separação do sobrenadante contendo Cr^{3+} do precipitado de Cr^{6+} , este último sendo lavado com água do tipo 2. Em seguida, é realizada a ressolubilização e redução do Cr^{6+} pela adição de 0,5 mL de HNO_3 concentrado, 100 μL de H_2O_2 30% (v/v) e 100 μL de uma solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mol L^{-1} usando um agitador Vórtex. Por fim, o cromo total é quantificado como Cr^{3+} por espectroscopia de absorção atômica em forno.^{38,39}

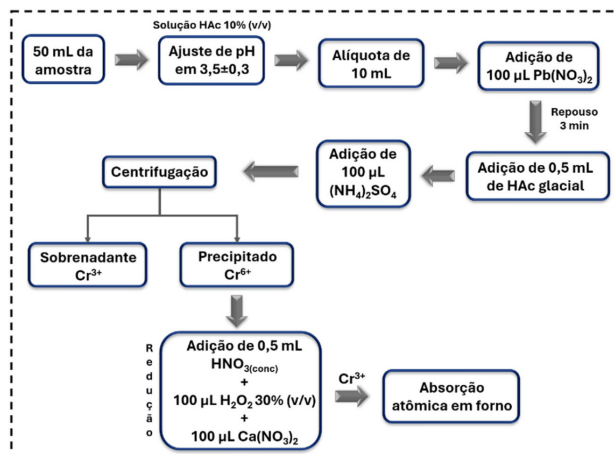


Figura 4. Esquemática das etapas do método EPA 7195

O método 218.6 foi desenvolvido em 1994 para a determinação de íons Cr^{6+} em amostras de águas subterrâneas, potáveis e efluentes industriais, sendo aplicada a cromatografia de troca aniônica, para separação do CrO_4^{2-} dos outros componentes da matriz, e derivatização com 1,5-difenilcarbazida (DFC) pós-coluna. O produto gerado segue para detecção por espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Vis no comprimento de onda aproximado de 540 nm. A preservação da amostra no método foi realizada pelo ajuste do pH (9,0 – 9,5) fazendo o uso do tampão $\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e armazenamento à 4 °C por 24 h para evitar a redução do Cr^{6+} . As condições para

a cromatografia de íons envolveram o uso de uma coluna guarda Dionex NG1 (4×35 mm) e da coluna de separação Dionex IonPac® AS7 (4×250 mm), eluente isocrático 250 mmol L⁻¹ (NH₄)₂SO₄ e 100 mmol L⁻¹ NH₄OH em uma vazão de 0,5 mL min⁻¹. Os íons cromo são identificados qualitativamente pelo tempo de retenção, e as concentrações são calculadas pela técnica de padrão externo utilizando a área de pico integrada. Esse procedimento mostrou-se significativo para obtenção de limites de detecção entre 0,3 à 0,4 µg L⁻¹.⁴⁰

Devido ao avanço dos estudos toxicológicos relacionados ao Cr⁶⁺ e ao estabelecimento de limites regulatórios mais rigorosos (0,02 µg L⁻¹) tornou-se necessário atualizar o método.⁴¹ Desse modo, a EPA incorporou modificações ao método 218.6, criando o 218.7. Nesse novo método, foram ajustados parâmetros como o pH de preservação da amostra para 8,0, utilizando tampão NH₄OH/(NH₄)₂SO₄, o que resultou na conservação da amostra por 14 dias em água potável de fontes subterrâneas e superficiais. As condições para a cromatografia de íons envolveram o uso de uma coluna guarda Dionex NG1 (4×35 mm) e da coluna de separação Dionex IonPac® AS7 (4×250 mm), eluente isocrático 250 mmol L⁻¹ (NH₄)₂SO₄ e 100 mmol L⁻¹ NH₄OH em uma vazão de 1,0 mL min⁻¹. Como resultado, obteve-se maior sensibilidade do método e um limite de detecção de 0,0054 µg L⁻¹.⁴²

Uma diversidade de estudos na literatura tende a realizar a determinação de cromo pelo método de cromo total, onde o íon Cr³⁺ é oxidado a Cr⁶⁺, e com isso, o primeiro é identificado indiretamente. Essa estratégia analítica está atrelada ao fato de que as reações características do Cr⁶⁺ são mais específicas e sensíveis que as do Cr³⁺. O método clássico utilizado para a determinação de cromo baseia-se na reação colorimétrica entre o Cr⁶⁺ com a DFC. A estrutura da DFC pode atuar como reagente complexante de diversos metais, característica atrelada a presença de sítios básicos (nitrogenados e oxigenados) em sua estrutura o que conduz a reação de formação de íons complexos.⁴³

O complexo produto da reação entre o íon Cr⁶⁺ com a DFC possui coloração púrpura com máximo de absorção em 540 nm.⁴⁴⁻⁴⁶ A etapa inicial ocorre por meio de uma reação redox onde o Cr⁶⁺ é reduzido a Cr³⁺, promovendo a oxidação da DFC à difenilcarbazona (DFZ).^{43,47} O referido método é conhecido como seletivo e específico visto que apenas o cromo hexavalente consegue gerar o complexo característico [CrDFZ] em meio ácido. Outra vantagem para a especiação de íons cromo durante as análises é que o Cr³⁺ livre não reage com as DFC/DFZ devido à inércia do cátion.⁴⁸

O método colorimétrico de determinação de cromo com a DFC é amplamente difundido na química analítica devido a parâmetros como simplicidade, rapidez, baixo custo, robustez, elevada sensibilidade e seletividade, e devido a formação de complexo com coloração intensa.^{46,49} No entanto, este método apresenta uma estreita faixa de linearidade (0 a 0,8 mg L⁻¹ Cr⁶⁺). A respeito disso, foi observado que ao analisar soluções de Cr⁶⁺ com

concentrações na faixa de 30 a 500 mg L⁻¹, o método fornece resultados imprecisos e desvios padrão relativos de 20-50%, devido aos altos fatores de diluição.⁴⁴

Diante da problemática, adaptações e a criação de novos métodos têm sido desenvolvidos por pesquisadores da área. No estudo desenvolvido por Sussulini e Arruda (2006), descreve-se o desenvolvimento de um método para determinação de Cr⁶⁺ em água potável por absorção atômica de chama após extração e pré-concentração no ponto de nuvem. Este método envolveu a complexação do cromo hexavalente com a DFC em pH 2,0, seguido de sua extração para 25 µL de fase rica, com auxílio do surfactante Triton X-114 a 0,3% (m/v), do agente complexante DFC a 0,05% (m/v) e de uma solução eletrolítica extratora de NaCl à 10% (m/v). Foi obtido um limite de detecção de 0,4 µg L⁻¹ e uma faixa linear de 5-500 µg L⁻¹.⁵⁰ Na Tabela 1 foram agrupadas informações relevantes sobre alguns trabalhos encontrados na literatura relacionados a métodos para a determinação de cromo em diversas matrizes realizando sua especiação ou analisando o cromo total.

4. Toxicidade e Ecotoxicidade dos Íons Cromo

A toxicidade do cromo está diretamente associada a seu estado de oxidação. O íon Cr³⁺ se mostra como um oligoelemento essencial associado ao funcionamento adequado do metabolismo do colesterol, de proteínas e da glicose no organismo humano em faixas restritas de concentrações.⁷¹ O Cr⁶⁺ possui elevada toxicidade, cerca de 500 vezes mais que o Cr³⁺, ficando atrás apenas do arsênio na “Lista Prioritária de Substâncias Perigosas” estabelecida pela *The Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act* (CERCLA) em 2011.⁷² Tal característica categoriza essa espécie como um potencial contaminante causando danos às espécies e comunidades ecológicas.^{73,74}

A concentração de Cr⁶⁺ no meio ambiente está diretamente atrelada a diferentes atividades antrópicas, destacando-se as emissões industriais.⁷⁵ Os rejeitos industriais quando descartados de maneira inadequada tendem a ocasionar impactos ambientais no solo, nas plantas, em recursos hídricos e por meio da cadeia alimentar trófica, aos animais e seres humanos.^{76,77} Outro fator contribuidor da presença de cromo hexavalente na água está associado à decorrência de procedimentos de oxidação do Cr³⁺, de ocorrência natural, para Cr⁶⁺ por óxidos de Mn³⁺/Mn⁴⁺ encontrados em minérios como a (Na/Ca)_{0,5}(Mn⁴⁺/Mn³⁺)₂O₄·1,5H₂O e desgastes de rochas ultramáficas que possuem concentrações significativas de cromo.²² O cromo trivalente apresenta característica de imobilidade e insolubilidade em corpos d'água. A precipitação de Cr³⁺ é favorecida em meios neutros e básicos, mas tende a solubilizar em sistemas ácidos.³⁰ Em contrapartida, o Cr⁶⁺ possui elevada solubilidade e mobilidade.⁷⁸

A toxicidade associada ao cromo criou a necessidade de seu monitoramento em água. A respeito disso, em 1991

Tabela 1. Métodos de determinação de cromo descritos na literatura.

Amostra	Técnica	Limite de detecção	Referência
Água	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado	0,006 ng L ⁻¹ Cr total	51
Água	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado	7 ng L ⁻¹ Cr ⁶⁺ 12 ng L ⁻¹ Cr ³⁺	52
Água	Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente	21 ng L ⁻¹ Cr ⁶⁺ 18 ng L ⁻¹ Cr ³⁺	53
Água	Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente	0,02 ng mL ⁻¹ Cr ³⁺ 0,03 ng mL ⁻¹ Cr total	54
Água	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite	0,01 µg L ⁻¹ Cr ⁶⁺	55
Água	Espectrofluorimetria	9,1 nmol L ⁻¹ Cr ⁶⁺	56
Água	Espectrometria absorção atômica por chamas	0,4 ng mL ⁻¹	57
Água	Espectrometria de massas com ionização por <i>electrospray</i>	13 nmol dm ⁻³ Cr ⁶⁺ 56 nmol dm ⁻³ Cr ³⁺ /Cr total	58
Água	Espectrofotometria	0,001 mg L ⁻¹ Cr ⁶⁺	59
Água	Absorção atômica por chamas em forno metálico	20 pg Cr ³⁺ / Cr ⁶⁺	60
Água	Espectrofotometria	5 mg L ⁻¹ Cr ³⁺ 50 µg L ⁻¹ Cr ⁶⁺	61
Água potável	Absorção atômica por chama	0,4 µg L ⁻¹ Cr ⁶⁺	50
Água potável	Absorção atômica em forno	2,3 µg L ⁻¹ Cr ⁶⁺	38,39
Arroz	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado	0,06 ng mL ⁻¹	62
Chá	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite	0,95 ± 0,27 µg g ⁻¹ Cr ⁶⁺	63
Chá preto		4,38 ± 4,23 µg g ⁻¹ Cr ⁶⁺	
Chá verde		0,70 ± 0,29 µg g ⁻¹ Cr ⁶⁺	
Cimento	Espectrofotometria	2 mg kg ⁻¹ Cr ⁶⁺	64
Couro	Voltametria de pulso diferencial	1,01 µmol L ⁻¹ Cr ⁶⁺	65
Cúrcuma	Espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier	1,22 µg mL ⁻¹	66
Fármaco	Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite	2,9 µg kg ⁻¹	67
Tecidos	Espectrofluorimetria	0,4 µmol L ⁻¹ Cr ⁶⁺	68
Vinagre	Voltametria de decaopagem adsorviva catalítica	0,002 ng mL ⁻¹	69
Vitaminas	Espectrofluorimetria	5,67 ng L ⁻¹ Cr ³⁺	70

a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos estabeleceu o padrão para cromo em água potável sendo de 0,1 mg L⁻¹ para cromo total.^{79,80} A Organização Mundial de Saúde (OMS) determina o limite máximo de concentração de cromo total na água potável sendo de 0,05 mg L⁻¹.²⁵

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio de suas resoluções, divulga informações sobre a classificação dos corpos hídricos e apresenta os VOQs associados a diversas espécies químicas presentes nessas matrizes.⁸¹⁻⁸³ A Tabela 2 resume as resoluções do CONAMA

Tabela 2. Parâmetros de qualidade relacionados ao nível de cromo em corpos d'água.

Resolução	Classe	Tipo de água	Valor máximo (mg L ⁻¹ Cr)	Valor de investigação (mg L ⁻¹ Cr)
CONAMA n° 357 (2005)	1 e 3	Doce	0,05	
	1	Salina	0,05	
	2	Salina	1,1	
	1	Salobra	0,05	
	2	Salobra	1,1	
	-	Efluente		0,5
CONAMA n° 420 (2009)	-	Subterrânea		0,05
CONAMA n° 430 (2011)		Efluente (Cr ³⁺)		1
		Efluente (Cr ⁶⁺)		0,1

relacionadas à classificação dos corpos hídricos e aos VOQs para cromo em diferentes tipos de corpos d'água.

As águas doces da classe 1 são destinadas para diversos usos, incluindo o abastecimento para consumo humano após tratamento simplificado, a proteção das comunidades aquáticas, a recreação de contato primário, a irrigação de hortaliças consumidas cruas e frutas que se desenvolvem rentes ao solo e são consumidas cruas sem remoção da película, e a proteção das comunidades aquáticas em terras indígenas. Já a classe 3 compreende as águas doces destinadas ao abastecimento para o consumo humano após tratamento convencional ou avançado, à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras, à pesca amadora, recreação de contato secundário e dessedentação de animais.⁸³

A classe 1 das águas salinas engloba águas destinadas a recreação de contato primário, a proteção das comunidades aquáticas, a aquicultura e a atividade pesqueira. Já a classe 2 das águas salinas encontra-se associada à pesca amadora e à recreação de contato secundário.⁸³ A classe 1 das águas salobras está relacionada aquelas que podem ser destinadas à diversos usos, incluindo a recreação de contato primário, a proteção das comunidades aquáticas, a aquicultura, a atividade de pesca, o abastecimento para consumo humano após tratamento convencional ou avançado, a irrigação de hortaliças consumidas cruas e frutas que se desenvolvem rentes ao solo e são consumidas cruas sem remoção da película, além da irrigação de parques, campos de esporte, nos quais o público pode ter contato direto. A classe 2 das águas salobras engloba as águas destinadas à pesca amadora e à recreação de contato secundário.⁸³

No que diz respeito aos solos, parâmetros geoquímicos como a matéria orgânica, especiação e concentração do metal, potencial redox, estrutura da comunidade microbiana, minerais presentes na matriz, rochas e o pH contribuem significativamente para a distribuição de cromo em determinado solo.⁸⁴ O comportamento biogeoquímico do cromo é bastante afetado pelo pH e pelo potencial redox. As reações redox entre as espécies de cromo também são influenciadas diretamente pela composição da matéria orgânica nos solos.⁷⁵ Na rizosfera, região de contato entre as raízes das plantas e o solo, algumas enzimas como a redutase podem ser liberadas pelas raízes das plantas, promovendo a reação de redução do Cr^{6+} para Cr^{3+} , diminuindo assim, potencialmente a toxicidade do resíduo.^{85,86} O cromo tende a formar compostos insolúveis e desse modo controla o transporte de nutrientes do solo. A toxicidade do cromo foi relatada em solução nutritiva no solo em faixas de concentrações entre 5 e 100 mg g^{-1} .⁸⁷ Teores de Cr^{6+} no solo com valor de 1,86 mg L^{-1} apresentam altas toxicidades, no caso do Cr^{3+} , observa-se uma maior tolerância, assumindo teor de 194,67 mg L^{-1} .⁸⁸

A capacidade de adsorção e de velocidade de processos difusionais do cromo no solo é dependente do seu estado de oxidação. O Cr^{3+} se encontra adsorvido no solo, e por consequência adquire comportamento não reativo, podendo ser distribuído a depender da condição geológica do terreno,

na forma de complexos solúveis com capacidade de difusão alta. Assumindo o caráter solúvel, o cromo trivalente confere mobilidade e possibilidade de lixiviação do solo para os lençóis freáticos e águas subterrâneas, causando impacto ambiental. No caso do Cr^{6+} , que é um íon com baixo coeficiente de adsorção no solo, em condições naturais assume alta mobilidade e elevada instabilidade, podendo contaminar rapidamente os lençóis freáticos e o solo.^{24,87} A Figura 5 apresenta um esquema do potencial impacto da matéria orgânica do solo na especiação e concentração de cromo.

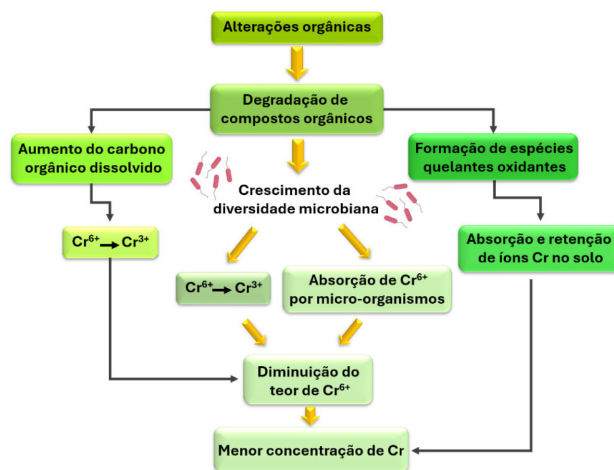


Figura 5. Esquemática do impacto da matéria orgânica do solo na especiação e concentração de cromo

O impacto devido à presença de cromo no solo afeta diretamente as plantas, causando danos a sua morfologia e ao ciclo da fotossíntese, bioacumulação, absorção e translocação.⁸⁸⁻⁹¹ A Figura 6 apresenta um esquema indicando os principais problemas causados nas plantas devido à ação do cromo.

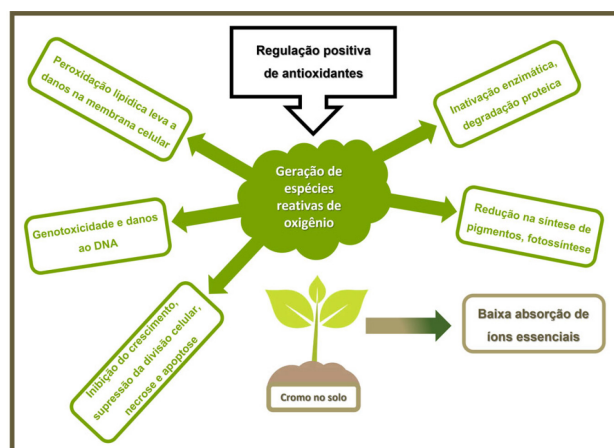


Figura 6. Esquema representativo dos principais problemas causados nas plantas devido à ação do cromo

O cromo pode ser encontrado naturalmente nas plantas em teores $<1 \mu\text{g g}^{-1}$. Estudos mostram que soluções

nutritivas de plantas com teores de cromo de 0,5 a 5,0 mg L⁻¹ apresentam elevado grau de toxicidade.⁸⁷ Esse metal também afeta significativamente os processos metabólicos nas plantas e reduz o crescimento e a produtividade das culturas. O tratamento com cromo apresenta impactos citotóxicos e genotóxicos, além de desequilíbrio hormonal, sendo este último responsável pelo prejuízo nos processos de germinação e desenvolvimento das plantas.^{92,93} Dessa forma, os últimos aspectos negativos elencados, já sinalizam a necessidade de ações investigadoras e mitigadoras capazes de “bloquear” os possíveis prejuízos à produtividade agrícola de um país. Essas ações não só visam combater a queda da produção de *comodities* e alimentos, como também têm um impacto direto na economia. Produtos agrícolas de melhor qualidade, livre de contaminações, atenderão aos diversos mercados (nacionais e internacionais). Além disso, o aumento das safras poderá contribuir para a redução dos preços de certos produtos primários e derivados, direta ou indiretamente, no mercado.⁹⁴

A semelhança iônica entre o Cr³⁺ com alguns micronutrientes, como, por exemplo, o Fe³⁺, promove a competição na absorção desses nutrientes essenciais pelas plantas, desencadeando processos de estresse oxidativo.⁹⁵ Os principais efeitos desse eventos levam ao comprometimento do crescimento radicular e a diminuição de sua capacidade de sua penetração no solo.⁸⁷

A mobilidade do cromo nas plantas depende de sua especiação, de sua quantidade no meio nutriente e da espécie vegetal.³⁰ A toxicidade do cromo pode ser controlada através da conversão de sua espécie hexavalente para a trivalente mediada pela interação no meio intracelular.⁹⁶ As espécies trivalentes se mantem fixa na parede da célula adquirindo imobilidade, não alcançando outras partes das plantas, como os tecidos vegetais.⁸⁷ Elevados níveis de cromo interferem diretamente na fase química do processo de fotossíntese, também conhecida como ciclo de Calvin-Benson, o qual ocorre no estroma, ou seja, na matriz líquida não clorofilada do cloroplasto; afetando as enzimas atuantes no ciclo e o transporte fotossintético de elétrons.^{30,88,97} A toxicidade do cromo à humanos depende da contaminação/contato através da inalação, ingestão ou contato dérmico, como por exemplo: ingestão de alimentos ou água contaminada, moradias instaladas próximas a locais com atividades industriais que fazem o uso do cromo em seus procedimentos ou aquelas próximas a locais de descarte de efluentes ou materiais sólidos e ar contaminado (em zonas rurais os níveis de cromo presentes na atmosfera se encontram em faixas de <10 ng m⁻³ e de 0-30 ng m⁻³ em áreas urbanas).^{32,98,99} Uma elevada e contínua exposição ao cromo, geralmente, acomete trabalhadores que prestam serviços em indústrias com o uso desse metal em seus procedimentos.^{2,99}

Os problemas atrelados a contaminação por cromo podem se manifestar das mais diversas formas. Em um estudo realizado com trabalhadores que são expostos, diariamente, ao cromo, constatou-se consequências diretas no trato respiratório, que incluem asma, tosse, falta de ar,

coriza e necrose do septo nasal.³ As concentrações de cromo presente nas indústrias, responsáveis por tais problemas respiratórios nos trabalhadores, apresentam níveis de cromo 60 vezes maiores que os do ambiente externo.³ No estômago e intestino delgado os principais problemas listados são irritações e úlceras devido a ingestão de Cr⁶⁺, e como problema sanguíneo foi listada a anemia.⁷³ Informações com base em estudos realizados com animais, indicam danos ao sistema reprodutor masculino, especificamente, relacionados à produção de espermatozoides.^{73,99} Também são relatados problemas associados a reações alérgicas, câncer, doenças cardiovasculares, neurológicas e falência de órgãos nos mais diversos seres vivos.²¹ A Figura 7 apresenta um esquema com informações acerca dos problemas de saúde em decorrência do excesso de cromo no organismo humano.

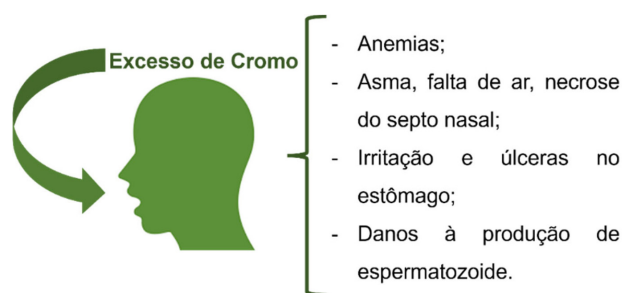


Figura 7. Esquema resumido sobre os principais problemas de saúde relacionados ao excesso de cromo no metabolismo humano

Outro aspecto bioquímico relacionado à ação do cromo consiste na diminuição da concentração tecidual de bioelementos necessários para o desencadeamento de funções metabólicas essenciais, inflamações nos tecidos resultante da alteração dos componentes essenciais das vias anti-/pró-inflamatórias e acentuada geração de espécies reativas de oxigênio (ERO), que em sua grande parte são radicais livres necessários para o desenvolvimento de diversas funções biológicas.^{100,101} Nos processos metabólicos, as ERO são responsáveis por mediar a transferência de elétrons para a ocorrência de diversas reações bioquímicas. A produção contínua das espécies reativas de oxigênio de forma natural ou por disfunção biológica nesse tipo de processo desencadeia o mecanismo de defesa oxidante, no qual espécies antioxidantes (glutathione - GSH, catalase, entre outras) reagem com as ERO, estabilizando-as. O desequilíbrio do mecanismo de defesa antioxidante acarreta estresse oxidativo, e consequentemente a morte celular programada (apoptose).^{72,102,103}

A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) e o 11º Relatório do Programa Nacional de Toxicologia classificam o Cr⁶⁺ como um carcinógeno humano do grupo 1 (substância cujo efeito carcinogênico para o homem foi demonstrado através de estudos epidemiológicos de causa-efeito).²³ Alguns dos tipos de câncer associados à exposição por compostos de cromo são de pulmão, estômago e trato intestinal.^{1,73} Ainda há

registro da ação do cromo como agente mutagênico, no qual o metal é carregado do meio extracelular para o interior da célula.² No caso do Cr^{6+} , o processo de difusão se dá através do mecanismo de transporte de ânion, onde, dentro do citoplasma, o cromato reage com GSH.²² Essa reação gera espécies intermediárias de Cr^{4+} e Cr^{5+} , resultando em sua mobilidade dentro do citoplasma até o DNA nuclear (nDNA), gerando o Cr^{3+} .^{96,103}

5. Atividade Biológica do Cr^{3+} e seu Uso como Suplemento Alimentar

O íon cromo em seus diferentes estados de oxidação se apresenta como um potencial agente tóxico aos humanos, animais e plantas, principalmente na condição hexavalente, devido à grande tendência de promover reações redox danosas no metabolismo dos seres vivos.^{87,104,105} Em contrapartida, o Cr^{3+} em concentração de micronutriente, é responsável por efeitos benéficos ao corpo, como a regulação de nível de lipídeos e glicose do sangue, perda de peso, redução do estresse oxidativo celular, melhor funcionamento do sistema endócrino e estímulo do sistema imunológico.¹⁰⁶

O Cr^{3+} também está envolvido diretamente no metabolismo de proteínas, carboidratos e gordura, o que tem efeito direto na homeostasia da glicose e insulina, ou seja, no conjunto de mecanismos biológicos que mantêm o sangue dentro dos vasos sanguíneos, evitando, assim, processos de coagulação.^{16,17} Outro papel importante é a manutenção da homeostase, que é a capacidade de manter o meio interno em equilíbrio constante de glicose no sangue.^{18,19} A regulação dessas espécies bioativas é realizada através da amplificação na sinalização dos receptores de insulina dentro da célula. Entre as respostas metabólicas causadas pelo cromo, destaca-se também a melhoria na resposta inflamatória do indivíduo, juntamente com o controle da disfunção endotelial, através de mediadores de agregação de plaquetas e tônus vascular.¹⁰⁷

A atividade biológica do Cr^{3+} é discutida no campo da saúde e considerada complexa e não elucidada completamente, devido às diferentes rotas de ação.¹⁹ Esse metal no sistema *in vivo* apresenta ação no combate à hiperglicemia, diabetes *mellitus* tipo 2 (DMT2) e diabetes gestacional.¹⁰⁸ Algumas hipóteses são formuladas para justificar os efeitos positivos vivenciados por pacientes que são submetidos a tratamentos de comorbidades com fármacos à base de cromo. Há evidências que a presença do cromo na forma de traços tem efeito fundamental no fenômeno de estresse do retículo endoplasmático (ERE), cuja maior contribuição é combater desordens metabólicas que levam à resistência periférica à insulina, estresse oxidativo e quadro de inflamação.¹⁹ Algumas pesquisas teorizam que a maior entrada de triptofano no meio celular causada pelo efeito do Cr^{3+} no canal da insulina, potencializa a síntese de serotonina no cérebro, minimizando assim sintomas de compulsão alimentar e/ou depressão relatados.¹⁰⁹ Outra vantagem associada a ingestão de cromo é sua ação hipolipidêmica

que pode ser explicada por suas propriedades antioxidantes, neutralizando espécies reativas de oxigênio (ERO) e nitrogênio (ERN), ocasionando uma melhora no quadro clínico de pessoas acometidas por diabetes.^{110,111} Um último viés propõe que compostos à base de cromo promovem ligações entre peptídeos sensíveis à insulina e o receptor hormonal, acentuando a atividade do receptor de insulina (IRS-1), levando a um aumento no sinal de translocação do transportador de glicose (GLUT-4), e dessa forma, tem-se uma diminuição no nível de açúcares no sangue.¹¹²

Considerando as vantagens nutricionais causadas pela ingestão de Cr^{3+} , suplementos à base desse metal vêm sendo sugeridos para tratamento de recorrentes síndromes metabólicas como obesidade e diabetes.¹¹ A natureza dos componentes suplementares já é bem descrita na literatura, sendo estes majoritariamente formados por complexos de cromo baseados em espécies orgânicas. No entanto, constituições mais simplórias, como sais iônicos de Cr^{3+} na forma de cloretos e fermento enriquecido também são comercializados como suplementação alimentar em alguns países.^{12,72}

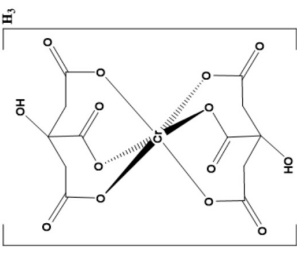
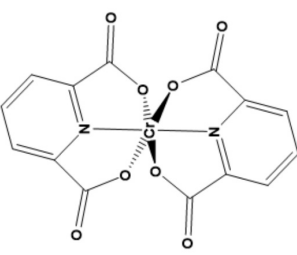
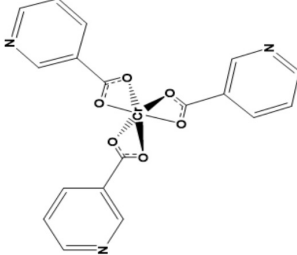
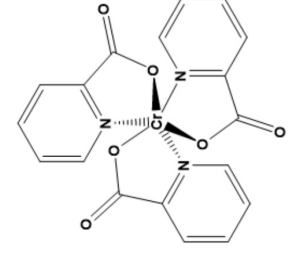
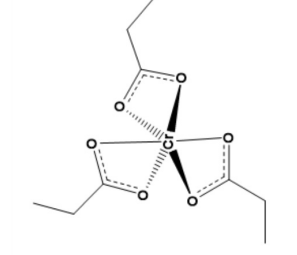
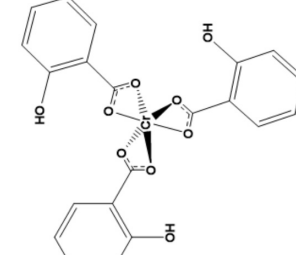
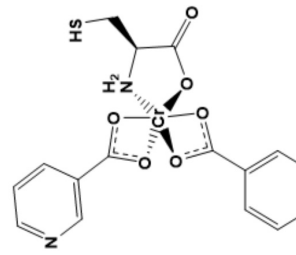
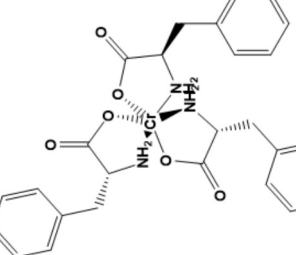
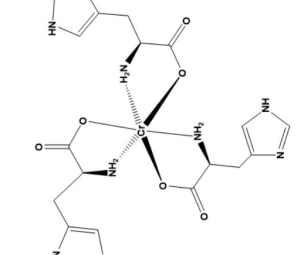
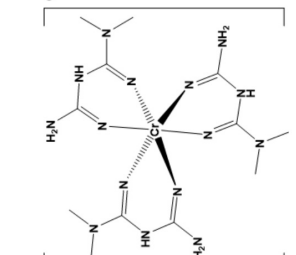
A busca por novas formulações à base de ligantes orgânicos vem ocorrendo por dois principais motivos: (1) a baixa eficácia relatada em suplementos de fontes iônicas; e (2) a necessidade de substituição da metformina (Met) no tratamento de diabetes, tendo em vista seus efeitos colaterais intestinais conhecidos.^{113,114} Diversos pesquisadores cogitam a possibilidade de sinestesia de efeitos bioquímicos como ferramenta para elaboração sintética de novos agentes antihiperlipidêmicos. Sendo assim, a escolha de ligantes que já possuem atividade biológica conhecida, se torna um fator decisivo para formulação de um potencial complexo com cromo trivalente.¹¹⁵ O objetivo por trás dessa estratégia é maximizar as ações contra DMT2, por exemplo, almejando produzir compostos que apresentem menos reações adversas, quando comparados aos padrões já comercializados.¹¹⁶

Ao longo das décadas, diversas estruturas foram formuladas para a produção de novos suplementos com intuito de suprir a deficiência natural, ou acarretada por desordem metabólica de íons Cr^{3+} no corpo. Dentre eles podemos citar arranjos de Cr^{3+} com espécies desprotonadas derivados de: ácido picolínico [$\text{Cr}(\text{Pic})_3$]^{117,118}; ácido nicotínico [$\text{Cr}(\text{Nic})_3$]¹¹¹; ácido salicílico [$\text{Cr}(\text{Sal})_3$]¹¹⁹; ácido dipicolínico [$\text{Cr}(\text{DiPic})_2$]^{115,117}; ácido cítrico [$\text{Cr}(\text{Cit})_2$]^{119,120}; ácido propiônico [$\text{Cr}(\text{Prop})_3$]¹²¹; D-fenilalanina [$\text{Cr}(\text{Fen})_3$]¹¹; dinicocisteína [$\text{Cr}(\text{Nic})_2(\text{Cis})$]¹²²; histidina [$\text{Cr}(\text{His})_3$]¹²³ e metformina [$\text{Cr}(\text{Met})_3(\text{Cl})_3$].^{124,125} As informações relatadas durante o tratamento de síndromes metabólicas com suplementos à base de Cr^{3+} supracitados estão disponíveis no Quadro 1.

6. Aplicações Industriais de Cromo

Grande parte das espécies de cromo, especialmente as hexavalentes, se faz presente no meio ambiente devido

Quadro 1. Estruturas química dos suplementos à base de Cr^{3+} , com os respectivos efeitos benéficos e adversos.

Especie	[Cr(Cit) ₂]	[Cr(DiPic) ₂]	[Cr(Nic) ₃]	[Cr(Pic) ₃]	[Cr(Prop) ₃]
Estrutura proposta					
Efeitos benéficos	Redução memorável no nível de triglicérides	Exibe atividade bacteriostática e catalítica na polimerização de olefinas	Prolonga a vida útil dos pacientes; não reduz o teor de ferro nos animais testados	Tem efeito pronunciado na redução do estresse oxidativo	Elevada taxa de absorção no corpo (40-60%)
Efeitos adversos	Causa um ganho de peso considerado nos animais	Não teve ação antihiperlipemiantes em ratos diabéticos induzidos por estreptozotocina; citotóxico	Quadro de perda muscular e aumento no nível de gordura corporal	Gera radicais hidroxila que podem causar danos ao nDNA	Não tem efeito algum nos níveis de TNF- α ou IL-2; não apresenta resultados melhores mesmo em altas concentrações
Ref.	113,120	117,126,127	11,121	17,106,113	108,128,129
Especie	[Cr(Sal) ₃]	[Cr(Nic) ₂ (Cis)]	[Cr(Fen) ₃]	[Cr(His) ₃]	[Cr(Met) ₃ (Cl) ₃]
Estrutura proposta					
Efeitos benéficos	A presença deste ligante faz com que o complexo aja como agente redutor mitigando a ação de radicais hidroxila	Reduz significativamente o nível da peroxidação lipídica; ação efetiva em proteínas carbomiladas	Aumenta a sensibilidade à insulina, amplificando o processo de fosforilação no meio biológico	Diminuição de colesterol, triglicérides, LDL e HDL; maior nível de absorção dentre todos os complexos de Cr^{3+}	Apresenta atividades bactericida e fungicida moderadas; Baixo índice de mortalidade dos animais testados
Efeitos adversos	Aumenta consideravelmente o nível de LDL dos pacientes	Não constatado pelos pesquisadores envolvidos	Aumenta a acumulação de cromo no fígado e rins	Induz fragmentação do nDNA e sua eficácia pode variar em função do isômero	Não houve redução do peso de animais diabéticos; houve acumulação de Cr nos tecidos
Ref.	11,119	122,130	11	123,124,131	115,121,125

às atividades industriais. Alguns dos setores que fazem o uso desse elemento químico são os de galvanoplastia, preservação de madeira, poupa e papel, produção de celulose, fertilizantes, pigmentos, vidros, cerâmica, filmes e fotografia, curtumes, refratários, revestimentos e balística, material aeroespacial e metalurgia.¹³²⁻¹³⁸

6.1. Setor de revestimento, blindagem e balística

A adição de cromo em sua forma elementar ou oxidada na formulação de ligas, resinas, agentes inibidores e vidros promove melhorias nas propriedades físicas e químicas desses materiais potencializando a ação de blindagem contra atrito, som, clima, corrosão e radiação incidente.¹³⁸⁻¹⁴¹ O cromo e seus derivados são conhecidos devido à estabilidade termodinâmica, resistência térmica e mecânica, e propriedades ópticas.^{139,141} O aço comum é amplamente utilizado em infraestruturas metálicas de grande porte, além de ser um dos pilares da indústria automobilística, devido ao baixo custo de produção.¹⁴² Todavia, esse material é susceptível à corrosão metálica ou descarburização dos constituintes da liga, e por isso revestimentos são requeridos para prolongar a vida útil do material.¹⁴² Revestimentos de superfícies com cromo metálico e seus derivados inibem a deterioração do material exibindo vantagens como diminuição de fragilidade, boa aderência e aparência uniforme. Cabe salientar que a aplicação de espécies a base de cromo hexavalente vem caindo em desuso em função da alta toxicidade conhecida desse tipo de matéria-prima.¹⁴³ O cromo também tem ação protetora sinérgica quando combinado a materiais como polímeros, resinas e semicondutores para a confecção de novos revestimentos.¹⁴⁴

A utilização de cromo-derivados é recorrente na produção de vidros blindados, pois, esses constituintes têm mecanismos próprios de acomodação e reatividade dentro da matriz vítrea conferindo melhorias em suas propriedades tribológicas.¹⁴³ Vidros reforçados dessa natureza são normalmente empregados no armazenamento de resíduos radioativos para conter vazamento de radiação oriunda do decaimento de radioisótopos de plutônio (Pu), tecnécio (Tc) e céσιο (Cs).^{144,145} A estratégia por trás do uso de vidros blindados com cromo para contenção de material radioativo deve-se a dois mecanismos de ação. O primeiro é pelo puro poder de blindagem do material contra danos por irradiação direta, que surge como uma boa alternativa às tradicionais chapas de chumbo e paredes de concreto reforçado.⁹ Dentre as vantagens desse material vítreo destacam-se a menor toxicidade comparado ao chumbo, maior transparência e moldabilidade, em contraste às paredes grossas que bloqueiam a iluminação no ambiente.¹⁰ Os vidros blindados com cromo protegem o aparato da radiação via atenuação, bloqueando ou alterando a rota do feixe incidido.¹⁰ O segundo motivo para a utilização de vidros reforçados com cromo-derivados para armazenamento de resíduos nucleares é em razão da possibilidade de vitrificação do material prejudicial na própria matriz em que está contido. A presença de íons Cr^{3+}

e Cr^{6+} no *container* favorece a formação de uma nova rede cristalina, quando esse sistema é aquecido para a confecção do novo vidro. Desta forma, ocorre o aprisionamento das espécies radioemissoras na matriz hospedeira, envolvendo-as por espessas camadas de material revestido, minimizando os efeitos de emissão de radiação e calor oriundos do decaimento radioativo desses elementos.¹⁴⁵

6.2. Indústrias de tintas, vidros e cerâmicas

O vidro é um material produzido em escala industrial e utilizado como matéria-prima para diversos seguimentos econômicos, servindo como objetos de adorno e decoração, mobília, utensílios domésticos, revestimentos, equipamento médico, regeneração de tecido ósseo e próteses odontológicas.^{31,146-152}

Macroscopicamente, o vidro é um composto rígido, quebradiço e transparente com morfologia amorfa, obtido pela mistura de componentes ricos em silício (geralmente o SiO_2) com espécies inorgânicas da classe de metais alcalinos, alcalinos-terrosos, álcalis e óxidos durante um processo de moagem seguida de fusão em altas temperaturas (1700-2000 °C) para viabilizar a homogeneização do sistema.^{139,153-156} O aspecto incolor e transparente do vidro “cru” limita suas aplicações em ornamentação de ambientes por não oferecer tantos efeitos visuais cativantes. Assim, pesquisadores vêm buscando processos para alterar as características naturais do material e superar estas desvantagens relatadas.^{157,158} O cromo, em todos os seus diversos estados de oxidação, é um valioso componente para produção de vidros, cerâmicas e porcelanas coloridas no setor industrial de produção.^{159,160} A presença de componentes à base de cromo na mistura para geração do vidro pode alterar características físicas, físico-químicas e mecânicas do produto. A adição controlada de fontes de cromo no meio tem influência na transparência; opacidade e brilho; mudanças na viscosidade e ponto de vitrificação do material; variação no coeficiente de expansão; elevação de resistência térmica e diminuição na tenacidade do vitral.^{140,158,159,161,162}

O fenômeno responsável pelas cores dos vidros dopados com sais e óxidos metálicos, especificamente os constituídos de metais de transição, é conhecido como efeito quântico.¹⁶³ Esses ingredientes quando associados à Al_2O_3 (uma das matérias-primas mais usadas em vidros e cerâmicas) desempenham um papel de semicondutor, e quando submetidos a excitação com radiação, torna-se possível a observação de cores no vitral. Há alguns mecanismos envolvidos neste processo como: (1) emissão óptica pela diferença energética de bandas condução e valência; (2) efeito plasmônico causado pela interação da radiação visível e nanoestruturas metálicas e (3) interferência luminosa causada por uma camada passivante de óxido.¹⁶⁴ As características cromáticas de um pigmento dependem da perturbação do campo cristalino em torno de íons cromóforos em função da acomodação do átomo da rede estrutural do sólido. O cromo é um dos elementos mais populares na pigmentação de vidros devido

às suas propriedades ópticas e estrutura eletrônica peculiar. A composição química da matriz hospedeira influencia na estabilização do Cr^{3+} , levando a uma grande variedade de cores.^{6,165}

A escolha de espécies derivadas de cromo para a coloração de vidros e cerâmica advém de outra vantagem, além da vasta diversidade de tonalidade propiciada por este elemento. A incorporação de íons cromo no *mix* de sais e óxidos permite a alteração de cor do material após a sua finalização devido à possibilidade de conversão entre os estados Cr^{2+} até Cr^{6+} , quando submetido a um novo aquecimento e condições adequadas.⁷ Comumente, sais e óxidos puros e mistos de Cr^{3+} e Cr^{6+} são empregados no processo de coloração de vidros incolores, espécies como cromatos e dicromatos de potássio, óxidos de cromo hexa- e trivalentes, além de cloretos ou sulfatos de Cr^{3+} .^{163,165,166} A grande diversidade de cores conferidas por esse tipo de reagente engloba quase todas as tonalidades observadas no espectro visível, ainda sendo relatado pigmentos que conferem cores peculiares como, cinza, marrom e preto quando associado a outros metais (Co, Fe, Ti ou Zn) (Figura 8).^{139,147,159,160,162,167}



Figura 8. Efeito óptico causado pelas diferentes espécies de cromo em pigmentos

A incorporação de compostos a base de cromo em tintas tem efeito óptico semelhante ao já descrito para vidros e cerâmicas.¹⁴⁰ A principal diferença é que o cromo faz parte da constituição química dos vidros, enquanto nas tintas têm-se um sistema em suspensão, o que pode levar a lixiviação progressiva dos sais e óxidos de cromo, ocasionando uma perda gradativa da cor aplicada na superfície. A relevância do cromo no setor de tintas foi reconhecida principalmente na França, onde foi instituída uma paleta de cores oficial com 138 pigmentos, sendo 76 deles compostos de cromo.^{4,5} As indústrias têxteis também se beneficiam de tintas contendo pigmentos de cromo para confecção de suas peças. Hidróxido de Cr^{3+} e/ou compostos de coordenação contendo cromo em corantes orgânicos são amplamente aplicados no tingimento de fibras, majoritariamente na coloração azul

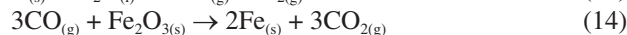
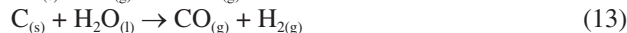
para produção de *jeans*.¹⁶⁸ Dentre os corantes mais comuns estão o azul marinho Lanayn, azul 193 ácido e preto 194 ácido.^{169,170}

6.3. Metalurgia

Na metalurgia, o cromo é utilizado para a produção de ligas metálicas, principalmente o aço inoxidável, que é composto de aproximadamente 11% de cromo.⁸ A presença do cromo na composição do aço inox tende a garantir maior resistência a corrosão e durabilidade. A fabricação de aço inox requer a redução do teor de carbono por processos de oxidação na presença do metal. A presença de cromo na escória tende a diminuir o rendimento no processo de fabricação, que é guiada pelo equilíbrio termodinâmico da reação (Equação 9) do oxigênio com o carbono e o cromo.^{13,14}



O processo de fabricação de aço inoxidável se inicia na interação de eletrodos de carbono em um forno de arco elétrico (FAE) com o produto da fusão da sucata inoxidável reciclada e ligas de cromo, em condições de alta voltagem e temperatura para a fundição dos componentes.¹⁵ As reações químicas que ocorrem no FAE são descritas nas Equações 10-14.



O material obtido (carga líquida de aço) é transferido para os conversores de descarburização com oxigênio e argônio (do inglês, *Argon Oxygen Decarburization* – AOD) ou descarburização com oxigênio à vácuo (do inglês, *Vacuum Oxygen Decarburization* – VOD), onde os níveis de carbono são reduzidos, característica principal que difere o aço inox do aço carbono.^{13,15}

No conversor AOD, o carbono é oxidado a baixos teores ($\leq 0,05\%$) por sopro de $\text{O}_2 + \text{Ar}$ (N_2) partindo de 100% de O_2 e reduzindo gradualmente porcentagem de O_2 de 100% a zero e aumentando porcentagem de argônio de zero a 100%. A oxidação do carbono se sobressai ao cromo quando a porcentagem de CO diminui pela diluição de argônio e N_2 . No VOD, a baixa pressão se encarrega de reduzir os teores de carbono, mas certas quantidades de cromo também se oxidam resultando na presença de Cr_2O_3 na escória AOD após o período de descarburização, representando cerca de 25% de sua composição. A diminuição da porcentagem de escória se dá por meio da adição de FeSi ou Al mediada por agitação com argônio na fusão do aço, resultando em teores de aproximadamente 0,5% de Cr_2O_3 .¹⁵ Posteriormente, o material obtido perpassa por procedimentos de

moldagem, tratamento térmico (recozimento) e lavagem ácida (decapagem) para a remoção impurezas e promover o filme superficial passivo.¹⁷¹ A Figura 9 apresenta um esquema de diferentes processos unitários na fabricação de aço inoxidável e formação de escória.

6.4. Tratamento de resíduos industriais

A grande diversidade de indústrias que fazem uso direto ou indireto de cromo e seus derivados em suas produções gera resíduos potencialmente tóxicos e de natureza complexa.¹⁶⁷ Os rejeitos industriais podem conter cromo em sua forma elementar ou iônica, onde a concentração de cromo hexavalente chega aos 99%, tendo maior expressividade que as outras espécies de Cr^{2+} e Cr^{3+} .¹⁷² Os resíduos industriais contendo cromo podem ser aquosos ou sólidos, cujas características específicas necessitam de formas de tratamento adequadas. As metodologias relatadas na literatura se baseiam em fenômenos físicos, reações químicas ou processos biológicos de formas isoladas ou combinadas para tratamento destes efluentes industriais.¹⁷³⁻¹⁷⁵ Dentre as técnicas empregadas na remoção de cromo em resíduos, destacam-se as metodologias baseadas em filtração, precipitação, coprecipitação, coagulação/floculação, adsorção, reações redox, fotocatalise, troca iônica, osmose reversa, eletrólise, extração por solventes, aplicação de membranas, eletrocoagulação, eletroperóxone, eletro-persulfato, reação de Fenton, ozonização, biorremediação, degradação assistida de ultrassom e submissão à fonte de radiação.^{132,135,176-178}

6.4.1. Processos baseados em coagulação, floculação, precipitação e coprecipitação

Esse conjunto de técnicas combina aspectos físicos e químicos para remoção de contaminantes como Cr^{3+} livre ou na forma complexada com ligantes orgânicos diversos. Na maioria dos tratamentos de resíduos industriais, a combinação coagulação-floculação-precipitação-filtração é uma das primeiras abordagens utilizadas para reduzir o teor de espécies indesejadas no corpo d'água.¹⁷⁹⁻¹⁸¹

Por convenção, os processos de coagulação e floculação são associados a sistemas polifásicos, enquanto a coprecipitação e precipitação fazem menção à uniformidade

de fases. Para promover o processo de coagulação das partículas, é usual o emprego de espécies derivadas de Fe^{3+} e Al^{3+} devido à tendência de formar hidróxidos com morfologias semelhantes a flocos.¹⁸⁰ Esses materiais gerados a princípio não decantam em razão da sua baixa densidade, permanecendo na fase superior do sistema por um curto período. Em seguida, os flocos começam a se agregar (floculação) em função da desestabilização do particulado suspenso via neutralização de cargas negativas (coagulação), formando flocos cada vez maiores, que consequentemente aprisionam os contaminantes, inclusive o Cr^{3+} , e decantam espontaneamente, tratando assim o resíduo.¹⁸⁰

A precipitação química do Cr^{3+} é realizada pela adição de espécies externas para induzir a formação de produtos insolúveis em meio básico que facilite a retirada do cátion do efluente.¹³⁷ O sistema é alcalinizado com ação de óxidos básicos (CaO/MgO), hidróxidos ($\text{NaOH}/\text{Ca}(\text{OH})_2$) e alguns álcalis ($\text{CaCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$) para a remoção de todo cromo na forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, sendo facilmente decantado e recuperado para aplicação em outras etapas do processo de produção na indústria.^{172,179} Os montantes de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ podem ser reaproveitados diretamente no setor de tintas, após a remoção da umidade volátil das partículas.¹⁷³ Ao submeter esse material recuperado a processos térmicos apropriados, todo $\text{Cr}(\text{OH})_3$ é convertido a Cr_2O_3 , servindo de matéria-prima para fábricas de vidro e porcelanas, por exemplo. Para uma remoção mais eficiente de Cr^{3+} , opta-se pelo uso de S^{2-} ao invés de HO^- , devido à enorme tendência de formação de precipitado, contudo a composição final deste tipo de lodo requer etapas de tratamento posteriores.^{182,183} A recuperação do cromo a partir desse tipo de resíduo passa por etapas como: (1) lixiviação química (NaOH e posteriormente H_2SO_4); (2) concentração/purificação (extração por solventes, adsorção ou troca iônica); (3) recuperação (eletrólise ou eletrodeposição).^{184,185}

A remoção de metais via coprecipitação funciona de forma similar ao já descrito, tendo como diferencial a captura do Cr^{3+} do meio não pela formação de uma substância insolúvel, mas devido ao seu arraste proveniente de outro componente externo adicionado ao sistema.¹⁸⁶ Devido à lenta decantação da espécie $\text{Cr}(\text{OH})_3$, a adição de reagentes à base de Fe^{3+} e Al^{3+} proporciona a formação

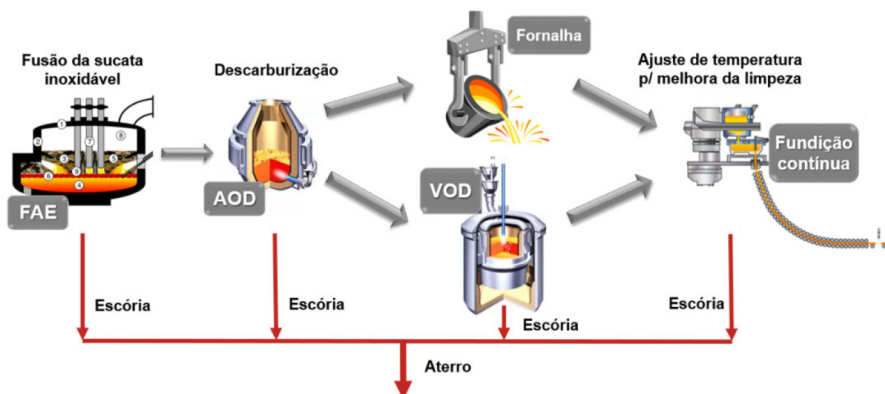


Figura 9. Esquema do processo de fabricação de aço inoxidável e formação de escória

de hidróxidos bem mais insolúveis, em valores de pH menores, com capacidade de extrair os íons Cr^{3+} do meio por agregação e afinidade química.¹⁸⁷ Frequentes agentes coprecipitantes utilizados industrialmente são compostos solúveis a base de Al, Fe, Zn e Ti, gerando resíduos que constituição mista, que dificulta a segregação final do cromo dos demais metais.^{186,188}

6.4.2. Processos baseados em adsorção

A purificação de um resíduo industrial pode ser feita pela remoção de moléculas orgânicas e íons como Cr^{6+} e Cr^{3+} a partir de interações de naturezas físico-químicas com a superfície de um sólido.¹⁸⁹ Este fenômeno pode ser explicado por diferentes mecanismos de ação a depender da composição química das substâncias envolvidas. De maneira geral, forças eletrostáticas, ligações de hidrogênio, interação π - π , e coordenação com sítios doadores de elétrons estão entre os fatores que influenciam na eficiência de remoção de um poluente via adsorção.¹⁹⁰ Parâmetros sistemáticos como temperatura, pH, tempo de contato, natureza do solvente e área superficial também afetam o poder adsorvente de um material aplicado na remoção de uma espécie-alvo presente

em resíduos industriais. Alguns mecanismos de adsorção de íons metálicos e elementos potencialmente tóxicos, como Cr^{3+} e Cr^{6+} , já são elucidados, e diversos pesquisadores vêm relatando o tratamento de efluentes por troca iônica entre camadas, efeito memória e adsorção de superfície, como visto na Figura 10.¹⁹¹

As principais classes de materiais adsorvente são os constituídos de carbono (biocarvão, carvão ativado e grafeno), argilas e zeólitas, espécies inorgânicas sintéticas como hidróxidos duplos lamelares (do inglês, *Layered Double Hydroxides* – LHDs), redes metalorgânicas (do inglês, *Metal Organic Frameworks* – MOFs) e sólidos catalíticos como nanotubos de carbono combinados à titânia, como visto na Tabela 3.^{137,179,192–194}

6.4.3. Processos baseados em biotecnologia

Agentes bioadsorventes também apresentam potencial aplicabilidade na remediação de resíduos industriais, contudo com menor expressividade no meio científico.¹⁸⁹ Espécies adsorventes naturais podem ser obtidas a partir de frutos, cascas e sementes de plantas com objetivo de aplicação em tratamento (conhecido por bioadsorção) de poluentes

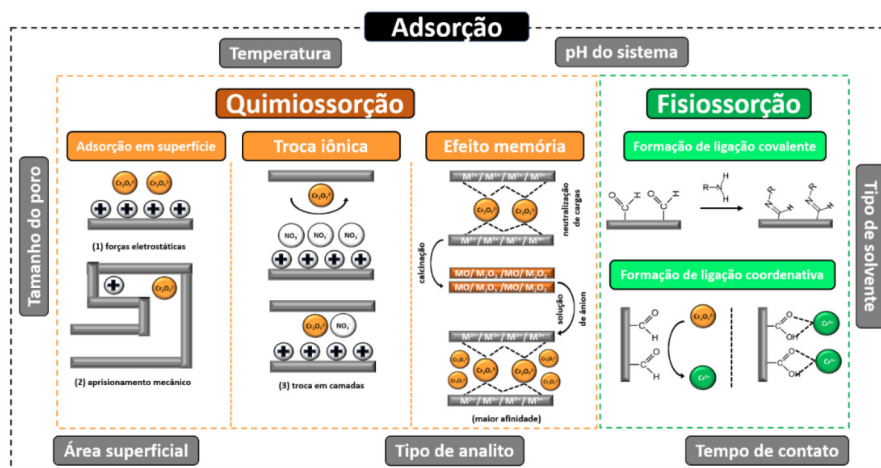


Figura 10. Tipos de adsorção, mecanismos de interação e parâmetros que influenciam na eficiência do processo

Tabela 3. Materiais adsorventes usados para remoção e quantificação de cromo.

Adsorvente	Alvo	Resultados	Referência
Argila	Cr^{3+}	CMA de 7,5 mg g ⁻¹ para ensaios de 80 min, pH 5,5 e 0,5 g de BIO	195
Biocarvão	Cr^{6+}	CMA de 25,27±0,92 mg g ⁻¹ para Cr^{3+} e <7 mg g ⁻¹ para Cr^{6+}	196
Carvão ativado	Cr total	CMA de 166,46 mg g ⁻¹ para ensaios de 48 h, pH 4,5, 25°C e 2,0 g L ⁻¹ de BIO.	197
Grafeno	Cr^{6+}	CMA de 163,7 mg g ⁻¹ para ensaios de 96 h em pH <4, à 25°C. Adsorção de Cr^{6+} por 4 ciclos de tratamento.	198
LHD	Cr^{6+}	CMA de 564,88 mg g ⁻¹ para ensaios de 2,5 h, pH 2 e à 25°C. Adsorção de Cr^{6+} por 5 ciclos de tratamento.	199
MOF	Cr^{6+}	CMA de 32,36 mg g ⁻¹ para ensaios de 24 h, pH 65, à 289 K.	200
Nanotubos	$\text{Cr}_{\text{total}}/\text{Cr}^{6+}$	Remoção de 92,1% de Cr e 93,3% de Cr^{6+} , ensaios de 4 h, pH 4,5, e CMA de 9,96 mg L ⁻¹ de Cr. Adsorção de Cr por 4 ciclos de tratamento.	201
Zeólita	Cr^{6+}	CMA de 2,85 mg g ⁻¹ , ensaios de 50 min, pH 2, à 298 K, com dose de BIO de 0,2 g. Adsorção de Cr por 2-5 ciclos de tratamento.	202

*CMA = Capacidade Máxima de Adsorção; BIO = Bioadsorvente.

orgânicos, inorgânicos e complexos formados pelas duas naturezas.²⁰³ Alguns microrganismos tem a capacidade de converter Cr^{6+} em sua forma trivalente por processos biológicos conhecidos.²⁰⁴ Os bioagentes mais utilizados são algas, fungos, bactérias, leveduras e plantas (aquáticas e terrestres), podendo tratar os poluentes presentes nos efluentes por mecanismos de biossorção, biodegradação, bioacumulação, ação enzimática, efluxo e formação de biofilmes, como visto na Tabela 4.^{168,204–208}

A aplicação de biodegradantes tornou-se mais comum nos últimos anos, principalmente em resíduos que se assemelham a águas subterrâneas, considerando o nível de acidez e microbiota natural do aquífero.²²² Em alguns casos, os efluentes são submetidos a tratamento via fitorremediação, de forma bem menos disseminada por razões como: grande consumo de tempo para absorção dos metais; o *gap* de saturação do vegetal e a necessidade de iluminação solar incidente.^{206,223–225} O funcionamento de processos biotecnológicos pode ser melhorado quando associado a outras formas de remoção de poluentes como biocoagulação e biofloculação. Materiais de fonte animal e vegetal como quitosana, exoesqueleto de crustáceos e sementes são alguns representantes desse grupo.¹⁸¹

Um tratamento biotecnológico de efluente contendo

Cr^{6+} é bastante sensível à composição do ambiente aquático em que as espécies biodegradantes estão inseridas.²²⁶ A eficiência de remoção de Cr^{6+} presente em resíduos industriais é diretamente influenciada por fatores como pH, nível de agitação, disponibilidade nutricional para os microrganismos, temperatura do meio, quantidade de oxigênio dissolvido e carga do poluente.^{180,205} Tantas variáveis podem dificultar um processo de tratamento em grande escala, o que explica a pequena adesão por essa modalidade para remoção de íons metálicos em efluentes. Levando em conta a vasta aplicação de cromo em inúmeros seguimentos já citados, os métodos de tratamento têm suas vantagens e limitações a depender na constituição química das espécies presentes no efluente.^{217,218}

6.4.4. Processos baseados em oxirredução

Os resíduos químicos contendo cromo são muitos tóxicos, principalmente os ricos em Cr^{6+} , sendo esse muito solúvel, lábil e com mínima tendência a precipitar, dificultando assim sua remoção.³⁶ Para tal matriz são necessários tratamentos mais complexos combinando reações redox seguidas de coagulação-floculação-(co-) precipitação-filtração. O Cr^{6+} presente na forma de CrO_3 , CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , H_2CrO_4 ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ em função da umidade e

Tabela 4. Materiais bioadsorventes usados para remoção e quantificação de cromo.

Bioadsorvente	Alvo	Resultados	Ref
Alga (<i>Cladophora sp</i>)	Cr^{6+}	CMA de 100,00 mg g ⁻¹ , ensaios em pH 2, à 333 K e dose do BIO 0,08 g. Regeneração usando HCl 0,1; 0,5 e 1,0 mol L ⁻¹	209
Bactéria (<i>Spirulina sp.</i>)	Cr^{6+}	CMA de 90,91 mg g ⁻¹ , ensaios de 1 h e pH 5. Regeneração usando HNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹	210
Carapaça de caranguejo*	Cr total	Remoção de 99% de Cr no resíduo de curtume, ensaios de 24 h, pH 3, à 60 °C e dose do BIO 5% (m/v)	211
Casca de abacate (<i>Persea americana</i>)	Cr^{6+}	CMA de 184,39 mg g ⁻¹ , ensaios de 96 h e pH 1,5	212
Casca de pomelo (<i>Citrus maxima</i>)	Cr^{3+}	CMA de 11,3 mg g ⁻¹ , ensaios de 4 h, pH 5 e 303 K	213
Casca de romã*	Cr^{6+}	CMA de 20,87 mg g ⁻¹ , ensaios de 30 min, pH 2, dose BIO de 300 mg	214
Ervas aquáticas (<i>Cannomois Vvirgata</i> ; <i>Nymphaea sp</i>)	Cr^{3+} / Cr^{6+}	CMA de Cr^{3+} de 7,17 mg g ⁻¹ , ensaios de 3 h, pH 5, utilizando <i>Cannomois Vvirgata</i> CMA de Cr^{6+} de 8,87 mg g ⁻¹ , ensaios de 6 h, pH 5, utilizando <i>Nymphaea sp.</i>	215
Fungos (<i>Cladosporeum perangustum</i> <i>Penicillium commune</i> ; <i>Paecilomyces lilacinus</i> e <i>Fusarium equiseti</i>)	Cr^{6+}	Um consórcio de quatro fungos ascomicetos resistentes ao Cr removeu 100% Cr^{6+} e 99,92% Cr total do resíduo de curtumes	216
Gramma (<i>Chrysopogon zizanioides</i>)	Cr^{6+}	Remoção de 82% (inicialmente 30 mg L ⁻¹ de Cr^{6+}) de remoção em 30 dias (ensaios em pH 10,5)	217
Planta (<i>J. curcas</i>)	Cr^{3+}	CMA de 22,88 mg g ⁻¹ , ensaios de 1h, pH 5,5 e BIO 8 g L ⁻¹	218
Resíduo de árvores (<i>Anacardium occidentale L.</i>)	Cr^{3+}	4 tratamentos: <i>in natura</i> , H ₂ O ₂ , NaOH e H ₂ SO ₄ . CMA de 42,68 mg g ⁻¹ , pH 5,5 e dose do BIO à 250 mg	219
Sementes de tâmara (<i>Phoenix dactylifera</i>)	Cr^{3+}	CMA de Cr^{3+} de 1428,5 mg g ⁻¹ com Tâmara <i>medjool</i> , e 1228,5 mg g ⁻¹ com Tâmara <i>sagai</i> , ensaios de 5 h, pH 5 e 323 K	220
Semente de cominho (<i>Nigella sativa</i>)	Cr^{6+}	CMA de 17,70 mg g ⁻¹ , ensaios de 1h, pH 1 e 353 K	221

*Espécie não especificada; CMA = Capacidade Máxima de Adsorção; BIO = Bioadsorvente.

pH do meio, pode agir como uma fonte de agentes oxidantes fortes ou moderados, a depender das demais espécies presentes no resíduo.¹⁷²

Efluentes ricos em Cr⁶⁺ e matéria orgânica apresentam menor ação oxidante, tendo em vista que parte dos íons hexavalentes já foram convertidos para forma trivalente ao interagir com grupos orgânicos de espécies como ácidos húmicos e fúlvicos.^{187,223,227} Desta forma, o meio precisa ser submetido a agentes redutores para alcançar a completa conversão do estado Cr⁶⁺ para o Cr³⁺. Inúmeras espécies são empregadas para redução do cromo hexavalente para sua forma menos tóxica, a citar dióxido de enxofre, metabissulfito de sódio, sulfitos de sódio e bário, sulfato de ferroso, sulfeto ferroso, além de ferro e enxofre elementar.^{137,208}

Uma segunda proposta para o tratamento redox de resíduos industriais é o processo baseado em eletrocoagulação (EC). Essa técnica é responsável pela remoção de poluentes do meio por decantação induzida, de maneira análoga vista na coagulação química, contudo neste processo não há a adição externa de sais para acarretar tal evento.^{187,228} A geração *in situ* destes floculantes é oriunda da oxidação de eletrodos de sacrifícios, comumente constituídos de ferro ou alumínio.^{180,229}

Outro procedimento disponível para a remoção de íons cromo em resíduos industriais é a eletrólise. Essa técnica faz uso de um potencial conhecido para induzir a formação da estrutura elementar do material de interesse e é limitada a alguns íons metálicos, visto que espécies como H⁺ tem preferência a sofrer redução frente a outros elementos.²³⁰ Para a obtenção de espécies metálicas como matéria-prima de muitos setores, faz-se uso de eletrólise ígnea, na ausência de água para se obter o produto alvo.²³¹

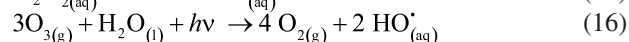
A alta carga orgânica nos resíduos industriais, caracterizada pelo elevados níveis de demanda bioquímica (DBO) e química (DQO) de oxigênio, carbono orgânico total (COT), sólidos dissolvidos (SDT) e suspensos (SST) totais, é um grande problema para remoção de espécies de cromo no meio, pois o Cr⁶⁺ é reduzido à Cr³⁺ após a oxidação dos grupos orgânicos dos demais poluentes ali presentes.^{203,223} Esse tipo de sistema não pode ser tratado por precipitação convencional, pois a maior parte do cromo trivalente está complexada com espécies recalcitrantes. Quelantes como oxalatos, tartaratos, citratos, ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) e ácido hidroxietilidenedifosfônico (HEDP), conferem estabilidade a estrutura formada, inviabilizando a remoção desse íon até mesmo em faixas alcalinas moderadas (entre 8,5 – 9,5).^{37,232–234} Sendo assim, tornam-se necessárias novas tecnologias para tratamento de efluentes com este perfil de constituintes, onde os processos oxidativos avançados

(POA) se mostram como uma alternativa interessante para solução deste impasse.²³⁵

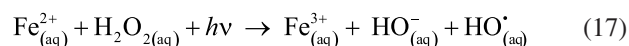
POA são um conjunto de processos químicos que geram espécies extremamente reativas, como os radicais livres. Na maioria das vezes, o radical hidroxila (HO•) é escolhido devido a sua fácil geração no meio, elevado potencial eletroquímico (E° = +2,77 V) e rápida cinética de deterioração não-seletiva de matéria orgânica.²³⁶ Entre as vantagens do uso de POA no tratamento de resíduos, pode ser destacada a conversão de poluentes orgânicos em substâncias menos tóxicas e a completa mineralização de espécies iônicas.

A produção de agentes radiculares a partir de POA pode ser alcançada via abordagem homogênea ou heterogênea considerando os componentes do sistema, como ilustrado na Tabela 5. A razão para o emprego de fontes externas para a formação de HO• é devido às cinéticas lentas do H₂O₂ e O₃ na geração espontânea desse tipo de substância responsável pela degradação de poluentes de fonte antropogênica.²³⁷

Em meio a vasta aplicabilidade e consolidação científica dos POA, vale salientar as técnicas que compõem esse grupo para o tratamento de cromo-derivados em resíduos, destacando a fotólise/fotoquímica, reação de Fenton, fotocatalise e ozonização.²³⁷ A formação de radicais via fotoquímica parte de uma espécie relativamente instável, como o peróxido de hidrogênio (E° = +1,78 V), ozônio (E° = +2,07 V), e menos comumente o gás oxigênio (E° = +1,23 V), que após incidência de um fator externo como a UV ou US, sofre quebra homolítica da ligação química dando origem a HO• (Equações 15 e 16).²³⁸



O processo Fenton é semelhante ao fotoquímico, diferenciando apenas por fazer uso de um metal de transição, especificamente o íon Fe²⁺, como catalisador em faixas ácidas bem estreitas, para potencializar a formação de radicais hidroxilas no meio (Equação 17).¹⁷⁴ Existem variantes da reação de Fenton baseadas na aplicação de uma fonte externa para melhorar a eficácia do tratamento. Metodologias dessa natureza quando assistidas por UV, US ou eletricidade são conhecidas por foto-Fenton, sono-Fenton e eletro-Fenton, respectivamente.²³⁵



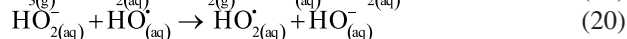
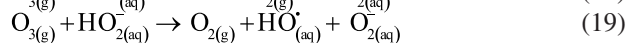
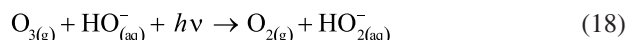
Quando o ozônio é escolhido como potencial fonte de radicais hidroxila, nomeia-se o processo de ozonização,

Tabela 5. Classificação geral dos POA.

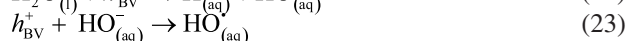
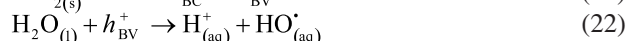
Sistemas homogêneos			Sistemas heterogêneos	Sistemas combinados
Fotoquímica	Fenton	Ozonização	Fotocatalise	Fotocatalise potencializada
H ₂ O ₂ + UV H ₂ O ₂ + US O ₂ + UV + US	H ₂ O ₂ + UV + Fe ²⁺ _(acidificado)	H ₂ O ₂ + O ₃ O ₃ + HO•	TiO ₂ /ZnO/SiO ₂ / Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	TiO ₂ /ZnO/SiO ₂ /Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃ + H ₂ O ₂ + UV + O ₂ + UV

*US = ultrassom; UV = radiação ultravioleta

sendo este sensível à alcalinidade do sistema para maior formação de espécies reativas (Equações 18-20). Seu potencial redox ($E^\circ = +2,07 \text{ V}$) superior ao peróxido de hidrogênio amplia a aplicabilidade desse reagente para remoção de poluentes orgânicos e microbiológicos.²²⁹

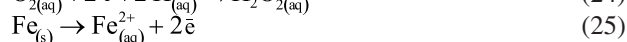
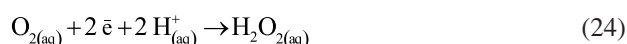


A destruição de complexos estáveis de $[\text{Cr}^{3+}$ - matéria orgânica] também pode ser alcançada por POA de natureza heterogênea, a partir da fotocatalise.¹⁸⁶ Esse tipo de metodologia é caracterizada pela presença de um catalisador sólido no sistema, capaz de gerar radicais livres em razão da dinâmica elétron-buraco migrando nas bandas de condução (BC) e valência (BV) de alguns semicondutores como o dióxido de titânio (Equações 21-23).^{179,239}



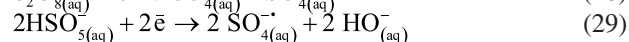
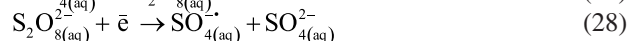
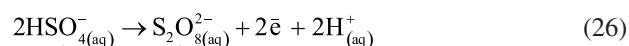
Uma emergente classe de métodos de tratamento de cromo-derivados em efluentes vem ganhando destaque pela alta eficiência de remoção e economia de reagentes, conhecidos por processos oxidativos avançados eletroinduzidos (POAE).²³⁶ Essas novas metodologias são análogas aos POA tradicionais tendo como diferencial a formação eletrolítica *in situ* dos agentes químicos que originam os radicais livres ao sofrer fotodegradação. Neste grupo estão presentes os processos eletro-Fenton (EF), eletropersulfato (EP) e eletroperoxone (EPx).^{240,241}

O processo EF tem a particularidade de gerar H_2O_2 *in situ*, reduzindo o O_2 dissolvido na água na região catódica e a produção de íons Fe^{2+} a partir do consumo do metal de sacrifício utilizado como ânodo (Equações 24 e 25).²⁴⁰ Posteriormente, através da reação de Fenton, o peróxido eletrogerado produz radicais HO^\bullet , catalisado pelo Fe^{2+} . Essa espécie reativa tem alto poder de decomposição de matéria orgânica, principalmente pelo potencial redox pronunciado, ficando atrás apenas de radicais livres a base de flúor.²²⁷



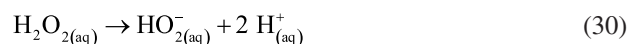
Vários resíduos industriais já foram tratados via EF, auxiliando na degradação de diversos componentes orgânicos, dentre esses tem-se os líquidos iônicos.²²⁷ A composição do ânodo desempenha um papel essencial no processo, por exemplo, eletrodo de diamante dopado com boro (BDD) pode acelerar o processo pela geração adicional de espécies do tipo BDD($\bullet\text{OH}$).¹⁷⁸ Diferentes naturezas de eletrodos já foram avaliadas para maximizar a capacidade de mineralização dos poluentes, dentre elas podemos citar composição de PbO_2 , RuO_4 e BDD.²²⁷

Os processos EP consistem na ativação eletroquímica de peroxidissulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) ou peroximonossulfato (HSO_5^-) de produzir o radical sulfato (SO_4^\bullet) altamente reativo, podendo ser eletrogerado por conseguintes reações oxidativas de sulfatos e monohidrogenossulfato dissolvidos no meio (Equações 26-29).^{228,241}



EP se mostra como um forte competidor com o EF visto que seu intermediário apresenta maior potencial de redução do radical sulfurado do que os radicais hidroxila ($E^\circ = +2,5 - +3,1 \text{ V}$ vs $E^\circ = +1,8 - +2,7 \text{ V}$).²⁴² Entre as vantagens desse método, destaca-se o maior tempo de meia-vida dos radicais livres SO_4^\bullet (30-40 μs) em comparação os HO^\bullet (10⁻³ μs), sendo perceptível na extensão do processo de tratamento.²³⁶

A formação eletroquímica *in situ* de H_2O_2 combinada a molécula de ozônio caracteriza o processo eletroperoxone (termo proveniente do inglês *peroxide + ozone*). O peróxido de hidrogênio é gerado a partir da redução catódica de oxigênio, almejando catalisar a transformação de O_3 em HO^\bullet (Equações 30 e 31) na superfície de ânodos a base de carbono, como o eletrodo de carbono vítreo (ECV).²³²



Quando comparado à sua forma análoga (ozonização), melhorias como a decomposição de espécies como dioxano são atingidas pelo maior potencial da EPx, devido à sinestesia dos processos combinados.¹⁷⁴ Outra aplicação notória do EPx é na degradação de espécies orgânicas bastante recalcitrantes como antibióticos, anti-inflamatórios e antidepressivos.^{174,243}

O Quadro 2 sumariza as informações na literatura sobre as técnicas empregadas na remoção de cromo-derivados em geral. Considerando a sua grande complexidade, as metodologias foram agrupadas em subclasses para direcionar a técnica de tratamento para um perfil específico de resíduo: tipo (I) - alto teor de Cr^{3+} livre; tipo (II) - alto teor de Cr^{3+} e bastante matéria orgânica dispersa; tipo (III) - alto teor de Cr^{3+} complexado com ligantes orgânicos; tipo (IV) - alto teor de Cr^{6+} ; tipo (V) - alto teor de Cr^{6+} e bastante matéria orgânica dispersa.

7. Considerações Finais

Com base em todo o referencial teórico levantado e discutido sobre a temática centralizada em cromo, especificamente acerca dos compostos derivados de cromo trivalente e hexavalente, desde a sua descoberta até as

Quadro 2. Exemplos de métodos empregados para tratamento de resíduos industriais contaminados por cromo.

Tratamento	Resíduo	Vantagens do método	Limitações do método	Ref.
Adsorção	(I), (II), (IV) e (V)	Operação fácil e direta, alta eficiência de remoção e livres de subprodutos tóxicos. Considerado um processo ambientalmente amigável.	Necessidade de reativação do adsorvente para seu reuso. Às vezes são necessárias filtrações e centrifugações para isolar o material.	176 244
Biorremediação	(I) e (IV)	Remove tanto espécies orgânicas (como corantes) mas também metais pesados como Cr.	Essa prática é limitada a experimentos em escala de laboratório não sendo adequada para um volume real de efluente industrial; e necessita de compartimento isolado para promover a digestão anaeróbica das espécies.	36 168 245
Coagulação	(I) e (II)	Ideal para remoção de metais com propriedades químicas e eletrônicas semelhantes ao Fe^{3+} ; método bastante econômico e com alta taxa de remoção.	Gera subprodutos de difícil remoção dos tanques da fábrica, elevando o custo do processo.	176 246
Coprecipitação	(I) e (II)	Remove espécies pouco prováveis de formar precipitados insolúveis no meio.	A separação dos componentes finais pode ser dificultada pela semelhança químicas dos íons metálicos presentes.	173 179
Eletrocoagulação	(I) e (II)	Não aumenta a concentração de sais dissolvidos no meio, além de gerar 50% menos lodo residual.	Consumo intermitente de metais de sacrifícios usados como eletrodos na técnica.	180 187
Eletro-Fenton	(I), (II), (III) e (V)	Não utiliza nenhum reagente perigoso, considerado um método amigável ao meio ambiente para o tratamento de água e efluentes.	A degradação de espécies do tipo $[Cr^{3+}$ -ligante orgânico] pode voltar a formar Cr^{6+} no meio; controle rigoroso de pH e aeração de muito lodo residual rico em Fe^{3+} .	240 247
Eletrólise ou redox simples	(I) e (IV)	Ao aplicar um potencial conhecido, converte-se a espécie alvo na sua forma elementar, promovendo a sua completa remoção por decantação seguida de filtração.	Ao longo do processo pode haver deposição do metal na superfície do eletrodo, mitigando sua ação na célula eletrolítica.	230 246 248
Eletropersulfato	(II), (III) e (V)	O processo pode ser ativado por outras vias, como: radiação UV, calor, ultrassom e presença de íons de metais de transição.	Necessidade da presença de espécies sulfuradas pré-existent no meio aquoso, pois ânions como sulfatos não podem ser gerados por eletrodos metálicos.	228
Eletroperóxone	(II), (III) e (V)	A formação <i>in situ</i> de H_2O_2 , via essa técnica, com uma concentração maior que a solubilidade de ozônio em água; Evita riscos de armazenamento e transporte de recipientes contendo peróxido.	A geração de radicais hidroxilas é gravemente afetada pela acidez do meio.	232 249
Extração com solvente	(I) e (V)	Apresenta maior seletividade na remoção da espécie, devido ao coeficiente de partição do sistema adotado; área interfacial enorme.	Faz uso de extratores caros e constante manuseio de solventes tóxicos.	133 136 250 251
Fenton	(II), (III) e (V)	Rápido, eficaz e não necessita de monitoramento constante.	Restrito a faixa ácida específica (pH < 3,0).	174 235 240

Quadro 2. Exemplos de métodos empregados para tratamento de resíduos industriais contaminados por cromo. (cont.)

Tratamento	Resíduo	Vantagens do método	Limitações do método	Ref.
Filtração	(I)	Processo físico capaz de purificar espécies mais simples de resíduos industriais.	Tempo longo devido à lenta separação gravidade dos constituintes.	179
Floculação	(I) e (II)	Tratamento econômico, eficaz e pouco tóxicos para remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos.	Geração de precipitado úmido, requerendo gasto energético com secagem; e uso excessivo por não ter controle estequiométrico.	173 181
Fotocatálise	(II), (III) e (V)	Procedimento de tratamento aplicável em sistemas polifásicos.	Uso de grandes quantidades de catalisador para tratamento em escala industrial.	179 237
Membranas	(I) e (V)	Realiza filtrações de espécies com diâmetros conhecidos, e maior poder de separação em relação a filtração convencional.	Geralmente não satisfaz os níveis padrões de pureza para descarte do efluente tratado de acordo com regulamentação ambiental.	178 246
Osmose reversa	(I) e (V)	Permite uma alta recuperação de íons metálicos valiosos uma vez descartados no processo industrial.	Remoção incompleta do íon em questão, alto custo de manutenção e necessidade de monitoramento constante do processo.	132
Ozonização	(II), (III) e (V)	Degrada diferentes tipos de matéria orgânica, mas também é um excelente método de desinfecção microbiológica.	Alto custo do gás ozônio, não sendo recomendado para tratamentos de efluentes industriais; tratamento ineficaz contra hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.	174 201 249
Precipitação	(I) e (II)	Metodologia de menor custo entre todas e mais recorrente para remoção de cátions de transição presentes em efluentes ácidos.	Alto nível de impureza no material obtido.	133
Radiação	(I), (II), (III), (IV) e (V)	Alta grau de degradação dos componentes dos efluentes devido ao alto poder de fonte de radiação incidente (raios-X, radiação gama, partículas alfa e beta).	Uso de fontes de radiação de alto custo com alto poder contaminante como ^{60}Co e ^{137}Cs .	36
Troca iônica	(I) e (V)	Promove a remoção de espécies iônicas de interesse, sem alterar a condutividade, salinidade ou pH do sistema.	Não é economicamente viável, pois a operacionalização e manutenção requer um alto custo, além do enorme consumo de reagentes e baixa eficiência na remoção de Cr.	133 135
Ultrassom	(II), (III), e (V)	Auxilia na separação das partículas sólidas agrupadas e pode promover a dissociação de alguns sistemas instáveis. Capaz de degradar pigmentos, hidrocarbonetos clorados e compostos aromáticos à longo prazo.	A baixa energia associada não degrada moléculas complexas ou complexos de Cr^{3+} rapidamente; isoladamente não consegue destruir poluentes inorgânicos.	134 175 252

suas aplicabilidades modernas, é possível compreender a relevância científica deste assunto na atualidade. A comunidade científica depara-se com trabalhos que abrangem os benefícios e malefícios desse metal e seus resíduos em humanos e plantas, efeitos biológicos no combate de

doenças crônicas, mostrando grande relevância como matéria-prima em diversas áreas industriais como as de vidros, de cerâmicas, de revestimento, de blindagem e de balística, formas de amenizar os impactos ambientais aos seres vivos por meio de métodos de tratamento e determinação dessas

espécies por meio de métodos analíticos de determinação. As contribuições elencadas nesta revisão são de grande importância para diversas áreas do conhecimento, até de forma interdisciplinar, como Ciências Farmacêuticas, Química Bioinorgânica, Química Analítica, Engenharia e Gestão Ambiental. Devendo assim, contribuir ainda mais para a geração de produtos com potencial uso clínico menos tóxicos, e processos cada vez mais inovadores e sustentáveis (*eco-friendly*).

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Agradecemos ao Laboratório de Medicamentos, Tecnologias, Energia e Soluções Ambientais (LaMTESA/UFRPE) e ao Núcleo de Bioinorgânica e Química de Materiais (NuBio-QuiM/UFRPE).

Referências Bibliográficas

- Rosa, L. M. T.; Botero, W. G.; do Carmo, J. B.; Gabriel, G. V. M.; Waldman, W. R.; Cavagis, A. D. M.; Goveia, D.; de Oliveira, L. C.; Application of natural organic residues in the remediation of metals from e-waste. *Environmental Technology and Innovation* **2022**, *27*, 102452. [[Crossref](#)]
- Kabir, M. M.; Akter, M. M.; Khandaker, S.; Gilroyed, B. H.; Didar-ul-Alam, M.; Hakim, M.; Awual, M. R.; Highly effective agro-waste based functional green adsorbents for toxic chromium(VI) ion removal from wastewater. *Journal of Molecular Liquids* **2022**, *347*, 118327. [[Crossref](#)]
- Li, M.; Tang, Y.; Zhao, R.; Gao, T.; Zhang, L.; Rapid ultrasensitive detection of hexavalent chromium in soil and groundwater by a microprobing imaging platform. *Journal of Hazardous Materials* **2022**, *433*, 128809. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Vergier, L.; Dargaud, O.; Rousse, G.; Cormier, L.; Reactivity of chromium-based pigments in a porcelain glaze. *Comptes Rendus Physique* **2018**, *19*, 589. [[Crossref](#)]
- Vergier, L.; Dargaud, O.; Chassé, M.; Trcera, N.; Rousse, G.; Cormier, L.; Synthesis, properties and uses of chromium-based pigments from the Manufacture de Sèvres. *Journal Cultural Heritage* **2018**, *30*, 26. [[Crossref](#)]
- Martos, M.; Martínez, M.; Cordoncillo, E.; Escribano, P.; Towards more ecological ceramic pigments: Study of the influence of glass composition on the colour stability of a pink chromium-doped ceramic pigment. *Journal of European Ceramic Society* **2007**, *27*, 4561. [[Crossref](#)]
- Othman, A. M.; Abd El-Fattah, Z. M.; Farouk, M.; Moneep, A. M.; Hassan, M. A.; Optical spectroscopy of chromium doped bismuth-lithium borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2021**, *558*, 120665. [[Crossref](#)]
- Dhal, B.; Thatoi, H. N.; Das, N. N.; Pandey, B. D.; Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review. *Journal of Hazardous Materials* **2013**, *250–251*, 272. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Abdel-latif M. A.; Kassab, M. M.; Effect of chromium contents on radiation shielding and macroscopic cross-section in steel alloys. *Applied Radiation and Isotopes* **2022**, *186*, 116203. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Aktas, B.; Yalcin, S.; Dogru, K.; Uzunoglu, Z.; Yilmaz, D.; Structural and radiation shielding properties of chromium oxide doped borosilicate glass. *Radiation Physics and Chemistry* **2019**, *156*, 144. [[Crossref](#)]
- Peng, M.; Yang, X.; Controlling diabetes by chromium complexes: The role of the ligands. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2015**, *146*, 97. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Zhang, X.; Cui, L.; Chen, B.; Xiong, Q.; Zhan, Y.; Ye, J.; Yin, Q.; Effect of chromium supplementation on hs-CRP, TNF- α and IL-6 as risk factor for cardiovascular diseases: A meta-analysis of randomized-controlled trials. *Complementary Therapies in Clinical Practice* **2021**, *42*, 101291. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Teixeira, P. T. V.; De Sousa, J. A.; De Oliveira Cruz, F. S.; Da Silva, R. A.; Tavares, F.; Inovação na indústria do aço inoxidável : processo produtivo do aço colorido. *Revista Vozes dos Vales: Publicações Acadêmicas* **2017**, *11*, 1-31. [[Crossref](#)]
- Akhtar, S.; Saad, M.; Misbah, M. R.; Sati, M. C.; Recent advancements in powder metallurgy: A review. *Materials Today: Proceedings* **2018**, *5*, 18649. [[Crossref](#)]
- Holappa, L.; Kekkonen, M.; Jokilaakso, A.; Koskinen, J.; A review of circular economy prospects for stainless steelmaking slags. *Journal of Sustainable Metallurgy* **2021**, *7*, 806. [[Crossref](#)]
- Tarrahi, M. J.; Tarrahi, M. A.; Rafiee, M.; Mansourian, M.; The effects of chromium supplementation on lipid profile in humans: A systematic review and meta-analysis of randomized controlled trials. *Pharmacological Research* **2021**, *164*, 105308. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Shahinfar, H.; Amini, M. R.; Sheikhsossein, F.; Djafari, F.; Jafari, A.; Shab-Bidar, S.; The effect of chromium supplementation on apolipoproteins: A systematic review and meta-analysis of randomized clinical trials. *Clinical Nutrition ESPEN* **2020**, *40*, 34. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- ŻwierzeHo, W.; Styburski, D.; Maruszewska, A.; Piorun, K.; Skórka-Majewicz, M.; Czerwińska, M.; Maciejewska, D.; Baranowska-Bosiacka, I.; Krajewski, A.; Gutowska, I.; Bioelements in the treatment of burn injuries – The complex review of metabolism and supplementation (copper, selenium, zinc, iron, manganese, chromium and magnesium). *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* **2020**, *62*, 126616. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Yao, X.; Liu, R.; Li, X.; Li, Y.; Zhang, Z.; Huang, S.; Ge, Y.; Chen, X.; Yang, X.; Zinc, selenium and chromium co-supplementation improves insulin resistance by preventing hepatic endoplasmic reticulum stress in diet-induced gestational diabetes rats. *Journal of Nutritional Biochemistry* **2021**, *96*, 108810. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Ganesh, K. S.; Baskaran, L.; Rajasekaran, S.; Sumathi, K.; Chidambaram, A. L. A.; Sundaramoorthy, P.; Chromium stress induced alterations in biochemical and enzyme metabolism in

- aquatic and terrestrial plants. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces* **2008**, 63, 159. [Crossref] [PubMed]
21. Tang, Q.; Du, C.; Liu, J.; Fan, L.; Niu, J.; Miao, C.; Li, W.; Fu, B.; The retention and speciation transformation mechanisms of chromium during bituminous coal combustion: Effects of inorganic minerals and combustion temperature. *Fuel Processing Technology* **2022**, 232, 107273. [Crossref]
 22. Zhitkovich, A.; Chromium in drinking water: Sources, metabolism, and cancer risks. *Chemical Research in Toxicology* **2011**, 24, 1617. [Crossref] [PubMed]
 23. Maddaloni, M.; Alessandri, I.; Vassalini, I.; Food-waste enables carboxylated gold nanoparticles to completely abate hexavalent chromium in drinking water. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* **2022**, 18, 100686. [Crossref]
 24. Bavaresco, J.; Fink, J. R.; Rodrigues, M. L. K.; Gianello, C.; Barrón, V.; Torrent, J.; Chromium adsorption in different mineralogical fractions from subtropical soils. *Pedosphere* **2017**, 27, 106. [Crossref]
 25. Yan, J.; Zhang, C.; Wang, C.; Lu, D.; Chen, S.; A novel separation and preconcentration methodology based on direct immersion dual-drop microextraction for speciation of inorganic chromium in environmental water samples. *Talanta* **2022**, 255, 123902. [Crossref]
 26. Kekes, T.; Koliopoulos, G.; Tzia, C.; Hexavalent chromium adsorption onto crosslinked chitosan and chitosan/ β -cyclodextrin beads: Novel materials for water decontamination. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, 9, 105581. [Crossref]
 27. Yaroshevsky, A. A.; Abundances of chemical elements in the Earth's crust. *Geochemistry International* **2006**, 44, 48. [Crossref]
 28. Ume, O. L.; Ekeoma, B. C.; Yusuf, M.; Al-Kahtani, A. A.; Ubaidullah, M.; Sillanpää, M.; Batch studies of hexavalent chromium biosorption from mining wastewater using *Aspergillus niger*. *Results in Chemistry* **2022**, 4, 100490. [Crossref]
 29. Whitacre, D. M.; Reviews of environmental contamination and toxicology. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* **2015**, 233, 45. [Crossref]
 30. Murthy, M. K.; Khandayataray, P.; Samal, D.; Chromium toxicity and its remediation by using endophytic bacteria and nanomaterials: A review. *Journal of Environmental Management* **2022**, 318, 115620. [Crossref] [PubMed]
 31. Yiu, P.; Bönninghoff, N.; Chu, J. P.; Evaluation of Cr-based thin film metallic glass as a potential replacement of PVD chromium coating on plastic mold surface. *Surface and Coatings Technology* **2022**, 442, 128274. [Crossref]
 32. De Sá Costa, L.; Da Silva Pereira, F. R.; De Farias, R. F.; Pereira, F. C.; Avaliação espectrofotométrica das formas Cr+3, CrO4-2 e Cr2O7-2. *Eclética Química* **2010**, 35, 157. [Crossref]
 33. da Silva, C. S.; Pedrozo, M. de F. M.; *Ecotoxicologia do cromo e seus compostos*, 1a. ed., Centro de Recursos Ambientais - CRA: Salvador, 2001.
 34. Atkins, P.; Jones, L.; Laverman, L.; *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*, 5a. ed., Bookman: Nova Iorque, 2018.
 35. Haymo, M.; De Souza, D.; *Química Analítica Qualitativa Clássica*, 2a. ed., Edifurb: Blumenau, 2016.
 36. Djouider, F.; Radiolytic formation of non-toxic Cr(III) from toxic Cr(VI) in formate containing aqueous solutions: A system for water treatment. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, 223–224, 104. [Crossref] [PubMed]
 37. Xing, X.; Alharbi, N. S.; Ren, X.; Chen, C.; A comprehensive review on emerging natural and tailored materials for chromium-contaminated water treatment and environmental remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2022**, 10, 107325. [Crossref]
 38. Sítio da United States Environmental Protection Agency - Method 218.5: Chromium, Dissolved Hexavalent (AA, Furnace Technique). Disponível em: <<https://synectics.net/public/library/StreamResource.axd?DSN=pub&Mode=FileImageInline&ID=2063>>. Acesso em: 11 agosto 2024.
 39. Sítio da United States Environmental Protection Agency - Method 7195: Chromium hexavalent (coprecipitation). Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/7195.pdf>>. Acesso em: 11 agosto 2024.
 40. Sítio da United States Environmental Protection Agency - Method 218.6: Determination of Dissolved Hexavalent Chromium in Drinking Water, Groundwater, and Industrial Wastewater Effluents by Ion Chromatography. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/method_218-6_rev_3-3_1994.pdf>. Acesso em: 11 agosto 2024.
 41. Sítio da Office of Environmental Health Hazard Assessment - Public health goal for hexavalent chromium (Cr VI) in drinking water. Disponível em: <<https://oehha.ca.gov/media/downloads/water/chemicals/cr6phgresp072911.pdf>>. Acesso em: 11 agosto 2024.
 42. Sítio da United States Environmental Protection Agency - Method 218.7: Determination of hexavalent chromium in drinking water by ion chromatography with post-column derivatization and UV-Visible spectroscopic detection. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/P100GH3E.PDF?Dockey=P100GH3E.PDF>>. Acesso em: 11 agosto 2024.
 43. Aqila, N.; Aprilita, N. H.; Siswanta, D.; Synthesis of 1,5-diphenylcarbazine-immobilized alginate/pectin films for colorimetric detection of Cr(VI). *Global NEST Journal* **2020**, 22, 408. [Crossref]
 44. Saadati, M.; A simple spot test method with digital imaging for chromium speciation in water samples. *Journal of Analytical Chemistry* **2022**, 77, 704. [Crossref]
 45. Marcu, C.; Varodi, C.; Balla, A.; Adsorption kinetics of chromium (VI) from aqueous solution using an anion exchange resin. *Analytical Letters* **2021**, 54, 140. [Crossref]
 46. Onchoke, K. K.; Sasu, S. A.; Determination of hexavalent chromium (Cr(VI)) concentrations via ion chromatography and UV-Vis spectrophotometry in samples collected from nacogdoches wastewater treatment plant, east Texas (USA). *Advances in Environmental Chemistry* **2016**, 2016, 1. [Crossref]
 47. Dou, X.; Wang, Q.; Zhu, T.; Ding, Z.; Xie, J.; Construction of effective nanosensor by combining semiconducting polymer dots with diphenylcarbazine for specific recognition of trace Cr(VI) ion in water and vitro. *Nanomaterials* **2022**, 12, 2663. [Crossref]
 48. Pflaum, R. T.; Howick, L. C.; The chromium-diphenylcarbazine reaction. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, 78, 4862. [Crossref]

49. dos Santos, E. J.; Sabatke, M.; Herrmann, A. B.; Sturgeon, R. E.; Evaluation of sample preparation procedures for determination of Cr(VI) in Cr₂O₃ pigments by vis spectrophotometry. *Brazilian Archives of Biology and Technology* **2021**, *64*, 1. [Crossref]
50. Sussulini, A.; Arruda, M. A. Z.; Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e pré-concentração no ponto nuvem. *Eclética Química* **2006**, *31*, 73. [Crossref]
51. Song, Y.; Guo, F.; Zeng, P.; Liu, J.; Wang, Y.; Cheng, H.; Simultaneous measurements of Cr, Cd, Hg and Pb species in ng L⁻¹ levels by interfacing high performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **2022**, *1212*, 339935. [Crossref] [PubMed]
52. Quarles, C. D.; Szoltysik, M.; Sullivan, P.; Reijnen, M.; A fully automated total metals and chromium speciation single platform introduction system for ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2019**, *34*, 284. [Crossref]
53. Mamatha, P.; Venkateswarlu, G.; Thangavel, S.; Sahayam, A. C.; Swamy, A. V. N.; Methodology for the speciation of Cr(III) and Cr(VI) in leaf powders using the sulfate form of dowex-1 after microwave extraction and ICP-OES detection. *Atomic Spectroscopy* **2019**, *40*, 31. [Crossref]
54. Cui, C.; He, M.; Chen, B.; Hu, B.; Chitosan modified magnetic nanoparticles based solid phase extraction combined with ICP-OES for the speciation of Cr(III) and Cr(VI). *Analytical Methods* **2014**, *6*, 8577. [Crossref]
55. Béni, Á.; Nagy, D.; Kapitány, S.; Posta, J.; Separation/preconcentration of chromium species with continuous liquid-liquid extraction device and its determination by AAS. *Microchemical Journal* **2019**, *150*, 104077. [Crossref]
56. Hosseini, M. S.; Belador, F.; Cr(III)/Cr(VI) speciation determination of chromium in water samples by luminescence quenching of quercetin. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *165*, 1062. [Crossref] [PubMed]
57. Fasihi, M.; Rajabi, M.; Barfi, B.; Sajjadi, S. M.; Efficacious and environmentally friendly deep eutectic solvent-based liquid-phase microextraction for speciation of Cr(III) and Cr(VI) ions in food and water samples. *Int. Journal of Environmental Analytical Chemistry* **2022**, *102*, 4331. [Crossref]
58. Hotta, H.; Yata, K.; Kamarudin, K. F. Bin; Kurihara, S.; Tsunoda, K. I.; Fukumoto, N.; Kojima, I.; Kinugasa, S. I.; Determination of chromium(III), chromium(VI) and total chromium in chromate and trivalent chromium conversion coatings by electrospray ionization mass spectrometry. *Talanta* **2012**, *88*, 533. [Crossref]
59. Zaitoun, M. A.; Spectrophotometric determination of chromium(VI) using cyclam as a reagent. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **2005**, *85*, 399. [Crossref]
60. Kamakura, N.; Inui, T.; Kitano, M.; Nakamura, T.; Determination of chromium(III), chromium(VI), and chromium(III) acetylacetonate in water by ion-exchange disk extraction/metal furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2014**, *93*, 28. [Crossref]
61. Júnior, S. de S. H.; Inês, M.; Monteiro, C.; Irene, L.; Neto, A.; Carneiro, M. C.; Especificação de cromo usando método espectrofotométrico e análise multicomponente. **2007**, 1-7. [Crossref]
62. Chen, B. H.; Jiang, S. J.; Sahayam, A. C.; Determination of Cr(VI) in rice using ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. *Food Chemistry* **2020**, *324*, 126698. [Crossref] [PubMed]
63. Mandiwana, K. L.; Panichev, N.; Panicheva, S.; Determination of chromium(VI) in black, green and herbal teas. *Food Chemistry* **2011**, *129*, 1839. [Crossref]
64. Stancheva, K. A.; Bogdanov, B. I.; Georgiev, D. P.; Hristov, Y. H.; Markovska, I. G.; Spectrophotometric determination of hexavalent chromium content in commercial cement - an assessment of the optimal conditions for the analysis of chromium(VI). *Eurasian Journal of Analytical Chemistry* **2013**, *8*, 10. [Crossref]
65. de Oliveira, J. P. J.; Hiranobe, C. T.; Torres, G. B.; dos Santos, R. J.; Paim, L. L.; Determination of Cr(VI) in leather residues using graphite/paraffin composite electrodes modified with reduced graphene oxide nanosheets. *Science of the Total Environment* **2022**, *834*, 155318. [Crossref] [PubMed]
66. Tiwari, S.; Deb, M. K.; Sen, B. K.; Cloud point extraction and diffuse reflectance-Fourier transform infrared spectroscopic determination of chromium(VI): A probe to adulteration in food stuffs. *Food Chemistry* **2017**, *221*, 47. [Crossref] [PubMed]
67. Barrera, E. G.; Bazanella, D.; Castro, P. W.; Boschetti, W.; Vale, M. G. R.; Dessuy, M. B.; Alternative method for chromium determination in pharmaceutical drugs by HR-CS GF AAS and direct analysis of solid samples. *Microchemical Journal* **2017**, *132*, 365. [Crossref]
68. Ma, Y.; Chen, Y.; Liu, J.; Han, Y.; Ma, S.; Chen, X.; Ratiometric fluorescent detection of chromium(VI) in real samples based on dual emissive carbon dots. *Talanta* **2018**, *185*, 249. [Crossref] [PubMed]
69. Abbasi, S.; Bahiraei, A.; Ultra trace quantification of chromium(VI) in food and water samples by highly sensitive catalytic adsorptive stripping voltammetry with rubeanic acid. *Food Chemistry* **2012**, *133*, 1075. [Crossref]
70. De Souza, G. C. S.; De Santana, É. E. A.; Da Silva, P. A. B.; Freitas, D. V.; Navarro, M.; Paim, A. P. S.; Lavorante, A. F.; Employment of electrochemically synthesized TGA-CdSe quantum dots for Cr³⁺ determination in vitamin supplements. *Talanta* **2015**, *144*, 986. [Crossref] [PubMed]
71. Sanchez-Hachair, A.; Hofmann, A.; Hexavalent chromium quantification in solution: Comparing direct UV-visible spectrometry with 1,5-diphenylcarbazide colorimetry. *Comptes Rendus Chimie* **2018**, *21*, 890. [Crossref]
72. Morvaridzadeh, M.; Estêvão, M. D.; Qorbani, M.; Heydari, H.; Hosseini, A. sadat; Fazelian, S.; Belančić, A.; Persad, E.; Rezamand, G.; Heshmati, J.; The effect of chromium intake on oxidative stress parameters: A systematic review and meta-analysis. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* **2022**, *69*, 126879. [Crossref] [PubMed]
73. Sítio da United States Department of Health and Human Services – Toxicological Profile for Chromium. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.pdf>>. Acesso em: 11 agosto 2024.

74. Mumtaz, K.; Iqbal, S.; Shahida, S.; Shafique, M. A.; Wasim, M.; Ahmad, B.; Synthesis and performance evaluation of diphenylcarbazine functionalized mesoporous silica for selective removal of Cr(VI). *Microporous and Mesoporous Materials* **2021**, *326*, 111361. [Crossref]
75. Wani, K. I.; Naeem, M.; Aftab, T.; Chromium in plant-soil nexus: Speciation, uptake, transport and sustainable remediation techniques. *Environmental Pollution* **2022**, *315*, 120350. [Crossref][PubMed]
76. Jaishankar, M.; Tseten, T.; Anbalagan, N.; Mathew, B. B.; Beeregowda, K. N.; Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology* **2014**, *7*, 60. [Crossref] [PubMed]
77. Mouro, V. G. S.; Martins, A. L. P.; Silva, J.; Menezes, T. P.; Gomes, M. L. M.; Oliveira, J. A.; Melo, F. C. S. A.; Matta, S. L. P.; Subacute testicular toxicity to cadmium exposure intraperitoneally and orally. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity* **2019**, *2019*, ID 3429635. [Crossref] [PubMed]
78. Kraemer, D.; Frei, R.; Viehmann, S.; Bau, M.; Mobilization and isotope fractionation of chromium during water-rock interaction in presence of siderophores. *Applied Geochemistry* **2019**, *102*, 44. [Crossref]
79. Tseng, C. H.; Lee, I. H.; Chen, Y. C.; Evaluation of hexavalent chromium concentration in water and its health risk with a system dynamics model. *Science of the Total Environment* **2019**, *669*, 103. [Crossref] [PubMed]
80. Sítio da United States Environmental Protection Agency – Chromium in Drinking Water. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sdwa/chromium-drinking-water#standard>>. Acesso em: 11 agosto 2024.
81. Conselho Nacional Do Meio Ambiente - Resolução N° 420, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em:<<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2017/09/resolucao-conama-420-2009-gerenciamento-de-ac-s.pdf>>. Acesso em: 11 agosto 2024.
82. Conselho Nacional Do Meio Ambiente - Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em:<https://www.suape.pe.gov.br/images/publicacoes/CONAMA_n.430.2011.pdf>. Acesso em: 11 agosto 2024.
83. Conselho Nacional Do Meio Ambiente - Resolução N° 357, de 17 de maio de 2005. Disponível em:<https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcd_a_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf>. Acesso em: 11 agosto 2024.
84. Ao, M.; Chen, X.; Deng, T.; Sun, S.; Tang, Y.; Morel, J. L.; Qiu, R.; Wang, S.; Chromium biogeochemical behaviour in soil-plant systems and remediation strategies: A critical review. *Journal of Hazardous Materials* **2022**, *424*, 127233. [Crossref] [PubMed]
85. Ertani, A.; Mietto, A.; Borin, M.; Nardi, S.; Chromium in agricultural soils and crops: A review. *Water, Air, and Soil Pollution* **2017**, *228*, 190. [Crossref]
86. Polti, M. A.; Atjián, M. C.; Amoroso, M. J.; Abate, C. M.; Soil chromium bioremediation: Synergic activity of actinobacteria and plants. *International Biodeterioration and Biodegradation* **2011**, *65*, 1175. [Crossref]
87. Kapoor, R. T.; Bani Mfarrej, M. F.; Alam, P.; Rinklebe, J.; Ahmad, P.; Accumulation of chromium in plants and its repercussion in animals and humans. *Environmental Pollution* **2022**, *301*, 119044. [Crossref] [PubMed]
88. Mushtaq, Z.; Liaquat, M.; Nazir, A.; Liaquat, R.; Iftikhar, H.; Anwar, W.; Itrat, N.; Potential of plant growth promoting rhizobacteria to mitigate chromium contamination. *Environmental Technology and Innovation* **2022**, *28*, 102826. [Crossref]
89. López-Bucio, J. S.; Ravelo-Ortega, G.; López-Bucio, J.; Chromium in plant growth and development: Toxicity, tolerance and hormesis. *Environmental Pollution* **2022**, *312*, 120084. [Crossref] [PubMed]
90. Gomes, M. A. da C.; Hauser-Davis, R. A.; Suzuki, M. S.; Vitória, A. P.; Plant chromium uptake and transport, physiological effects and recent advances in molecular investigations. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2017**, *140*, 55. [Crossref] [PubMed]
91. Sinha, V.; Pakshirajan, K.; Chaturvedi, R.; Chromium tolerance, bioaccumulation and localization in plants: An overview. *Journal of Environmental Management* **2018**, *206*, 715. [Crossref] [PubMed]
92. Taju, G.; Abdul Majeed, S.; Nambi, K. S. N.; Sahul Hameed, A. S.; Application of fish cell lines for evaluating the chromium induced cytotoxicity, genotoxicity and oxidative stress. *Chemosphere* **2017**, *184*, 1. [Crossref] [PubMed]
93. Lukina, A. O.; Boutin, C.; Rowland, O.; Carpenter, D. J.; Evaluating trivalent chromium toxicity on wild terrestrial and wetland plants. *Chemosphere* **2016**, *162*, 355. [Crossref] [PubMed]
94. Del Bubba, M.; Ancillotti, C.; Checchini, L.; Ciofi, L.; Fibbi, D.; Gonnelli, C.; Mosti, S.; Chromium accumulation and changes in plant growth, selected phenolics and sugars of wild type and genetically modified *Nicotiana glauca*. *Journal of Hazardous Materials* **2013**, *262*, 394. [Crossref] [PubMed]
95. Islam, M. R.; Biswas, L.; Nasim, S. M.; Islam, M. A.; Haque, M. A.; Huda, A. K. M. N.; Physiological responses of chickpea (*Cicer arietinum*) against chromium toxicity. *Rhizosphere* **2022**, *24*, 100600. [Crossref]
96. Vaiopoulou, E.; Gikas, P.; Effects of chromium on activated sludge and on the performance of wastewater treatment plants: A review. *Water Research* **2012**, *46*, 549. [Crossref] [PubMed]
97. Sharkey, T. D.; Discovery of the canonical Calvin-Benson cycle. *Photosynthesis Research* **2019**, *140*, 235. [Crossref] [PubMed]
98. Kaźmierczak, B.; Molenda, J.; Swat, M.; The adsorption of chromium (III) ions from water solutions on biocarbons obtained from plant waste. *Environmental Technology and Innovation* **2021**, *23*, 101737. [Crossref]
99. Nolasco Sobrinho, P. J.; Tenório, J. A. S.; Reciclagem da poeira e lama geradas na fabricação de aço inoxidável. *Revista Escola de Minas* **2004**, *57*, 121. [Crossref]
100. Cupertino, M. C.; Novaes, R. D.; Santos, E. C.; Neves, A. C.; Silva, E.; Oliveira, J. A.; Matta, S. L. P.; Differential susceptibility of germ and leydig cells to cadmium-mediated toxicity: impact on testis structure, adiponectin levels, and steroidogenesis. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity* **2017**, *2017*, ID 3405089. [Crossref] [PubMed]

101. Cupertino, M. C.; Novaes, R. D.; Santos, E. C.; Bastos, D. S. S.; Santos, D. C. M.; Fialho, M. C. Q.; Matta, S. L. P.; Cadmium-induced testicular damage is associated with mineral imbalance, increased antioxidant enzymes activity and protein oxidation in rats. *Life Sciences* **2017**, *175*, 23. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
102. Turner, T. T.; Lysiak, J. J.; Oxidative stress: A common factor in testicular dysfunction. *Journal of Andrology* **2008**, *29*, 488. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
103. Zhang, G.; Jiang, F.; Chen, Q.; Yang, H.; Zhou, N.; Sun, L.; Zou, P.; Yang, W.; Cao, J.; Zhou, Z.; Ao, L.; Associations of ambient air pollutant exposure with seminal plasma MDA, sperm mtDNA copy number, and mtDNA integrity. *Environment International* **2020**, *136*, 105483. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
104. Du, J.; Shang, X.; Shi, J.; Guan, Y.; Removal of chromium from industrial wastewater by magnetic flocculation treatment: Experimental studies and PSO-BP modelling. *Journal of Water Process Engineering* **2022**, *47*, 102822. [[Crossref](#)]
105. Adhikari, S.; Marcelo-Silva, J.; Beukes, J. P.; van Zyl, P. G.; Coetsee, Y.; Boneschans, R. B.; Siebert, S. J.; Total and hexavalent chromium and other potentially toxic element contamination of useful plant leaves in a polluted mining-smelting region of South Africa and health risks. *Environmental Advances* **2022**, *9*, 100301. [[Crossref](#)]
106. Imanparast, F.; Mashayekhi, F. J.; Kamankesh, F.; Rafiei, F.; Mohaghegh, P.; Alimoradian, A.; Improving the endothelial dysfunction in type 2 diabetes with chromium and vitamin D3 by reducing homocysteine and oxidative stress: A randomized placebo-controlled trial. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* **2020**, *62*, 126639. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
107. Liang, H.; Ge, X.; Xia, D.; Ren, M.; Mi, H.; Pan, L.; The role of dietary chromium supplementation in relieving heat stress of juvenile blunt snout bream *Megalobrama amblycephala*. *Fish and Shellfish Immunology* **2022**, *120*, 23. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
108. Staniek, H.; Krejpcio, Z.; The effects of tricentric chromium(III) propionate complex supplementation on pregnancy outcome and maternal and foetal mineral status in rat. *Food and Chemical Toxicology* **2009**, *47*, 2673. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
109. Brownley, K. A.; Boettiger, C. A.; Young, L.; Cefalu, W. T.; Dietary chromium supplementation for targeted treatment of diabetes patients with comorbid depression and binge eating. *Medical Hypotheses* **2015**, *85*, 45. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
110. Kim, J.; Park, A.; Hwang, J.; Zhao, X.; Kwak, J.; Kim, H. W.; Ku, M.; Yang, J.; Kim, T. Il; Jeong, K. S.; Choi, U.; Lee, H.; Shin, S. J.; KS10076, a chelator for redox-active metal ions, induces ROS-mediated STAT3 degradation in autophagic cell death and eliminates ALDH1+ stem cells. *Cell Reports* **2022**, *40*, 111077. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
111. Asbaghi, O.; Naeini, F.; Ashtary-Larky, D.; Moradi, S.; Zakeri, N.; Eslampour, E.; Kelishadi, M. R.; Naeini, A. A.; Effects of chromium supplementation on lipid profile in patients with type 2 diabetes: A systematic review and dose-response meta-analysis of randomized controlled trials. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* **2021**, *66*, 126741. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
112. Lima, L. M. A.; Silva, A. K. J. P. F.; Mendonça, T. F.; Silva, J. P.; Moura, S. V. N.; Batista, E. K. L.; Lira, E. C.; Silva, W. E.; Belian, M. F.; “Redescobindo e redesenhando” estratégias para obtenção de complexos de vanádio com atividade antidiabética. *Revista Virtual Química* **2021**, *13*, 933. [[Crossref](#)]
113. Li, F.; Wu, X.; Zhao, T.; Zhang, M.; Zhao, J.; Mao, G.; Yang, L.; Anti-diabetic properties of chromium citrate complex in alloxan-induced diabetic rats. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* **2011**, *25*, 218. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
114. Ge, X.; He, X.; Liu, J.; Zeng, F.; Chen, L.; Xu, W.; Shao, R.; Huang, Y.; Farag, M. A.; Capanoglu, E.; El-Seedi, H. R.; Zhao, C.; Liu, B.; Amelioration of type 2 diabetes by the novel 6, 8-guanidyl luteolin quinone-chromium coordination via biochemical mechanisms and gut microbiota interaction. *Journal of Advanced Research* **2022**, *46*, 173. [[Crossref](#)]
115. Dong, J.-L.; Wen, B.; Song, Z.; Chai, J.; Liu, B.; Tian, W.-J.; Liang, G.; Yang, B.-S.; Potential antidiabetic molecule involving a new chromium(III) complex of dipicolinic and metformin as a counter ion: Synthesis, structure, spectroscopy, and bioactivity in mice. *Arabian Journal of Chemistry* **2021**, *14*, 103236. [[Crossref](#)]
116. Asbaghi, O.; Naeini, F.; Ashtary-Larky, D.; Kaviani, M.; Rezaei Kelishadi, M.; Eslampour, E.; Moradi, S.; Mirzadeh, E.; Clark, C. C. T.; Naeini, A. A.; Effects of chromium supplementation on blood pressure, body mass index, liver function enzymes and malondialdehyde in patients with type 2 diabetes: A systematic review and dose-response meta-analysis of randomized controlled trials. *Complementary Therapies in Medicine* **2021**, *60*, 102755. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
117. Drzeżdżon, J.; Piotrowska-Kirschling, A.; Malinowski, J.; Kloska, A.; Gawdzik, B.; Chmurzyński, L.; Jacewicz, D.; Antimicrobial, cytotoxic, and antioxidant activities and physicochemical characteristics of chromium(III) complexes with picolinate, dipicolinate, oxalate, 2,2'-bipyridine, and 4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine as ligands in aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *282*, 441. [[Crossref](#)]
118. Khodavirdipour, A.; Haddadi, F.; Keshavarzi, S.; Chromium Supplementation; negotiation with diabetes *mellitus*, hyperlipidemia and depression. *Journal of Diabetes and Metabolic Disorders* **2020**, *19*, 585. [[Crossref](#)]
119. Liu, B.; Chai, J.; Hu, X.; Zhang, Y.; Nan, J.; Yang, B.; Synthesis, structure, stability and DNA cleavage activities of three Cr(III) complexes with salicylate and ammonium ligands. *Inorganic Chemistry Communications* **2015**, *52*, 27. [[Crossref](#)]
120. Abbay, G.; Gilbert, T. W.; Chromium(III)-citrate complexes: a study using ion exchange and isotachopheresis. *Polyhedron* **1986**, *5*, 1839. [[Crossref](#)]
121. Staniek, H.; Wójciak, R. W.; The combined effect of supplementary Cr(III) propionate complex and iron deficiency on the chromium and iron status in female rats. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* **2018**, *45*, 142. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
122. Jain, S. K.; Kahlon, G.; Morehead, L.; Dhawan, R.; Lieblong, B.; Stapleton, T.; Caldito, G.; Hoeldtke, R.; Levine, S. N.; Bass, P. F.; Effect of chromium dinicocysteinatate supplementation on circulating levels of insulin, TNF- α , oxidative stress, and insulin resistance in type 2 diabetic subjects: Randomized, double-blind, placebo-controlled study. *Molecular Nutrition and Food Research* **2012**, *56*, [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]

123. Sahin, K.; Kucuk, O.; Orhan, C.; Erten, F.; Sahin, N.; Komorowski, J. R.; Effects of supplementing different chromium histidinate complexes on glucose and lipid metabolism and related protein expressions in rats fed a high-fat diet. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* **2021**, *65*, 126723. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
124. Mahmoud, M. A.; Zaitone, S. A.; Ammar, A. M.; Sallam, S. A.; Synthesis, structure and antidiabetic activity of chromium(III) complexes of metformin Schiff-bases. *Journal of Molecular Structure* **2016**, *1108*, 60. [[Crossref](#)]
125. Adam, A. M. A.; Sharshar, T.; Mohamed, M. A.; Ibrahim, O. B.; Refat, M. S.; Study of chemical bonding, physical and biological effect of metformin drug as an organized medicine for diabetes patients with chromium(III) and vanadium(IV) ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2015**, *149*, 323. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
126. Crans, D. C.; Mahroof-Tahir, M.; Johnson, M. D.; Wilkins, P. C.; Yang, L.; Robbins, K.; Johnson, A.; Alfano, J. A.; Godzala, M. E.; Austin, L. T.; Willsky, G. R.; Vanadium(IV) and vanadium(V) complexes of dipicolinic acid and derivatives. Synthesis, X-ray structure, solution state properties: And effects in rats with STZ-induced diabetes. *Inorganica Chimica Acta* **2003**, *356*, 365. [[Crossref](#)]
127. Garin, A. B.; Rakarić, D.; Andrić, E. K.; Kosanović, M. M.; Balić, T.; Perdiš, F.; Synthesis of monosubstituted dipicolinic acid hydrazide derivative and structural characterization of novel Co(III) and Cr(III) complexes. *Polyhedron* **2019**, *166*, 226. [[Crossref](#)]
128. Moradi, F.; Maleki, V.; Saleh-Ghadimi, S.; Kooshki, F.; Pourghassem Gargari, B.; Potential roles of chromium on inflammatory biomarkers in diabetes: A systematic. *Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology* **2019**, *46*, 975. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
129. Staniek, H.; Krejpcio, Z.; Wieczorek, D.; The effects of high dietary doses of chromium(III) complex with propionic acid on nutritional and selected blood indices in healthy female rats. *Biological Trace Element Research* **2016**, *171*, 192. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
130. Kooshki, F.; Tutunchi, H.; Vajdi, M.; Karimi, A.; Niazar, H. R.; Shoorei, H.; Pourghassem Gargari, B.; A comprehensive insight into the effect of chromium supplementation on oxidative stress indices in diabetes mellitus: A systematic review. *Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology* **2021**, *48*, 291. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
131. Chaudhary, S.; Pinkston, J.; Rabile, M. M.; Van Horn, J. D.; Unusual reactivity in a commercial chromium supplement compared to baseline DNA cleavage with synthetic chromium complexes. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2005**, *99*, 787. [[Crossref](#)]
132. Siuki, A. K.; Shahidi, A.; Taherian, P.; Zeraatkar, Z.; Comparing natural and mineral adsorbents in removing chromium from aquatic environment. *Ain Shams Engineering Journal* **2021**, *12*, 2593. [[Crossref](#)]
133. Peng, X.-f.; Zhang, Y.; Fan, B.-q.; Zheng, S.-l.; Wang, X.-j.; Zhang, Y.; Li, P.; Liu, F.-q.; Complexation separation for vanadium and chromium by dithiocarbamate and its application in treatment of chromium–vanadium-bearing slag. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)* **2019**, *29*, 2400. [[Crossref](#)]
134. Hassan, M. H.; Zaghoul, D. A.-A. M.; Mahmoud, M. A.; Abdel-Moaty, Z. N.; Toghan, R.; Protective effect of lactoferrin against chromium induced adverse renal changes in rats: Oxidative stress theory. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology* **2021**, *17*, 181. [[Crossref](#)]
135. Angerasa, F. T.; Kalifa, M. A.; Jembere, A. L.; Genet, M. B.; Spent kaolin filter cake as an effective adsorbent for the removal of hexavalent chromium [Cr (VI)] from aqueous solution: Comparative study of wastewater treatment methods. *South African Journal of Chemical Engineering* **2021**, *38*, 90. [[Crossref](#)]
136. Souza, F. B.; Souza, A. A. U.; Oliveira, J. V.; Souza, S. M. A. G. U.; Green extraction based on emulsion liquid membranes: Removal of Cr(III) from synthetic effluents. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* **2021**, *16*, 100579. [[Crossref](#)]
137. Li, K.; Hanpei, Y.; Lina, W.; Siqi, C.; Ruichen, Z.; Junming, W.; Xiaona, L.; Facile integration of FeS and titanate nanotubes for efficient removal of total Cr from aqueous solution: Synergy in simultaneous reduction of Cr(VI) and adsorption of Cr(III). *Journal of Hazardous Materials* **2020**, *398*, 122834. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
138. Imaz, N.; Ostra, M.; Vidal, M.; Díez, J. A.; Sarret, M.; García-Lecina, E.; Corrosion behaviour of chromium coatings obtained by direct and reverse pulse plating electrodeposition in NaCl aqueous solution. *Corrosion Science* **2014**, *78*, 251. [[Crossref](#)]
139. Lyubenova, T. S.; Ocaña, M.; Carda, J.; Brown ceramic pigments based on chromium(III)-doped titanite obtained by spray pyrolysis. *Dyes and Pigments* **2008**, *79*, 265. [[Crossref](#)]
140. Sangeetha, S.; Basha, R.; Sreeram, K. J.; Sangilimuthu, S. N.; Nair, B. U.; Functional pigments from chromium(III) oxide nanoparticles. *Dyes and Pigments* **2012**, *94*, 548. [[Crossref](#)]
141. Xavier, J. R.; Novel multilayer structural epoxy composite coating containing graphene oxide and silanized chromium carbide for the protection of steel structures. *Journal of Coatings Technology and Research* **2022**, *19*, 1713. [[Crossref](#)]
142. Li, C.; Wei, J.; Chen, M.; Guan, X.; Yang, X.; Li, Z.; Ma, C.; Ye, X.; Ultralow-temperature fabrication of chromium-free zinc-aluminum coatings based on polysilazane. *Materials Chemistry and Physics* **2022**, *278*, 1. [[Crossref](#)]
143. Huang, C. Y.; Chen, Y.; Lin, C. S.; High-temperature oxidation resistance of hot stamping steel with chromium coating electroplated in trivalent chromium bath. *Materials Today Communications* **2022**, *33*, 104363. [[Crossref](#)]
144. Guillen, D. P.; Lee, S.; Hrma, P.; Traverso, J.; Pokorny, R.; Klouzek, J.; Kruger, A. A.; Evolution of chromium, manganese and iron oxidation state during conversion of nuclear waste melter feed to molten glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2020**, *531*, 119860. [[Crossref](#)]
145. Smith-Gray, N.; Stone-Weiss, N.; Karcher, S.; Everts, J.; Sly, J.; Bussey, J.; McCloy, J.; The S solubility of Cr and Al containing simulated low-activity waste glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2022**, *597*, 121924. [[Crossref](#)]

146. Jiao, Y.; Finley, J. J.; Ydstie, B. E.; Polcyn, A.; Figueroa, H.; Digital transformation of glass industry: The adaptive enterprise. *Computers and Chemical Engineering* **2022**, *157*, 107579. [[Crossref](#)]
147. Yurdakul, H.; Turan, S.; Ozel, E.; The mechanism for the colour change of iron chromium black pigments in glazes through transmission electron microscopy techniques. *Dyes and Pigments* **2011**, *91*, 126. [[Crossref](#)]
148. Zier, M.; Stenzel, P.; Kotzur, L.; Stolten, D.; A review of decarbonization options for the glass industry. *Energy Conversion and Management: X* **2021**, *10*, 100083. [[Crossref](#)]
149. Al-Buriahi, M. S.; Alajerami, Y. S. M.; Abouhaswa, A. S.; Alalawi, A.; Nutaro, T.; Tonguc, B.; Effect of chromium oxide on the physical, optical, and radiation shielding properties of lead sodium borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2020**, *544*, 120171. [[Crossref](#)]
150. Cañas, E.; Orts, M. J.; Sánchez, E.; Bellucci, D.; Cannillo, V.; Deposition of bioactive glass coatings based on a novel composition containing strontium and magnesium. *Journal of the European Ceramic Society* **2022**, *42*, 6213. [[Crossref](#)]
151. Fu, L.; Engqvist, H.; Xia, W.; Glass – ceramics in dentistry : a review. *Materials* **2020**, *13*, 1049. [[Crossref](#)]
152. Kokubo, T.; Yamaguchi, S.; Development of novel glass-ceramics for dental applications by the Höland group. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2021**, *558*, 120656. [[Crossref](#)]
153. Huang, D.; Drummond, C. H.; Wang, J.; Blume, R. D.; Incorporation of chromium(III) and chromium(VI) oxides in a simulated basaltic, industrial waste glass-ceramic. *Journal of the American Ceramic Society* **2004**, *87*, 2047. [[Crossref](#)]
154. Srichumpong, T.; Angkulpipat, S.; Prasertwong, S.; Thongpun, N.; Teanchai, C.; Veronesi, P.; Suputtamongkol, K.; Leonelli, C.; Heness, G.; Chaysuwan, D.; Effect of the crystallization time and metal oxide pigments on translucency and the mechanical and physical properties of mica glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2020**, *528*, 119730. [[Crossref](#)]
155. Ke, Z.; Cao, X.; Shan, C.; Shi, L.; Wang, P.; Yang, Y.; Zhao, F.; Cui, J.; Li, J.; Zhou, G.; Guan, M.; Yu, T.; The effect of alkali metal oxide on the properties of borosilicate fireproof glass: Structure, thermal properties, viscosity, chemical stability. *Ceramics International* **2021**, *47*, 19605. [[Crossref](#)]
156. Vaselnia, S. Y.; Aminian, M. K.; Motahari, H.; Banadaki, R. D.; A joint experimental and theoretical study on the structural, electronic and optical properties of malayaite and chromium-doped malayaite structures as pigments. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2020**, *141*, 109402. [[Crossref](#)]
157. Naresh, P.; Babavali, S. K. F.; Babu, A. C.; Rao, P. R.; Rao, N. N.; Optical studies of chromium doped zinc oxy fluoro borate glasses - A possible disordered material for tunable LASERS. *Materials Today: Proceedings* **2021**, *46*, 806. [[Crossref](#)]
158. Hassanzadeh-Tabrizi, S. A.; Influences of Cr content and heat treatment on the optical property of the green mica-nano Cr₂O₃ pearlescent pigment. *Journal of Coatings Technology and Research* **2015**, *12*, 751. [[Crossref](#)]
159. Hansen, E.; Perret, D.; Bardez-Giboire, I.; Mure, S.; Panteix, P. J.; Rapin, C.; Chromium enriched peraluminous glasses: Incorporation limit, crystalline phase equilibrium and impact of chromium on the rheological properties of the glass. *Journal of Nuclear Materials* **2022**, *567*, 153802. [[Crossref](#)]
160. Ianoş, R.; Lazău, R.; Chromium-doped calcium zirconate - A potential red shade pigment: Preparation, characterization and testing. *Dyes and Pigments* **2014**, *105*, 152. [[Crossref](#)]
161. Tekin, H. O.; Susoy, G.; Issa, S. A. M.; Ene, A.; Almisned, G.; Rammah, Y. S.; Ali, F. T.; Algethami, M.; Zakaly, H. M. H.; Heavy metal oxide (HMO) glasses as an effective member of glass shield family: A comprehensive characterization on gamma ray shielding properties of various structures. *Journal of Materials Research and Technology* **2022**, *18*, 231. [[Crossref](#)]
162. Nagarjuna, M.; Naresh, P.; Naresh, P.; Reddy, M. S.; Veeraiiah, N.; Spectroscopic features of chromium ions in Li₂O-BaO-B₂O₃ glasses. *Materials Today: Proceedings* **2021**, *43*, 3034. [[Crossref](#)]
163. Hubert, M.; Faber, A. J.; Akmaz, F.; Sesigur, H.; Alejandro, E.; Maehara, T.; Kahl, S. R.; Stabilization of divalent chromium Cr(II) in soda-lime-silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2014**, *403*, 23. [[Crossref](#)]
164. Wang, P. F.; Jiang, H. Y.; Shi, J. A.; Liu, M.; Gu, L.; Zhou, W.; Orava, J.; Sun, Y. H.; Wang, W. H.; Bai, H. Y.; Regulated color-changing metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds* **2021**, *876*, 160139. [[Crossref](#)]
165. Sampaio, D. V.; Pena, R. B.; Moulton, B. J. A.; Rezende, M. V.; Silva, D. do C.; Silva, R. S.; da Cunha, T. R.; Mastelaro, V. R.; Zanotto, E. D.; Pizani, P. S.; Chromium in lead metasilicate glass: Solubility, valence, and local environment via multiple spectroscopy. *Ceramics International* **2022**, *48*, 173. [[Crossref](#)]
166. Hesamedini, S.; Bund, A.; Trivalent chromium conversion coatings. *Journal of Coatings Technology and Research* **2019**, *16*, 623. [[Crossref](#)]
167. Chen, Z.; Du, Y.; Li, Z.; Sun, D.; Zhu, C.; Synthesis of black pigments containing chromium from leather sludge. *Ceramics International* **2015**, *41*, 9455. [[Crossref](#)]
168. Ghosh, A.; Dastidar, M. G.; Sreekrishnan, T. R.; Bioremediation of chromium complex dyes and treatment of sludge generated during the process. *International Biodeterioration and Biodegradation* **2017**, *119*, 448. [[Crossref](#)]
169. Kaušpediene, D.; Kazlauskienė, E.; Gefeniene, A.; Binkienė, R.; Comparison of the efficiency of activated carbon and neutral polymeric adsorbent in removal of chromium complex dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *179*, 933. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
170. Patel, D. K.; Tipre, D. R.; Dave, S. R.; Enzyme mediated bacterial biotransformation and reduction in toxicity of 1:2 chromium complex AB193 and AB194 dyes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2017**, *77*, 1. [[Crossref](#)]
171. Yuan, S.; Zhang, L.; Liao, S.; Li, M.; Qi, M.; Zhen, Y.; Guo, S.; Static and dynamic finite element analysis of 304 stainless steel rod and wire hot continuous rolling process. *Journal of University of Science and Technology Beijing: Mineral Metallurgy Materials (Eng Ed)* **2008**, *15*, 324. [[Crossref](#)]
172. Hao, Y.; Ma, H.; Wang, Q.; Zhu, C.; He, A.; Complexation behaviour and removal of organic-Cr(III) complexes from the environment: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2022**, *240*, 113676. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]

173. Raj, S.; Singh, H.; Bhattacharya, J.; Treatment of textile industry wastewater based on coagulation-flocculation aided sedimentation followed by adsorption: Process studies in an industrial ecology concept. *Science of the Total Environment* **2023**, *857*, 159464. [[Crossref](#)]
174. Geng, N.; Wang, Y.; Zhang, D.; Fan, X.; Li, E.; Han, Z.; Zhao, X.; Science of the total environment an electro-peroxone oxidation-Fe(III) coagulation sequential conditioning process for the enhanced waste activated sludge dewatering : Bound water release and organics multivariate change. *Science of the Total Environment* **2022**, *833*, 155272. [[Crossref](#)]
175. Diao, Z. H.; Yan, L.; Dong, F. X.; Chen, Z. L.; Guo, P. R.; Qian, W.; Zhang, W. X.; Liang, J. Y.; Huang, S. T.; Chu, W.; Ultrasound-assisted catalytic reduction of Cr(VI) by an acid mine drainage based nZVI coupling with FeS₂ system from aqueous solutions: Performance and mechanism. *Journal of Environmental Management* **2021**, *278*, 111518. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
176. Jędras, A.; Matusik, J.; Rybka, K.; Impregnation of smectite with layered double hydroxides of different chemistry for simultaneous removal of Cr(III) and acid blue dye. *Journal of Water Process Engineering* **2022**, *50*, 103252. [[Crossref](#)]
177. Amalina, F.; Syukor, A.; Razak, A.; Krishnan, S.; Zularisam, A. W.; Nasrullah, M.; Dyes removal from textile wastewater by agricultural waste as an absorbent – A review. *Cleaner Waste Systems* **2022**, *3*, 100051. [[Crossref](#)]
178. Rezgui, S.; Ghazouani, M.; Bousselmi, L.; Akrou, H.; Efficient treatment for tannery wastewater through sequential electro-Fenton and electrocoagulation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2022**, *10*, 107424. [[Crossref](#)]
179. Liu, W.; Ni, J.; Yin, X.; Synergy of photocatalysis and adsorption for simultaneous removal of Cr(VI) and Cr(III) with TiO₂ and titanate nanotubes. *Water Research* **2014**, *53*, 12. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
180. Martín-Domínguez, A.; Rivera-Huerta, M. L.; Pérez-Castrejón, S.; Garrido-Hoyos, S. E.; Villegas-Mendoza, I. E.; Gelover-Santiago, S. L.; Drogui, P.; Buelna, G.; Chromium removal from drinking water by redox-assisted coagulation: Chemical versus electrocoagulation. *Separation and Purification Technology* **2018**, *200*, 266. [[Crossref](#)]
181. Kurniawan, S. B.; Imron, M. F.; Chik, C. E. N. C. E.; Owodunni, A. A.; Ahmad, A.; Alnawajha, M. M.; Rahim, N. F. M.; Said, N. S. M.; Abdullah, S. R. S.; Kasan, N. A.; Ismail, S.; Othman, A. R.; Hasan, H. A.; What compound inside biocoagulants/ bioflocculants is contributing the most to the coagulation and flocculation processes? *Science of the Total Environment* **2022**, *806*, 150902. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
182. Wei, G.; Qu, J.; Yu, Z.; Li, Y.; Guo, Q.; Qi, T.; Mineralizer effects on the synthesis of amorphous chromium hydroxide and chromium oxide green pigment using hydrothermal reduction method. *Dyes and Pigments* **2015**, *113*, 487. [[Crossref](#)]
183. Hidalgo-Ulloa, A.; Buisman, C.; Weijma, J.; Metal sulfide precipitation mediated by an elemental sulfur-reducing thermoacidophilic microbial culture from a full-scale anaerobic reactor. *Hydrometallurgy* **2022**, *213*, 105950. [[Crossref](#)]
184. Gunarathne, V.; Rajapaksha, A. U.; Vithanage, M.; Alessi, D. S.; Selvasembian, R.; Naushad, M.; You, S.; Oleszczuk, P.; Ok, Y. S.; Hydrometallurgical processes for heavy metals recovery from industrial sludges. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2022**, *52*, 1022. [[Crossref](#)]
185. Kiliç, E.; Puig, R.; Baquero, G.; Font, J.; Çolak, S.; Güler, D.; Environmental optimization of chromium recovery from tannery sludge using a life cycle assessment approach. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *192*, 393. [[Crossref](#)]
186. Tang, Y.; Zhao, J.; Zhou, J.; Zeng, Y.; Zhang, W.; Shi, B.; Highly efficient removal of Cr(III)-poly(acrylic acid) complex by coprecipitation with polyvalent metal ions: Performance, mechanism, and validation. *Water Research* **2020**, *178*, 115807. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
187. Lu, J.; Fan, R.; Wu, H.; Zhang, W.; Li, J.; Zhang, X.; Sun, H.; Liu, D.; Simultaneous removal of Cr(VI) and Cu(II) from acid wastewater by electrocoagulation using sacrificial metal anodes. *Journal of Molecular Liquids* **2022**, *359*, 119276. [[Crossref](#)]
188. Yue, T.; Niu, Z.; Hu, Y.; Han, H.; Lyu, D.; Sun, W.; Cr(III) and Fe(II) recovery from the polymetallic leach solution of electroplating sludge by Cr(III)-Fe(III) coprecipitation on maghemite. *Hydrometallurgy* **2019**, *184*, 132. [[Crossref](#)]
189. Kumar, U.; Singh, R. S.; Mandal, J.; Nayak, A. K.; Jha, A. K.; Removal of As(III) and Cr(VI) from aqueous solutions by Bixa orellana leaf biosorbent and As(III) removal using bacterial isolates from heavy metal contaminated site. *Journal of the Indian Chemical Society* **2022**, *99*, 100334. [[Crossref](#)]
190. Guan, X.; Yuan, X.; Zhao, Y.; Wang, H.; Wang, H.; Bai, J.; Li, Y.; Application of functionalized layered double hydroxides for heavy metal removal: A review. *Science of the Total Environment* **2022**, *838*, 155693. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
191. Dong, Y.; Kong, X.; Luo, X.; Wang, H.; Adsorptive removal of heavy metal anions from water by layered double hydroxide: A review. *Chemosphere* **2022**, *303*, 134685. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
192. Nakazawa, Y.; Abe, T.; Matsui, Y.; Shinno, K.; Kobayashi, S.; Shirasaki, N.; Matsushita, T.; Differences in removal rates of virgin/decayed microplastics, viruses, activated carbon, and kaolin/montmorillonite clay particles by coagulation, flocculation, sedimentation, and rapid sand filtration during water treatment. *Water Research* **2021**, *203*, 117550. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
193. Mahmoodi, N. M.; Taghizadeh, M.; Taghizadeh, A.; Abdi, J.; Hayati, B.; Shekarchi, A. A.; Bio-based magnetic metal-organic framework nanocomposite: Ultrasound-assisted synthesis and pollutant (heavy metal and dye) removal from aqueous media. *Applied Surface Science* **2019**, *480*, 288. [[Crossref](#)]
194. Qiu, Y.; Zhang, Q.; Gao, B.; Li, M.; Fan, Z.; Sang, W.; Hao, H.; Wei, X.; Removal mechanisms of Cr(VI) and Cr(III) by biochar supported nanosized zero-valent iron: Synergy of adsorption, reduction and transformation. *Environmental Pollution* **2020**, *265*, 115018. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
195. Essebaai, H.; Lgaz, H.; Alrashdi, A. A.; Habsaoui, A.; Lebki, A.; Marzak, S.; Rifi, E. H.; Green and eco-friendly montmorillonite clay for the removal of Cr(III) metal ion from aqueous environment: Montmorillonite clay for the removal of Cr(III) metal ion from aqueous solutions. *Int. International*

- Journal of Environmental Science and Technology* **2022**, *19*, 2443. [[Crossref](#)]
196. Chen, T.; Zhou, Z.; Xu, S.; Wang, H.; Lu, W.; Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge. *Bioresource Technology* **2015**, *190*, 388. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 197. Zhao, J.; Yu, L.; Zhou, F.; Ma, H.; Yang, K.; Wu, G.; Synthesis and characterization of activated carbon from sugar beet residue for the adsorption of hexavalent chromium in aqueous solutions. *RSC Advances* **2021**, *11*, 8025. [[Crossref](#)]
 198. Sun, Y.; Yu, F.; Li, L.; Ma, J.; Adsorption-reduction synergistic effect for rapid removal of Cr (VI) ions on superelastic NH₂-graphene sponge. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *421*, 129933. [[Crossref](#)]
 199. Babu Poudel, M.; Shin, M.; Joo Kim, H.; Interface engineering of MIL-88 derived MnFe-LDH and MnFe₂O₃ on three-dimensional carbon nanofibers for the efficient adsorption of Cr(VI), Pb(II), and As(III) ions. *Separation and Purification Technology* **2022**, *287*, 120463. [[Crossref](#)]
 200. Wu, S.; Ge, Y.; Wang, Y.; Chen, X.; Li, F.; Xuan, H.; Li, X.; Adsorption of Cr(VI) on nano UiO-66-NH₂ MOFs in water. *Environmental Technology* **2018**, *39*, 1937. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 201. Feng, J.; Xiong, S.; Ren, L.; Wang, Y.; Atomic layer deposition of TiO₂ on carbon-nanotubes membrane for capacitive deionization removal of chromium from water. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2022**, *45*, 15. [[Crossref](#)]
 202. Neolaka, Y. A. B.; Lawa, Y.; Naat, J.; Riwu, A. A. P.; Mango, A. W.; Darmokoeseoemo, H.; Widyaningrum, B. A.; Iqbal, M.; Kusuma, H. S.; Efficiency of activated natural zeolite-based magnetic composite (ANZ-Fe₃O₄) as a novel adsorbent for removal of Cr(VI) from wastewater. *Journal of Materials Research and Technology* **2022**, *18*, 2896. [[Crossref](#)]
 203. Korpe, S.; Rao, P. V.; A comparative analysis of degradation efficiencies using alum and orange peel waste for the treatment of tannery wastewater. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **2022**, *54*, 102860. [[Crossref](#)]
 204. Pushkar, B.; Sevak, P.; Parab, S.; Nilkanth, N.; Chromium pollution and its bioremediation mechanisms in bacteria: A review. *Journal of Environmental Management* **2021**, *287*, 112279. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 205. Moyo, S.; Makhanya, B. P.; Zwane, P. E.; Use of bacterial isolates in the treatment of textile dye wastewater: A review. *Heliyon* **2022**, *8*, e09632. [[Crossref](#)]
 206. Chen, D.; Zhang, H.; Wang, Q.; Shao, M.; Li, X.; Chen, D.; Zeng, R.; Song, Y.; Intraspecific variations in cadmium tolerance and phytoaccumulation in giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Journal of Hazardous Materials* **2020**, *395*, 122672. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 207. Fei, Y.; Chen, S.; Wang, Z.; Chen, T.; Zhang, B.; Woodchip-sulfur based mixotrophic biotechnology for hexavalent chromium detoxification in the groundwater. *Journal of Environmental Management* **2022**, *324*, 116298. [[Crossref](#)]
 208. Reyes-Romero, B.; Gutiérrez-López, A. N.; Hernández-Altamirano, R.; Mena-Cervantes, V. Y.; Ruiz-Baca, E.; Neri-Torres, E. E.; Chairez, I.; García-Solares, S. M.; Vazquez-Arenas, J.; Removal of concentrated Cr(III) from real tannery wastewater using abiotic and anaerobic processes with native microbial consortia. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, *9*, 104626. [[Crossref](#)]
 209. Rangabhashiyam, S.; Balasubramanian, P.; Biosorption of hexavalent chromium and malachite green from aqueous effluents, using *Cladophora sp.* *Chemistry and Ecology* **2018**, *34*, 371. [[Crossref](#)]
 210. Rezaei, H.; Biosorption of chromium by using *Spirulina sp.* *Arabian Journal of Chemistry* **2016**, *9*, 846. [[Crossref](#)]
 211. Hossain, K. F. B.; Sikder, M. T.; Rahman, M. M.; Uddin, M. K.; Kurasaki, M.; Investigation of chromium removal efficacy from tannery effluent by synthesized chitosan from crab shell. *Arabian Journal for Science and Engineering* **2017**, *42*, 1569. [[Crossref](#)]
 212. Aranda-García, E.; Cristiani-Urbina, E.; Effect of pH on hexavalent and total chromium removal from aqueous solutions by avocado shell using batch and continuous systems. *Environmental Science and Pollution Research* **2019**, *26*, 3157. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 213. Dinh, V. P.; Huynh, T. D. T.; Le, H. M.; Nguyen, V. D.; Dao, V. A.; Hung, N. Q.; Tuyen, L. A.; Lee, S.; Yi, J.; Nguyen, T. D.; Tan, L. V.; Insight into the adsorption mechanisms of methylene blue and chromium(III) from aqueous solution onto pomelo fruit peel. *RSC Advances* **2019**, *9*, 25847. [[Crossref](#)]
 214. Giri, R.; Kumari, N.; Behera, M.; Sharma, A.; Kumar, S.; Kumar, N.; Singh, R.; Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution using pomegranate peel as low-cost biosorbent. *Environmental Sustainability* **2021**, *4*, 401. [[Crossref](#)]
 215. Elangovan, R.; Philip, L.; Chandraraj, K.; Biosorption of chromium species by aquatic weeds: Kinetics and mechanism studies. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *152*, 100. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 216. Sharma, S.; Malaviya, P.; Bioremediation of tannery wastewater by chromium resistant novel fungal consortium. *Ecological Engineering* **2016**, *91*, 419. [[Crossref](#)]
 217. Masinire, F.; Adenuga, D. O.; Tichapondwa, S. M.; Chirwa, E. M. N.; Phytoremediation of Cr(VI) in wastewater using the vetiver grass (*Chrysopogon zizanioides*). *Minerals Engineering* **2021**, *172*, 107141. [[Crossref](#)]
 218. Gonçalves, A. C.; Nacke, H.; Schwantes, D.; Campagnolo, M. A.; Miola, A. J.; Tarley, C. R. T.; Dragunski, D. C.; Suquila, F. A. C.; Adsorption mechanism of chromium(III) using biosorbents of *Jatropha curcas* L. *Environ. Environmental Science and Pollution Research* **2017**, *24*, 21778. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 219. Coelho, G. F.; Gonçalves, A. C.; Schwantes, D.; Rodríguez, E. Á.; Tarley, C. R. T.; Dragunski, D.; Conradi Junior, E.; Removal of Cd(II), Pb(II) and Cr(III) from water using modified residues of *Anacardium occidentale* L. *Applied Water Science* **2018**, *8*, 1. [[Crossref](#)]
 220. Azam, M.; Wabaidur, S. M.; Khan, M. R.; Islam, M. S.; Al-Resayes, S. I.; Removal of chromium(III) and cadmium(II) heavy metal ions from aqueous solutions using treated date seeds: An eco-friendly method. *Molecules* **2021**, *26*, 3718. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 221. Thabede, P. M.; Shooto, N. D.; Xaba, T.; Naidoo, E. B.; Adsorption studies of toxic cadmium(II) and chromium(VI)

- ions from aqueous solution by activated black cumin (*Nigella sativa*) seeds. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2020**, *8*, 104045. [Crossref]
222. Korbel, K. L.; Rutledge, H.; Hose, G. C.; Eberhard, S. M.; Andersen, M. S.; Dynamics of microbiotic patterns reveal surface water groundwater interactions in intermittent and perennial streams. *Science of the Total Environment* **2022**, *811*, 152380. [Crossref] [PubMed]
223. Chen, K. Y.; Tzou, Y. M.; Chan, Y. T.; Wu, J. J.; Teah, H. Y.; Liu, Y. T.; Removal and simultaneous reduction of Cr(VI) by organo-Fe(III) composites produced during coprecipitation and coagulation processes. *Journal of Hazardous Materials* **2019**, *376*, 12. [Crossref][PubMed]
224. de Souza, P. O.; Sinhoro, V.; Crizel, M. G.; Pires, N.; Sanches Filho, P. J.; Picoloto, R. S.; Duarte, F. A.; Pereira, C. M. P.; Mesko, M. F.; Bioremediation of chromium and lead in wastewater from chemistry laboratories promotes by cyanobacteria. *Bioresource Technology Reports* **2022**, *19*, 3. [Crossref]
225. Samuel, M. S.; Selvarajan, E.; Chidambaram, R.; Patel, H.; Brindhadevi, K.; Clean approach for chromium removal in aqueous environments and role of nanomaterials in bioremediation: Present research and future perspective. *Chemosphere* **2021**, *284*, 131368. [Crossref] [PubMed]
226. Xie, B.; Shan, C.; Xu, Z.; Li, X.; Zhang, X.; Chen, J.; Pan, B.; One-step removal of Cr(VI) at alkaline pH by UV/sulfite process: Reduction to Cr(III) and *in situ* Cr(III) precipitation. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *308*, 791. [Crossref]
227. Huang, B.; Qi, C.; Yang, Z.; Guo, Q.; Chen, W.; Zeng, G.; Pd/Fe₃O₄ nanocatalysts for highly effective and simultaneous removal of humic acids and Cr(VI) by electro-Fenton with H₂O₂ in situ electro-generated on the catalyst surface. *Journal of Catalysis* **2017**, *352*, 337. [Crossref]
228. Doumbi, R. T.; Bertrand Noumi, G.; Ngobtchok, B.; Domga.; Tannery wastewater treatment by electro-Fenton and electro-persulfate processes using graphite from used batteries as free-cost electrode materials. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* **2022**, *5*, 100190. [Crossref]
229. Dubey, S.; Joshi, A.; Trivedi, R.; Pal, D.; Electro-peroxone treatment of rice grain based distillery biodigester effluent: COD and color removal. *Water Resources and Industry* **2021**, *25*, 100142. [Crossref]
230. Pan, B.; Jin, W.; Liu, B.; Zheng, S.; Wang, S.; Du, H.; Zhang, Y.; Cleaner production of vanadium oxides by cation-exchange membrane-assisted electrolysis of sodium vanadate solution. *Hydrometallurgy* **2017**, *169*, 440. [Crossref]
231. Zhong, J.; Ding, C.; Kim, H.; McCallum, T.; Ye, K.; Alternating current electrolysis: a photoredox catalysis mimic and beyond. *Green Synthesis and Catalysis* **2022**, *3*, 4. [Crossref]
232. Chen, C.; Liu, P.; Li, Y.; Tian, H.; Zhang, Y.; Zheng, X.; Liu, R.; Zhao, M.; Huang, X.; Electro-peroxone enables efficient Cr removal and recovery from Cr(III) complexes and inhibits intermediate Cr(VI) generation in wastewater: Performance and mechanism. *Water Research* **2022**, *218*, 118502. [Crossref] [PubMed]
233. Ma, J.; Liu, C.; Chen, K.; Removal of Cr(VI) species from water with a newly-designed adsorptive treatment train. *Separation and Purification Technology* **2020**, *234*, 116041. [Crossref]
234. Pedrotti, M. F.; Santos, D.; Cauduro, V. H.; Bizzi, C. A.; Flores, E. M. M.; Ultrasound-assisted extraction of chromium from tanned leather shavings: A promising continuous flow technology for the treatment of solid waste. *Ultrasonics Sonochemistry* **2022**, *89*, 106124. [Crossref] [PubMed]
235. Behrouzeh, M.; Mehdi, M.; Danesh, E.; Application of photo-Fenton, plectro-Fenton and photo-electro-Fenton processes for the treatment of DMSO and DMAC wastewaters. *Arabian Journal of Chemistry* **2022**, *15*, 104229. [Crossref]
236. Liu, F.; Zhao, J.; Ma, Y.; Liu, Z.; Xu, Y.; Zhang, H.; Removal of diesel from soil washing effluent by electro-enhanced Fe₂+ activated persulfate process. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2022**, *906*, 115995. [Crossref]
237. Ghosh, S.; Othmani, A.; Malloum, A.; Ke Christ, O.; Onyeaka, H.; AlKafaas, S. S.; Nnaji, N. D.; Bornman, C.; Al-Sharif, Z. T.; Ahmadi, S.; Dehghani, M. H.; Mubarak, N. M.; Tyagi, I.; Karri, R. R.; Koduru, J. R.; Suhas.; Removal of mercury from industrial effluents by adsorption and advanced oxidation processes: A comprehensive review. *Journal of Molecular Liquids* **2022**, *367*, 120491. [Crossref]
238. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentos De Química Analítica*, 8a. ed., Thomson: Washington, 2012.
239. Sukhatskiy, Y.; Shepida, M.; Sozanskyi, M.; Znak, Z.; Gogate, P. R.; Periodate-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. *Separation and Purification Technology* **2023**, *304*, 122305. [Crossref]
240. Ghajar, A. Y.; Abbar, A. H.; Applications of advanced oxidation processes (Electro-Fenton and sono-electro-Fenton) for COD removal from hospital wastewater: Optimization using response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection* **2023**, *169*, 481. [Crossref]
241. Qi, F.; Zeng, Z.; Wen, Q.; Huang, Z.; Wang, Y.; Xu, Y.; Asymmetric enhancement of persulfate activation by N-doped carbon microelectrode: Electro-adsorption and activation pathway regulation. *Separation and Purification Technology* **2022**, *301*, 121916. [Crossref]
242. Zhou, H.; Lu, D.; Fang, S.; Liu, C.; Chen, Y.; Hu, Y.; Prompting direct single electron transfer to produce non-radical IO₂/H* by electro-activating peroxydisulfate process with core-shell cathode. *Journal of Environmental Management* **2021**, *287*, 112294. [Crossref]
243. Yu, Y.; Xiong, Z.; Huang, B.; Wang, X.; Du, Y.; Synchronous removal of pharmaceutical contaminants and inactivation of pathogenic microorganisms in real hospital wastewater by electro-peroxone process. *Environment International* **2022**, *168*, 107453. [Crossref]
244. Pi, S. Y.; Wang, Y.; Pu, C.; Mao, X.; Liu, G. L.; Wu, H. M.; Liu, H.; Cr(VI) reduction coupled with Cr(III) adsorption/precipitation for Cr(VI) removal at near neutral pHs by polyaniline nanowires-coated polypropylene filters. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2021**, *123*, 166. [Crossref]
245. Biju, L. M.; Pooshana, V.; Kumar, P. S.; Gayathri, K. V.; Ansar, S.; Govindaraju, S.; Treatment of textile wastewater containing mixed toxic azo dye and chromium(VI) by haloalkaliphilic

- bacterial consortium. *Chemosphere* **2022**, 287, 132280. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
246. Feng, L.; Liu, J.; Guo, Z.; Pan, T.; Wu, J.; Li, X.; Liu, B.; Zheng, H.; Reactive black 5 dyeing wastewater treatment by electrolysis-Ce (IV) electrochemical oxidation technology: Influencing factors, synergy and enhancement mechanisms. *Separation and Purification Technology* **2022**, 285, 120314. [[Crossref](#)]
247. Wang, K.; Li, H.; Yang, Y.; Wang, P.; Zheng, Y.; Song, L.; Making cathode composites more efficient for electro-Fenton and bio-electro-Fenton systems : A review. *Separation and Purification Technology* **2023**, 304, 122302. [[Crossref](#)]
248. Shivakumar, S.; Lim, H.; An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. *Energy Reports* **2022**, 8, 13793. [[Crossref](#)]
249. Gu, J.; Xie, J.; Li, S.; Song, G.; Zhou, M.; Highly efficient electro-peroxone enhanced by oxygen-doped carbon nanotubes with triple role of *in-situ* H₂O₂ generation, activation and catalytic ozonation. *Chemical Engineering Journal* **2023**, 452, 139597. [[Crossref](#)]
250. Luo, J. H.; Li, J.; Yang, Z. P.; Liu, X. F.; Removal of chromium(III) from aqueous waste solution by predispersed solvent extraction. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)* **2013**, 23, 524. [[Crossref](#)]
251. Ying, Z.; Song, Y.; Zhu, K.; Wu, G.; Ju, Y.; Wei, Q.; Ren, X.; A cleaner and sustainable method to recover vanadium and chromium from the leaching solution based on solvent extraction. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2022**, 10, 107384. [[Crossref](#)]
252. Özyonar, F.; Gökkuş, Ö.; Sabuni, M.; Removal of disperse and reactive dyes from aqueous solutions using ultrasound-assisted electrocoagulation. *Chemosphere* **2020**, 258, 127325. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]