

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ – UFPR**

**Programa de Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos – PGSISCO**

**COMPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA DE ELEMENTOS TRAÇOS E  
MAJORITÁRIOS NO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ E  
NA BAÍA DE GUARATUBA – PARANÁ**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos, do Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Sistemas Costeiros e Oceânicos, linha de pesquisa Biogeoquímica e Poluição Marinha

Orientador: Profa. Dra. Eunice da Costa Machado

**Pontal do Paraná, 2012**

A683c Arévalo, Priscilla Rezende  
Composição atmosférica de elementos traços e majoritários no  
Complexo Estuarino de Paranaguá e na Baía de Guaratuba – Paraná.  
/ Priscilla Rezende Arévalo. – Pontal do Paraná, 2011.  
30 f.; 29 cm.

Orientador: Profa. Dra. Eunice da Costa Machado.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em  
Sistemas Costeiros e Oceânicos, Centro de Estudos do Mar, Setor  
de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

1. Atmosfera - composição. 2. Elementos traços. 3. Elementos  
majoritários. I. Título. II. Eunice da Costa Machado. III. Universi-  
dade Federal do Paraná.

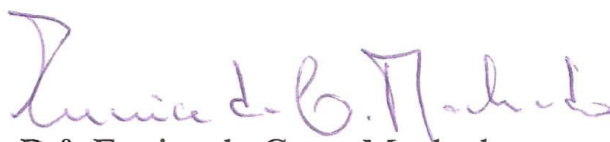
CDD 551.511

*“Deposição atmosférica de elementos traço e majoritários no Complexo Estuarino de Paranaguá e na baía de Guaratuba - Paraná”*

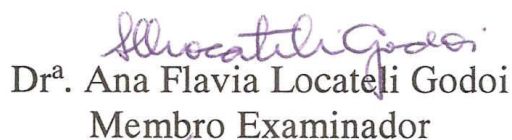
POR

Priscilla Rezende Arévalo

Dissertação nº 83 aprovada como requisito parcial do grau de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:



Dr<sup>a</sup>. Eunice da Costa Machado  
Orientadora e Presidente



Dr<sup>a</sup>. Ana Flavia Locateli Godoi  
Membro Examinador



Dr. Willian Zamboni de Mello  
Membro Examinador

Pontal do Paraná, 28/03/2011.



Curso de Pós-Graduação em Sistemas  
Costeiros e Oceânicos da UFPR

Centro de Estudos do Mar - Setor Ciências da Terra - UFPR  
Avn. Beira-mar, s/n.º - Bain. Pontal do Sul - Pontal do Paraná - Paraná - Brasil  
Tel. (41)3511 8644 - Fax (41)3511 8644 - www.cem.ufpr.br/pgsisco - pgsisco@ufpr.br

## TERMO DE APROVAÇÃO

Priscilla Rezende Arévalo

### Deposição atmosférica de elementos traço e majoritários no Complexo Estuarino de Paranaguá e na baía de Guaratuba - Paraná

Dissertação aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de  
Mestre em Sistemas Costeiros e Oceânicos, da Universidade Federal do  
Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Dr<sup>a</sup>. Eunice da Costa Machado  
Orientadora e Presidente

Dr<sup>a</sup>. Ana Flavia Locateli Godoi  
Membro Examinador

Dr. Willian Zamboni de Mello  
Membro Examinador

Pontal do Paraná, 28/03/2011.

**Composição atmosférica de elementos traços e majoritários no Complexo Estuarino de Paranaguá e na Baía de Guaratuba – Paraná**

**Atmospheric composition of trace and major elements in the Estuarine Complex of Paranaguá and Guaratuba Bay - Paraná**

**Revista pretendida:** Environmental Monitoring and Assessment, ISSN (0167-6369), Qualis CAPES = Estrato B2.

Priscilla R. Arévalo<sup>1\*</sup>; Eunice C. Machado<sup>1</sup>; E. Silva-Filho<sup>2</sup>, Maria R. O. Casartelli<sup>3</sup>, Maurício G. Camargo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Estudos do Mar da Universidade Federal do Paraná, CEP 83255-000, Pontal do Paraná, PR, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Federal Fluminense, CEP 24020-141, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil.

<sup>3</sup>Instituto Oceanográfico da Universidade Federal do Rio Grande, CEP 96201-900, Rio Grande, RS, Brasil.

**Keywords:** atmospheric composition, trace elements, major elements.

**Palavras-chave:** composição atmosférica, elementos traços, elementos majoritários.

\*Corresponding author: [priscillaoceano@yahoo.com.br](mailto:priscillaoceano@yahoo.com.br)

## SUMÁRIO

<b>RESUMO .....</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>2</b>
<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>4</b>
<b>Área de estudo.....</b>	<b>4</b>
<b>Metodologia amostral.....</b>	<b>5</b>
<b>Metodologia analítica e qualidade dos dados .....</b>	<b>7</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>9</b>
<b>Balço iônico (<math>\Delta</math>Ion %) .....</b>	<b>9</b>
<b>Fatores meteorológicos .....</b>	<b>10</b>
<b>Elementos majoritários na precipitação atmosférica .....</b>	<b>10</b>
<b>Varição dos valores de pH e condutividade elétrica .....</b>	<b>13</b>
<b>Neutralização da acidez da precipitação.....</b>	<b>14</b>
<b>Elementos traços na precipitação atmosférica .....</b>	<b>15</b>
<b>Origens dos elementos traços e majoritários na água da chuva .....</b>	<b>17</b>
<i>Avaliação dos fatores de enriquecimentos para os elementos majoritários .....</i>	<i>17</i>
<i>Avaliação das diferentes fontes de elementos majoritários .....</i>	<i>19</i>
<i>Avaliação dos fatores de enriquecimento para os elementos traços.....</i>	<i>19</i>
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>21</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>21</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>22</b>

# **Composição atmosférica de elementos traços e majoritários no Complexo Estuarino de Paranaguá e na Baía de Guaratuba – Paraná**

## **RESUMO**

O presente estudo efetuou um levantamento preliminar sobre a composição química da precipitação atmosférica no litoral do estado do Paraná. As amostragens foram realizadas em três períodos, de maio a setembro/2010, em quatro diferentes áreas. As variáveis analisadas foram pH, condutividade e os principais íons majoritários e elementos traços. Os resultados revelaram a ocorrência de precipitação levemente ácida nos pontos investigados. O gás  $\text{NH}_3$  e os carbonatos de cálcio e magnésio foram os principais constituintes alcalinos responsáveis pela neutralização parcial da acidez da chuva. As espécies iônicas dominantes foram o  $\text{Cl}^-$  e o  $\text{Na}^+$ , seguidos pelo  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ . Entre os elementos traços, Zn foi o mais abundante, seguido pelo Al, Fe, Mn, Cu, Ba e V. A análise de fatores de enriquecimento marinho e crustal possibilitou a identificação das diferentes fontes dos elementos analisados. A origem dos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  foi essencialmente marinha, enquanto que a dos elementos Al e Fe foi exclusivamente continental. Em contraste,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e Zn foram associados principalmente com as atividades antrópicas.

**Palavras-chave:** composição atmosférica, elementos traços, elementos majoritários.

## **Atmospheric composition of trace and major elements in the Estuarine Complex of Paranaguá and Guaratuba Bay – Paraná**

## **ABSTRACT**

A preliminary survey on the chemical composition of precipitation on the coast of Paraná state was performed. Rain water samples were collected in three periods - from May to September 2010 - in four different areas and analyzed for pH, conductivity and major and trace elements. The results revealed the occurrence of slightly acidic precipitation in the investigated locations. The gas  $\text{NH}_3$  and the calcium and magnesium carbonates were the main alkaline constituents responsible for the partial neutralization of acid rain. The dominant ionic species were  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Na}^+$  followed by  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{K}^+$ . Among the trace elements, Zn was the most abundant, followed by Al, Fe, Mn, Cu, Ba and V. The enrichment factors for rainwater constituents in relation to crustal and marine composition enabled the identification of different sources of the examined elements. The origin of the ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$  was essentially marine, while the origin of the elements Al and Fe was exclusively continental. In contrast,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and Zn were associated mainly with human activities.

**Keywords:** atmospheric composition, trace elements, major elements.

## INTRODUÇÃO

As deposições atmosféricas constituem um dos principais mecanismos da ciclagem e redistribuição dos vários elementos químicos sobre a superfície do planeta, desempenhando um papel fundamental nos processos biogeoquímicos continentais e costeiros (de Souza et al. 2006). Por isso, o seu conhecimento quali-quantitativo é essencial para a compreensão dos ciclos biogeoquímicos dos elementos e da influência antrópica sobre os mesmos (Rodrigues et al. 2007).

O aumento da industrialização, bem como o crescimento da população urbana, tem aumentado a demanda de energia, acarretando em maiores emissões de poluentes para a atmosfera (aerossóis, compostos orgânico voláteis,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  e elementos traços) (García et al. 2006; Casartelli et al. 2008; Teixeira et al. 2008; Takamatsu et al. 2010).

A transferência de espécies químicas da atmosfera para as águas costeiras ocorre por caminhos diretos de deposição, através da deposição úmida (precipitação) e seca (na ausência de chuva), e também através de caminhos indiretos, primeiro por deposição sobre a superfície continental e subsequente remoção por escoamento (Ayars e Gao 2007).

A importância relativa das deposições seca e úmida varia entre as localidades e depende de vários fatores, como: o estado físico da espécie química (gasoso ou particulado) e sua solubilidade na água; a distância das fontes emissoras; as condições meteorológicas, como direção predominante do vento, frequência e intensidade dos eventos de chuva; o movimento das massas de ar; a distribuição do tamanho das partículas atmosféricas e a natureza da superfície de deposição (Avila e Rodrigo 2004; Al-Momani 2008).

Em geral, a deposição seca é mais eficiente na remoção de espécies químicas de origem crustal ou marinha, associadas às partículas mais grosseiras, que se depositam nas proximidades de suas fontes emissoras. A deposição úmida é mais eficaz na remoção de espécies químicas de origem principalmente antrópica, associadas às partículas menores, que são transferidas até longas distâncias das suas fontes emissoras e depositadas em áreas remotas ou áreas pouco influenciadas por emissões antropogênicas (Jickells 1995; Zheng et al. 2005; Hsu et al. 2010).

Os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ) e dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), emitidos principalmente pela queima de combustíveis fósseis e atividades industriais, são convertidos em ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), respectivamente, e podem reduzir o valor do pH da água da chuva de 5,6 (de Souza et al. 2006), ocasionando a acidificação do solo e dos corpos d'água superficiais, com conseqüentes danos aos ecossistemas continentais e costeiros (Gülsoy et al. 1999; Huang et al. 2008; Cao et al. 2009; Das et al. 2010).

Todavia, altas concentrações de espécies alcalinas na atmosfera, como os carbonatos de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e magnésio ( $\text{MgCO}_3$ ), e o gás amônia ( $\text{NH}_3$ ), podem neutralizar os ácidos presentes na água da chuva, controlando a acidez da precipitação. Com isso, o conhecimento dos mecanismos que fazem parte da neutralização da acidez da chuva é tão importante quanto a compreensão das diferentes fontes de espécies ácidas (Al-Momani et al. 1995; Zhang et al. 2007).

Nas zonas costeiras e oceânicas, a deposição atmosférica de nitrogênio (N) e ferro (Fe) representa uma fonte importante de nutrientes capazes de estimular a produção primária marinha (Paerl 1997; Bowie et al. 2002; Carstensen et al. 2005; Trebs et al. 2006; Dunajska et al. 2006; Bencs et al. 2009). Entretanto, alguns elementos

traços, como cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb), mesmo em baixas concentrações, têm efeitos nocivos sobre os organismos marinhos (Culicov et al. 2002; Joshi e Balasubramanian 2010).

Estes elementos são persistentes no ambiente e possuem alta mobilidade, reatividade e solubilidade na água da chuva (especialmente sob condições de baixo pH), aumentando a sua biodisponibilidade e biomagnificação (Muezzinoglu e Cizmecioglu 2006), afetando indiretamente o homem (Fianko et al. 2007).

Diante disso, a caracterização quali-quantitativa de elementos traços na água da chuva, especialmente nas regiões costeiras industrializadas e densamente povoadas, é de suma importância para identificação das diferentes fontes desses elementos e avaliação dos possíveis impactos nos ecossistemas marinhos e na saúde humana (Huang et al. 2009).

No Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) e na Baía de Guaratuba (BG), estado do Paraná, o aumento da população, com o correspondente crescimento das atividades turísticas, agrônômicas, industriais e portuárias, vem modificando a conformação do contorno desses dois sistemas estuarinos, gerando problemas que afetam o ambiente e seu sistema de sustentação natural (Santos et al. 2006).

Estudos recentes têm indicado a contaminação dos sedimentos do CEP por elementos traços, tais como arsênio (As) e zinco (Zn) (Sá et al. 2006; Sá e Machado 2007), e da coluna d'água por selênio (Se) (Santos et al. 2006). Na BG, Sanders et al. (2006) constataram o enriquecimento de Hg nos sedimentos recentes atribuído às atividades agrícolas na região. Sendo assim, trabalhamos com a hipótese de que as atividades antrópicas desenvolvidas nos dois sistemas estuarinos podem ser fontes potenciais de elementos traços e majoritários para a atmosfera local, com conseqüente deposição nesses ecossistemas.

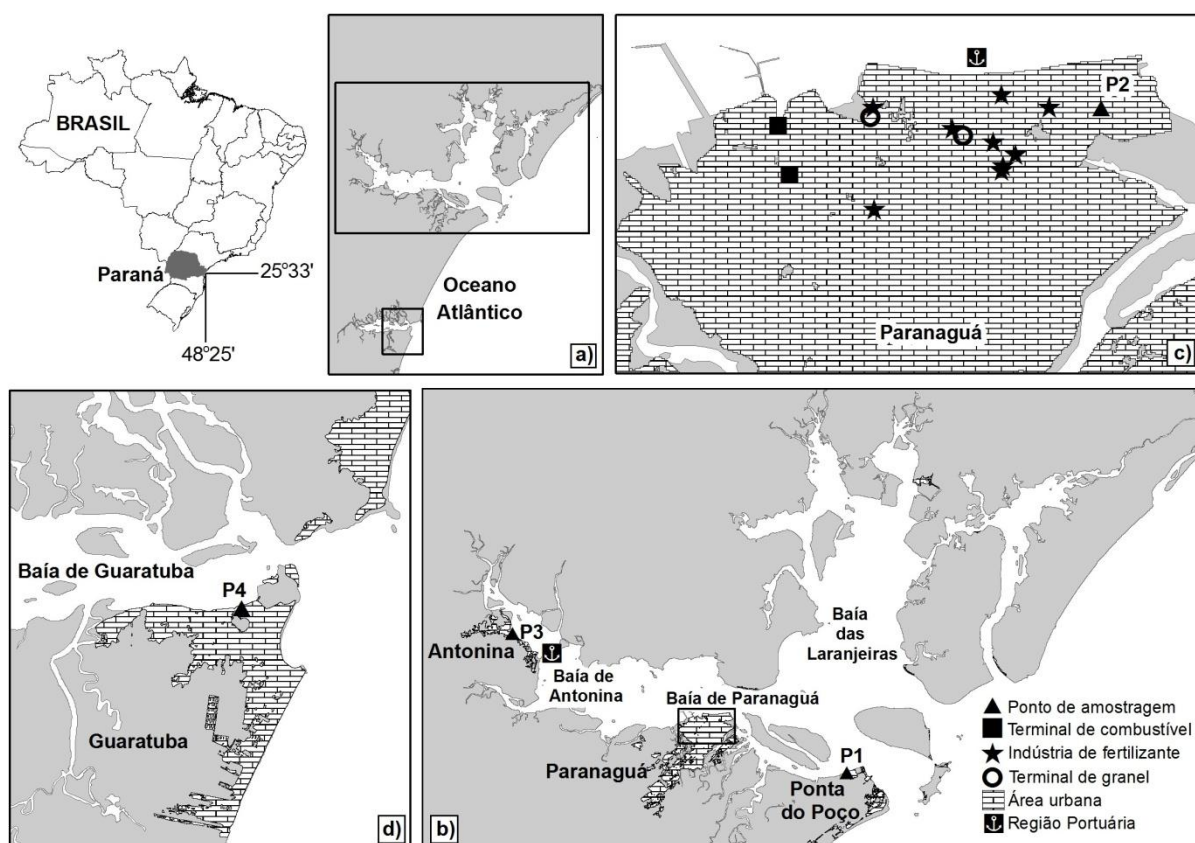
O objetivo desse estudo foi avaliar comparativamente a composição química da precipitação nos dois sistemas estuarinos (CEP e BG), por meio de medidas de pH e condutividade, e análises dos principais elementos traços, cátions e ânions na fração dissolvida; observar a relação entre a composição química da precipitação e os fatores meteorológicos, como direção e intensidade do vento e, conseqüentemente, inferir sobre as possíveis fontes de contaminação atmosférica.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Área de estudo

O estado do Paraná (região sul do Brasil) possui uma planície costeira localizada entre a Serra do Mar e o Oceano Atlântico Sul. O clima do litoral, segundo a classificação de Köppen é do tipo Cfa, que significa clima subtropical úmido mesotérmico com verão quente (Bigarella 1978). A temperatura média anual é de 21,5 °C e a pluviosidade média pode atingir mais de 2000 mm ano<sup>-1</sup> (Angulo et al. 2009). Os ventos predominantes na região litorânea são provenientes dos quadrantes leste, sudeste e sul, com velocidade média de 4 m s<sup>-1</sup> e máxima de 25 m s<sup>-1</sup> (Lamour et al. 2007).

A continuidade da planície costeira é interrompida por dois sistemas estuarinos: ao norte o Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), e ao sul, a Baía de Guaratuba (BG). A margem norte, desses sistemas, é recoberta por áreas de manguezais bem preservados, enquanto, a margem sul é densamente povoada (Marone et al. 2006) (Fig. 1).



**Fig. 1** Mapa de localização da área de estudo: a) ao norte, o CEP, e ao sul, a BG; b) CEP, com três pontos amostrais situados nos setores externo (P1), mediano (P2) e interno (P3); c) município de Paranaguá, com as localizações do ponto P2, indústrias de fertilizantes e terminais de combustível e granel; d) BG, com um ponto amostral (P4) localizado na desembocadura dessa baía

O CEP está situado entre os paralelos 25°00'S e 25°35'S, e os meridianos 48°15'W e 48°50'W, possui uma área de aproximadamente 600 km<sup>2</sup>, e é um dos maiores sistemas estuarinos do Atlântico Sul (Bigarella 1978). Ele é composto por dois embaiamentos principais: 1) a baía das Laranjeiras estendendo-se na direção

norte-sul, e 2) a baía de Paranaguá propriamente dita, correspondendo ao eixo principal Leste-Oeste, incluindo a baía de Antonina (Marone et al. 2005).

No CEP vivem aproximadamente 180.000 pessoas distribuídas entre os municípios de Antonina, Paranaguá e Pontal do Paraná (Noernberg et al. 2008) (Fig. 1). O município de Antonina (18.891 habitantes) localiza-se no setor interno do estuário, e a economia da cidade se concentra no turismo, na pesca e nas atividades portuárias, que vêm crescendo devido à reativação de suas instalações portuárias (Sá et al. 2006).

A cidade de Antonina não possui nenhum tipo de sistema de tratamento de efluentes e os resíduos sólidos domésticos e comerciais do município também são depositados no solo sem nenhum tipo de isolamento ou medidas de proteção ao ambiente e à saúde pública (Procopiak et al. 2007).

No setor mediano do CEP, o município de Paranaguá (140.450 habitantes) é o principal centro urbano, industrial e portuário desse sistema, sendo o maior exportador de grãos do país. Além do porto, a cidade conta com um terminal petrolífero, um terminal de contêineres, alguns terminais de graneis líquidos e indústrias de fertilizantes, quase todos localizados na área industrial e portuária da cidade (Noernberg et al. 2008) (Fig. 1).

No porto de Paranaguá, cerca de 27% das cargas transportadas correspondem a produtos perigosos ao meio ambiente. Entre estes se destacam: derivados de petróleo, produtos químicos, minérios, adubos e os resíduos da soja (Santos et al. 2006).

O município de Pontal do Paraná (20.919 habitantes) localiza-se na desembocadura sul do CEP e as principais atividades econômicas estão ligadas ao turismo e a pesca. A região da Ponta do Poço (Fig. 1), que pertence a Pontal do Paraná, é uma área favorável ao desenvolvimento de atividades portuárias pelo seu grande calado natural (Pierri et al. 2006).

Atualmente, existe somente uma marina e três empresas (TECHINT, TENENGE e FEM) desativadas de construção de plataformas de exploração de petróleo na Ponta do Poço. As áreas pertencentes às empresas TENENGE e FEM foram recentemente adquiridas pelo grupo Odebrecht, estando em processo de licenciamento ambiental para instalação de um estaleiro. Além disso, há um processo de licenciamento ambiental para a construção de um terminal de contêineres na região.

A BG, um pequeno sistema estuarino, está localizada entre os paralelos 25°47'S e 25°52'S, e os meridianos 48°39'W e 48°45'W, e possui uma área de aproximadamente 48,57 km<sup>2</sup> (Noernberg et al. 2008) (Fig. 1). Essa baía pertence ao município de Guaratuba, com uma população de aproximadamente 32.000 habitantes, recebendo um importante incremento populacional nos períodos de verão (Marone et al. 2006).

As principais atividades econômicas realizadas na região litorânea de Guaratuba são o turismo, a pesca e mais recentemente, a maricultura. Já na porção mais interna da baía, predominam os cultivos de arroz e banana no sopé da Serra do Mar. Deve-se ressaltar que o sistema de tratamento de esgotos da cidade de Guaratuba, assim como dos municípios do CEP, é precário e muitas vezes os esgotos domésticos são despejados diretamente na baía, representando um dos maiores contribuintes para deterioração dos corpos d'água desses sistemas (Sanders et al. 2006).

### **Metodologia amostral**

A localização dos pontos de amostragem baseou-se na representatividade da área de estudo, com três pontos situados nos setores externo (P1), mediano (P2) e interno (P3) do CEP e um ponto amostral na

desembocadura da BG (P4) - distante aproximadamente 50 km do principal centro urbano, industrial e portuário do CEP - a fim de verificar a influência das diferentes fontes antrópicas em cada local (Fig. 1). A descrição dos pontos amostrais e distância em relação à baía e ao mar são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1** Localização e descrição dos pontos de amostragem

Ponto de Coleta	Coordenadas Geográficas	Localização da Área	Distância da Baía	Distância do Mar
<b>CEP</b>				
P1 (Ponta do Poço Marina Clube)	25°32'59.8"S 48°23'17.1"W	Suburbana	70 m	5 km
P2 (Terminal de Contêineres de Paranaguá)	25°30'16.7"S 48°30'13.2"W	Urbana, industrial e portuária	381 m	16 km
P3 (Clube Náutico de Antonina)	25°26'08.5"S 48°42'24.6"W	Suburbana	10 m	37 km
<b>BG</b>				
P4 (Iate Clube de Guaratuba)	25°52'26.6"S 48°34'46.1"W	Urbana	33 m	1,5 km

As amostragens foram efetuadas de maio a setembro/2010 em intervalos bimensais. A primeira coleta foi realizada no período de 26/05 a 03/06; a segunda, entre 08 e 16/07; e, a terceira, no período de 23 a 30/09. Em cada ponto amostral, foram instalados dez coletores de deposição total próximos entre si, nas duas primeiras campanhas, e cinco na terceira, os quais ficaram expostos durante uma semana de cada mês de coleta.

A altura dos coletores variou entre os pontos de amostragem devido à logística de cada local de coleta, diferindo assim do padrão idealizado pela literatura. No Ponto 1, os coletores ficaram a uma altura aproximada de 22 m acima do solo; no Ponto 2, cerca de 21 m; no Ponto 3, aproximadamente 2 m; e no Ponto 4, cerca de 8 m. Os coletores foram apoiados em um suporte de bambu de aproximadamente 2 m, para minimizar a contaminação das amostras por poeiras provenientes do solo.

O design dos coletores de deposição total seguiu o modelo de Casartelli et al. (2008), acoplando-se um funil à tampa de um frasco de 3 L, ambos de polietileno (Fig. 2). Na abertura maior do funil foi fixado um serrilhado de polietileno para evitar o pouso de aves e contaminação das amostras de chuva com dejetos fecais das mesmas. Na abertura menor foi acoplada uma tampa de polietileno com pequenos orifícios para permitir a passagem da água da chuva, mas ao mesmo tempo dificultar a passagem de insetos. A área da boca do funil coletor e o seu volume são de 82 cm<sup>2</sup> e 280 mL, respectivamente.



**Fig. 2** Design do coletor de deposição total

Os frascos de coleta foram revestidos com material Tetra Pak para minimizar reações mediadas por microorganismos e mudanças fotoquímicas possíveis de ocorrer durante o período de estocagem da água de chuva no coletor.

O material utilizado para montagem dos coletores foi cuidadosamente limpo antes de cada amostragem, primeiro com esponja e água da torneira, e depois enxaguado com água destilada/deionizada; em seguida, os funis foram mergulhados em uma solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 10% por pelo menos 24 horas; os frascos foram agitados vigorosamente com a mesma solução de  $\text{HNO}_3$ , que permaneceu dentro do frasco pelo mesmo período; a seguir, os funis e os frascos foram lavados vigorosamente com água deionizada e, a condutividade da última água de enxágüe foi inferior a  $1 \mu\text{S cm}^{-1}$ ; logo após, os coletores foram secos em estufa a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , e armazenados em sacos plásticos até serem utilizados (Casartelli et al. 2008).

Para verificar a influência dos fatores meteorológicos na composição química da precipitação dos dois sistemas estuarinos, dados de pluviosidade, temperatura e umidade relativa do ar, direção e intensidade do vento foram compilados para o período de maio a setembro/2010. Os dados meteorológicos foram disponibilizados pelo Centro de Estudos do Mar (CEM) da Universidade Federal do Paraná (estação meteorológica de Pontal do Paraná), Instituto Nacional de Meteorologia (INMET - estação climatológica de Paranaguá) e pelo Sistema Meteorológico do Paraná (SIMEPAR – estações meteorológicas de Antonina e Guaratuba).

### **Metodologia analítica e qualidade dos dados**

No laboratório, o volume total das amostras de água de chuva de cada coletor foi imediatamente quantificado. O pH e a condutividade de uma porção não filtrada de cada amostra foram medidos utilizando um pHmetro (Analion<sup>®</sup>, modelo PM-602) e um condutímetro (Oakton<sup>®</sup>, modelo CON-5), respectivamente. O pHmetro e o condutímetro foram calibrados com soluções tampão (Vetec<sup>®</sup>) de pH 4,0 e 7,0, e solução padrão (Ms Tecnopon<sup>®</sup>) de  $146,9 \mu\text{S cm}^{-1}$ , respectivamente.

Para análise de elementos traços e majoritários dissolvidos na precipitação, uma alíquota de cada amostra foi filtrada em membrana de acetato de celulose (Sartorius Stedim<sup>®</sup>) de  $0,45 \mu\text{m}$  de porosidade. As alíquotas filtradas foram armazenadas em tubos de polietileno e refrigeradas para posterior análise. As amostras destinadas à análise de elementos traços, antes de serem refrigeradas, foram acidificadas a  $\text{pH} < 2$  com  $\text{HNO}_3$  supra puro (Merck<sup>®</sup>), para prevenir a adsorção dos mesmos nas paredes dos frascos, e, não sofreram digestão ácida antes de serem analisadas (Casartelli et al. 2008).

As análises de cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) e ânions ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) foram realizadas por cromatografia iônica, utilizando equipamento Metrohn<sup>®</sup> (modelo 861) com amostrador automático (modelo 863), no Laboratório de Hidroquímica (IO, FURG). Para os cátions utilizou-se coluna C4-150, com eluente solução de ácido dipicolínico  $0,75 \text{ mmol L}^{-1}/\text{HNO}_3$  supra puro (Merck<sup>®</sup>)  $1,75 \text{ mmol L}^{-1}$  e fluxo médio de  $0,9 \text{ mL min}^{-1}$ . Para os ânions, com coluna A Supp 5-150, utilizou-se como eluente solução de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )  $3,2 \text{ mmol L}^{-1}$ /bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ )  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e fluxo médio de  $0,7 \text{ mL min}^{-1}$ . Os limites de detecção foram em  $\mu\text{eq L}^{-1}$ : 0,01-0,06 para  $\text{Br}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$ ; 0,10-0,94 para  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{F}^-$ ; 1,9-2,2 para  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Na}^+$ ; e 4,1 para  $\text{Mg}^{2+}$ . A precisão da análise foi inferior a 5% para todas as espécies iônicas medidas. A exatidão do método foi avaliada pela análise de materiais de referência

certificados (Fluka®) e rastreados pela NIST (National Institute of Standards and Technology), e o erro relativo foi entre 3,2-3,7% para Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 6,2% para PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; 8,3% para NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e 9,0% para F<sup>-</sup>.

A análise de elementos traços (Al, Fe, Zn, Mn, Ba, Ga, Mo, V, As, Cu, Co, Ni, Cr e Pb) foi realizada por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), utilizando equipamento Thermo Scientific® (modelo XSERIES 2 ICP-MS), no Laboratório de Geoquímica (Instituto de Química, UFF). Os limites de detecção foram em µg L<sup>-1</sup>: 5x10<sup>-4</sup> para V e Co; 1x10<sup>-3</sup> para Mn e Mo; 2x10<sup>-3</sup> para Ga e Pb; 3x10<sup>-3</sup> para Cu; 5x10<sup>-3</sup> para Ni; 6x10<sup>-3</sup> para Cr; 8x10<sup>-3</sup> para As; 1x10<sup>-2</sup> para Zn; 5x10<sup>-2</sup> para Fe; 9x10<sup>-2</sup> para Ba e 1x10<sup>-1</sup> para Al. A precisão da análise foi inferior a 10% para todos os elementos traços medidos. A exatidão do método utilizado foi avaliada pela adição de padrão interno (Rh) em todas as amostras e o erro relativo foi inferior a 2%.

O controle de qualidade dos íons majoritários presentes nas amostras de precipitação também é efetuado pelo seu balanço iônico. Este balanço obedece à condição de eletroneutralidade (balanço de cargas) de cada amostra, sendo que o número total de cargas positivas deve ser igual ao total de cargas negativas. O intervalo de aceitabilidade, de acordo com a USEPA (United State Environmental Protection Agency), para o percentual do balanço iônico ( $\Delta\text{Ion} \%$ ) é de 15-30% para amostras de chuva com força iônica > 100 µeq L<sup>-1</sup>, e 30-60% para amostras com força iônica > 50-100 µeq L<sup>-1</sup> (Zhang et al. 2007). Seguindo este critério, quando o  $\Delta\text{Ion} \%$  for maior do que o intervalo de aceitabilidade, amostras de precipitação podem ser rejeitadas do conjunto de dados.

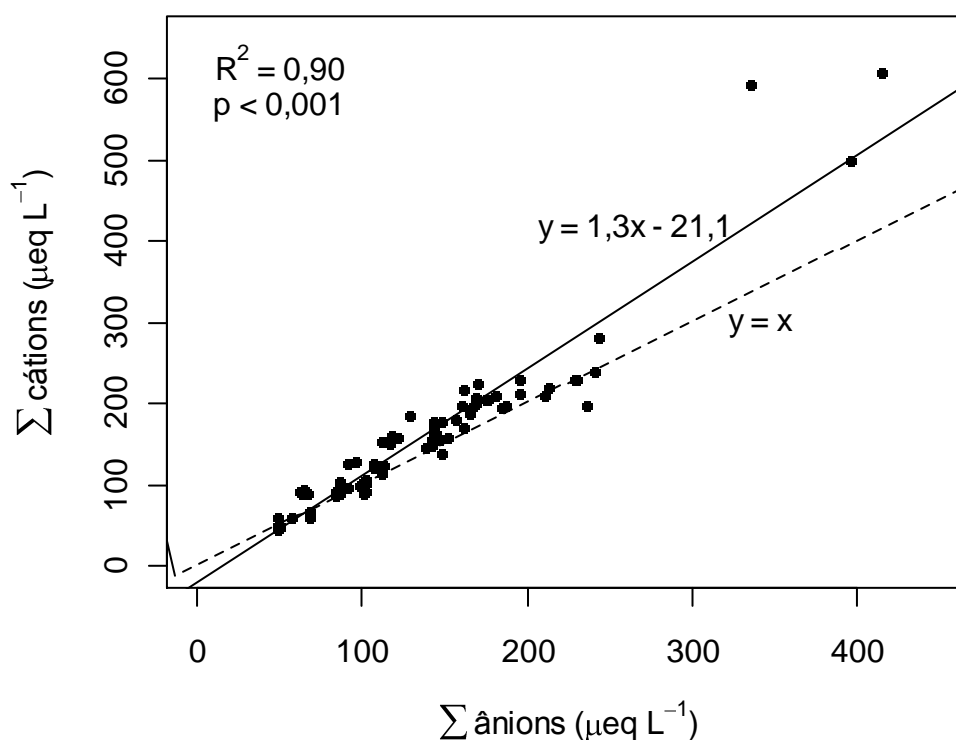
Para cálculo do balanço iônico foram determinadas as concentrações dos íons hidrogênio (H<sup>+</sup>), bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). As concentrações de H<sup>+</sup> foram calculadas a partir da equação:  $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \cdot 10^6$  em µeq L<sup>-1</sup> (Beverland et al. 1997; Casartelli et al. 2008). Os íons HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, oriundos da dissolução do CO<sub>2</sub> atmosférico na precipitação, foram determinados através das seguintes equações:  $[\text{HCO}_3^-] = 5,5/[\text{H}^+]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,00025/[\text{H}^+]^2$  em µmol L<sup>-1</sup> (Wanqing 2001).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Balço iônico ( $\Delta\text{Ion} \%$ )

Das noventa e oito amostras de precipitação analisadas, sete foram excluídas do conjunto de dados considerados neste trabalho, pois apresentaram  $\Delta\text{Ion} \%$  maior que 30% com força iônica  $> 100 \mu\text{eq L}^{-1}$ . Segundo Migliavacca et al. (2005b), a variação do balanço iônico pode estar relacionada a alguns fatores, como exposição do coletor de deposição total a variações de temperatura, tempo de amostragem e perdas de compostos instáveis como ácidos orgânicos.

A relação  $\Sigma\text{cátions} (\Sigma^+)$  versus  $\Sigma\text{ânions} (\Sigma^-)$  das amostras analisadas ( $n=91$ ) também foi avaliada através da análise de regressão linear (Fig. 3). Neste estudo, a diferença entre os somatórios de cátions e de ânions foi de  $21,5 \mu\text{eq L}^{-1}$ , diferindo da relação teórica  $\Sigma^+ \text{ vs } \Sigma^-$  de 1:1 ( $y = x$ ), como pode ser verificado na Fig. 3. Este desequilíbrio é normalmente atribuído a não determinação de espécies aniônicas, como o íon  $\text{HCO}_3^-$  e os ácidos orgânicos nas amostras de precipitação (de Mello 2001).



**Fig. 3** Regressão linear entre o  $\Sigma\text{cátions}$  versus  $\Sigma\text{ânions}$  ( $n=91$ )

Os ácidos orgânicos são provenientes de fontes naturais e antrópicas. As fontes naturais compreendem a decomposição da matéria orgânica e spray marinho, enquanto as fontes antrópicas incluem a queima de combustíveis fósseis e de biomassa (Chebbi e Carlier, 1996; Jaffrezo et al. 1998; Xu et al. 2010). Esses ácidos, principalmente os ácidos acético e fórmico, contribuem para a acidez da precipitação em áreas urbanas e remotas do mundo (Keene et al. 1983; Keene e Galloway 1984; Yu et al. 1998; Moschonas e Glavas 2002; Xu et al. 2010).

Leal et al. (2004) estimaram a contribuição de ácidos orgânicos na acidez da precipitação no centro da cidade de São Paulo e verificaram que esses ácidos foram responsáveis por 34,9% da acidez livre, sendo que o maior percentual foi atribuído aos ácidos nítrico e sulfúrico.

Nas áreas investigadas, as possíveis fontes de ácidos orgânicos para a atmosfera estariam relacionadas a fontes naturais, como spray marinho devido à proximidade do oceano Atlântico, à decomposição da matéria orgânica nas regiões de manguezais e mata atlântica, e, a fontes antrópicas, como a queima de combustíveis fósseis. Contudo, estudos quali-quantitativos específicos de ácidos orgânicos na água da chuva são requeridos para identificação da origem desses ácidos e sua contribuição para o balanço iônico da precipitação na região.

### Fatores meteorológicos

Baseado em 10 anos de dados climatológicos obtidos para o litoral do Paraná, o total pluviométrico para o período de maio a setembro/2000-2010 foi de aproximadamente 840 mm (Contente et al. 2011). A precipitação acumulada durante o período de estudo - maio a setembro/2010 - nas regiões da Ponta do Poço, Paranaguá, Antonina e Guaratuba foi de aproximadamente 548, 606, 782 e 888 mm, respectivamente.

Os maiores valores encontrados para as regiões de Antonina e Guaratuba devem-se possivelmente à proximidade da Serra do Mar, que funciona como uma barreira para a entrada das massas de ar úmido vindas do oceano Atlântico, ocasionando a condensação do vapor de água e consequente precipitação.

A Tabela 2 apresenta os dados de precipitação acumulada, direção do vento predominante, médias da velocidade do vento, temperatura e umidade relativa do ar durante os dias de coleta, incluindo um dia antes de cada período de amostragem – semanal (n=27).

**Tabela 2** Condições meteorológicas durante os dias de coleta (n=27). Precipitação acumulada (mm), direção predominante do vento (%), médias da velocidade do vento ( $m s^{-1}$ ), temperatura ( $^{\circ}C$ ) e umidade relativa (%) do ar nos pontos investigados (dados meteorológicos disponibilizados pelo CEM, INMET e SIMEPAR)

Local	Precipitação Acumulada (mm)	Direção do Vento (%)				Velocidade do Vento ( $m s^{-1}$ )	Temperatura do Ar ( $^{\circ}C$ )	Umidade Relativa do Ar (%)
		N-NE-ENE <sup>a</sup>	E-SE-SSE <sup>b</sup>	S-SW-WSW <sup>c</sup>	W-NW-NNW <sup>d</sup>			
Ponta do Poço	129,4	11,1	11,1	74,1	3,7	3,2	19,2	89,0
Paranaguá	143,5	11,1	48,2	29,6	11,1	1,6	19,1	87,8
Antonina	262,2		40,7	18,6	40,7	0,3	18,1	94,8
Guaratuba	254,2	22,2	40,7	14,9	22,2	1,9	18,2	91,2

<sup>a</sup> N-NE-ENE: norte/nordeste/leste-nordeste; <sup>b</sup> E-SE-SSE: leste/sudeste/sul-sudeste; <sup>c</sup> S-SW-WSW: sul/sudoeste/oeste-sudoeste;

<sup>d</sup> W-NW-NNW: oeste/noroeste/norte-noroeste

A direção predominante do vento durante os dias de coleta na região da Ponta do Poço, Paranaguá, Antonina e Guaratuba foi S-WSW, E-SSE, E-SSE/W-NNW e E-SSE, respectivamente, indicando predominância da direção do vento no sentido oceano-continente nos dois sistemas estuarinos. Além disso, na Ponta do Poço observou-se uma maior intensidade do vento ( $3,2 m s^{-1}$ ) em relação às demais áreas de estudo, favorecendo a dispersão horizontal dos teores iônicos na atmosfera e na precipitação. Antonina e Guaratuba apresentaram os maiores valores de precipitação acumulada e de umidade relativa do ar, devido à proximidade da Serra do Mar, como já discutido anteriormente (Tabela 2).

### Elementos majoritários na precipitação atmosférica

A Tabela 3 mostra as concentrações médias aritméticas e ponderadas pelo volume ( $\mu eq L^{-1}$ ), mínimo, máximo e erro padrão ponderado pelo volume dos elementos majoritários dissolvidos na precipitação dos quatro

pontos investigados. As concentrações dos íons F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> estiveram abaixo do limite de detecção do aparelho, e os valores de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> foram insignificantes, portanto, não serão apresentados na Tabela 3.

Outra forma de apresentação das concentrações iônicas na precipitação é a média (MPV) e o erro padrão ponderado pelo volume (EPPV), cuja importância é minimizar os efeitos de concentrações muito altas que ocorrem em chuvas fracas e de diluição em chuvas intensas (Huang et al. 2008). A concentração MPV foi estimada através da equação  $[X]_{MPV} = \sum_{i=1}^n [X]_i V_i / \sum_{i=1}^n V_i$  e o EPPV foi calculado a partir da fórmula da variância média ponderada pelo volume (Galloway et al. 1984):  $Var(MPV) = n / (\sum_{i=1}^n V_i)^2 \times [n \sum_{i=1}^n [X]_i^2 V_i^2 - (\sum_{i=1}^n [X]_i V_i)^2 / n(n-1)]$ , onde  $[X]_i$  é a concentração do íon de interesse em  $\mu\text{eq L}^{-1}$ ,  $V_i$  é o volume total (L) de cada amostra de precipitação e  $n$  é o número de amostras. O valor MPV do pH para o período de estudo foi determinado através da concentração MPV de H<sup>+</sup>, isto é  $\text{pH} = -\log [H^+]$  (Huang et al. 2008).

**Tabela 3** Valores de pH e condutividade elétrica, concentrações médias aritméticas (MA) e ponderadas pelo volume (MPV) em  $\mu\text{eq L}^{-1}$ , mínimo, máximo e erro padrão ponderado pelo volume (EPPV) dos elementos majoritários dissolvidos na precipitação dos quatro pontos investigados no CEP e na BG, no período de maio a setembro/2010 (n=91)

	pH	CE <sup>a</sup>	H <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<i>CEP, Ponta do Poço (P1) (n=25)</i>												
MA	5,10	27,1	9,0	0,81	118	6,0	20,3	15,3	32,1	120	25,7	33,5
MPV	5,05	26,6	9,0	0,77	112	6,3	24,6	14,7	30,9	114	25,7	32,9
EPPV	-	0,33	0,21	0,02	1,1	0,15	1,1	0,13	0,31	1,2	0,40	0,39
Mín.	4,64	21,3	2,5	0,24	65,7	2,0	4,6	10,4	18,9	66,8	19,1	27,0
Máx.	5,61	38,2	22,9	2,2	166	10,8	46,3	20,1	43,9	180	34,9	46,8
<i>CEP, Paranaguá (P2) (n=18)</i>												
MA	5,49	23,6	4,6	3,1	70,3	32,0	19,8	31,4	32,7	79,7	19,4	43,2
MPV	5,27	15,7	5,4	1,5	42,0	13,2	19,4	21,0	21,5	46,6	22,2	32,6
EPPV	-	0,28	0,22	0,03	0,37	0,23	1,1	0,28	0,27	0,35	0,67	0,54
Mín.	5,02	10,0	0,40	0,58	31,3	7,3	5,8	15,2	16,4	35,9	3,1	25,9
Máx.	6,40	72,2	9,6	13,8	242	158	53,2	96,3	104	292	42,0	109
<i>CEP, Antonina (P3) (n=24)</i>												
MA	5,24	12,6	6,6	1,2	48,0	4,4	16,4	12,9	16,5	51,6	20,9	20,6
MPV	5,24	9,2	5,8	1,1	26,5	3,9	22,9	10,9	11,3	30,2	20,0	17,2
EPPV	-	0,29	0,16	0,04	0,37	0,13	1,3	0,32	0,21	0,36	0,59	0,49
Mín.	4,94	3,1	0,89	0,48	11,2	1,5	5,3	7,2	6,4	17,9	18,5	10,8
Máx.	6,05	20,9	11,5	6,2	96,5	8,0	44,3	28,6	32,2	99,5	23,8	29,7
<i>BG, Guaratuba (P4) (n=24)</i>												
MA	5,15	16,6	8,7	1,0	71,1	3,4	18,2	10,1	20,3	74,0	19,9	22,2
MPV	4,98	16,1	10,5	0,79	68,6	3,4	16,1	9,8	19,5	69,8	19,7	22,1
EPPV	-	0,29	0,40	0,02	1,0	0,09	0,47	0,16	0,28	0,86	0,34	0,45
Mín.	4,78	11,2	1,8	0,33	50,7	0,95	4,2	4,0	15,6	52,8	16,3	13,8
Máx.	5,75	27,8	16,6	3,1	103	9,2	54,1	16,4	28,6	112	27,1	36,3
<i>Todos as amostras (n=91)</i>												
MA	5,23	19,8	7,4	1,4	77,8	10,1	18,6	16,5	25,0	81,8	21,6	29,0
MPV	5,09	16,0	8,1	1,0	59,6	6,1	19,7	13,3	19,8	62,3	21,2	25,0
EPPV	-	0,10	0,10	0,01	0,40	0,06	0,23	0,08	0,11	0,38	0,14	0,16
Mín.	4,64	3,1	0,40	0,24	11,2	0,95	4,2	4,0	6,4	17,9	3,1	10,8
Máx.	6,40	72,2	22,9	13,8	242	158	54,1	96,3	104	292	42,0	109

<sup>a</sup> CE: condutividade elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ); (-) não determinado

As concentrações MPV de elementos majoritários na precipitação para todos os pontos investigados seguiram a seguinte ordem: Cl<sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Mg<sup>2+</sup> = NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > H<sup>+</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Os íons Cl<sup>-</sup>,

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> foram os ânions que exibiram as maiores concentrações na água da chuva, cujos valores correspondem a 62,3 (56,9%), 25,0 (22,8%) e 21,2 (19,4%) µeq L<sup>-1</sup>, respectivamente. Entre os cátions, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> foram os íons dominantes, com concentrações MPV de 59,6 (47,1%), 19,8 (15,6%) e 19,7 (15,6%) µeq L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Nas quatro áreas de estudo, os íons Cl<sup>-</sup> e Na<sup>+</sup> foram os mais abundantes, e apresentaram alta correlação entre si (R>0,90, p<0,001), indicando a origem marinha desses íons na precipitação dos pontos investigados (Casartelli et al. 2008; Tabela 3). Entretanto, os valores de Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> foram mais elevados na Ponta do Poço, devido à maior intensidade dos ventos incidentes nessa região em relação às demais áreas (Tabela 2), ocasionando um maior aporte de aerossóis marinhos para a atmosfera (Mkadam et al. 2008).

Os acréscimos de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> na precipitação da Ponta do Poço e de Paranaguá estão associados tanto a fontes naturais, como a oxidação do sulfeto de dimetila (CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>) emitido pelas águas oceânicas, como a fontes antropogênicas, como a oxidação do SO<sub>2</sub> proveniente principalmente da queima de combustíveis fósseis (Rodrigues et al. 2007; Tabela 3).

O íon NO<sub>3</sub><sup>-</sup> também foi uma das espécies iônicas predominantes na precipitação dos pontos investigados. A presença desse íon na água da chuva deve-se à oxidação de óxidos de nitrogênio emitidos principalmente pela queima de combustíveis fósseis, uma vez que, a contribuição marinha de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> é muito pequena em relação às fontes antrópicas (Zhang et al. 2007).

A contribuição de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> foi mais significativa na chuva da Ponta do Poço e de Antonina (Tabela 3). Isso pode ser atribuído às fontes antrópicas relacionadas ao despejo de esgotos domésticos não tratados nos corpos d'água do sistema estuarino (Leal et al. 2004). Particularmente em Antonina, o valor da razão NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> foi de 1,1, muito próximo do valor verificado para a razão NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> na precipitação da região metropolitana do Rio de Janeiro (1,2), onde cerca de 85% do N inorgânico foi de origem antrópica (de Mello 2001).

As maiores concentrações de Ca<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup> foram registradas na precipitação de Paranaguá (Tabela 3). O acréscimo de Ca<sup>2+</sup> está associado possivelmente a dissolução do CaCO<sub>3</sub> presente na poeira do solo em suspensão, devido ao intenso tráfego de veículos de passeio e carga pesada, enquanto a maior concentração de K<sup>+</sup> deve-se principalmente as emissões de indústrias de fertilizantes localizadas na área industrial e portuária de Paranaguá (Casartelli et al. 2008; Cao et al. 2009).

As concentrações MPV de elementos majoritários na precipitação em outras regiões do Brasil e do mundo, juntamente com os valores observados neste estudo são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4** Sumário das concentrações MPV de elementos majoritários (µeq L<sup>-1</sup>) na precipitação em outras regiões do mundo

Localização	País	Ano	Área de Estudo	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
CEP e BG, PR <sup>a</sup>	Brasil	2010	Costeira/Várias áreas	59,6	6,1	19,7	13,3	19,8	62,3	21,2	25,0
Niterói, RJ <sup>b</sup>	Brasil	1988-1989	Costeira/Metrópole	62,6	11,1	18,8	30,2	19,5	66,6	15,8	41,3
Ilha Grande, RJ <sup>c</sup>	Brasil	2002	Ilha	142	7,1	9,9	9,2	40,4	178	12,0	34,8
Rio Grande, RS <sup>d</sup>	Brasil	2002-2003	Costeira/Zona industrial	68,4	28,4	39,2	73,3	18,0	81,0	19,0	23,0
Amazônia Central <sup>e</sup>	Brasil	1989-1990	Interior/Floresta	2,4	0,8	3,0	2,4	0,9	4,6	4,2	2,0
São Paulo, SP <sup>f</sup>	Brasil	2003	Interior/Metrópole	8,6	9,6	37,1	21,6	6,6	9,3	20,1	23,8
Newark, Nova Jérsei <sup>g</sup>	EUA	2006-2007	Costa leste/ Metrópole	10,9	1,3	24,4	6,0	3,3	10,7	14,4	38,1
Mediterrâneo, Mersin <sup>h</sup>	Turquia	2003-2005	Costeira/Várias áreas	44,2	4,7	53,6	193	30,9	65,5	28,5	75,9
Xangai <sup>i</sup>	China	2005	Costeira/ Metrópole	50,1	14,9	80,7	204	29,6	58,3	49,8	200
Estuário Gesashi, Okinawa <sup>j</sup>	Japão	2005-2006	Ilha	180	10,6	10,0	30,1	37,4	188	13,7	48,1

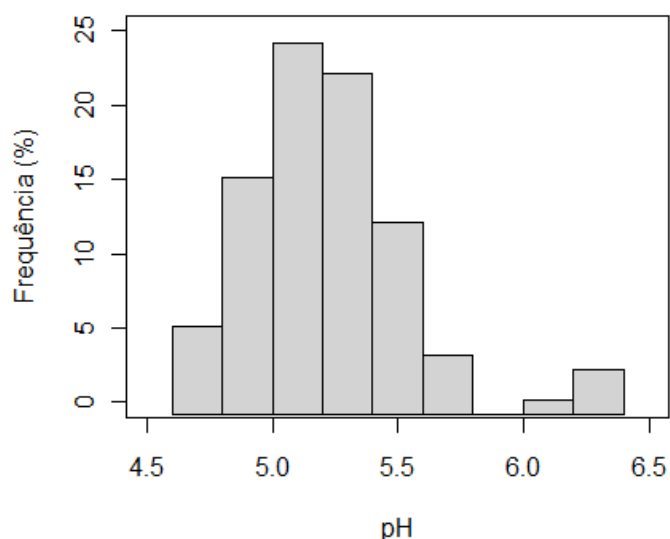
<sup>a</sup> Este estudo; <sup>b</sup> de Mello (2001); <sup>c</sup> de Souza et al. (2006); <sup>d</sup> Casartelli et al. (2008); <sup>e</sup> Williams et al. (1997); <sup>f</sup> Fontenele et al. (2009); <sup>g</sup> Song e Gao (2009); <sup>h</sup> Özsoy et al. (2008); <sup>i</sup> Huang et al. (2008); <sup>j</sup> Mkadam et al. (2008)

Considerando todas as áreas compiladas, as concentrações de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$  aqui registradas estiveram próximas dos valores relatados para a cidade de Niterói. As concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  nos sistemas estuarinos do Paraná foram inferiores às da cidade de Xangai, uma das metrópoles mais poluídas do mundo, porém similares aos valores reportados para a área industrial de Rio Grande e região central da cidade de São Paulo. A concentração de  $\text{K}^+$  esteve na mesma ordem de grandeza do valor relatado para Ilha Grande e muito inferior ao de Rio Grande, região sob influência marinha e antrópica. A concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  foi inferior à da maioria das cidades localizadas no Brasil e no mundo, mas superior aos valores reportados para Newark, Ilha Grande e Amazônia Central (região remota continental).

### Varição dos valores de pH e condutividade elétrica

Durante o período de estudo, o pH da precipitação no litoral do Paraná variou entre 4,64 ( $22,9 \mu\text{eq L}^{-1}$ ) a 6,40 ( $0,40 \mu\text{eq L}^{-1}$ ), como pode ser verificado na Fig. 4. A concentração média ponderada pelo volume (MPV) de  $\text{H}^+$  foi igual a  $8,1 \mu\text{eq L}^{-1}$ , correspondente ao valor de pH MPV de 5,09 (Tabela 3).

Este valor foi próximo daqueles relatados para a cidade de São Paulo (5,19; Leal et al. 2004) e Ilha Grande - RJ (5,22; de Souza et al. 2006); inferior aos valores reportados para a bacia do rio Guaíba (6,06; Migliavacca et al. 2005a) e área industrial de Rio Grande (6,1; Casartelli et al. 2008); e superior aos valores relatados para a bacia do rio Piracicaba (4,5; Lara et al. 2001) e Amazônia Central (4,7; Williams et al. 1997).



**Fig. 4** Histograma dos valores de pH da precipitação no litoral do Paraná (n=91)

Aproximadamente 23,1 e 91,2% dos valores de pH da precipitação no litoral paranaense foram inferiores a 5,0 e 5,6, respectivamente, e apenas 8,8% dos valores foram maiores do que 5,6 (Fig. 4). Portanto, os valores de pH foram predominantemente menores do que 5,6, valor referência do pH da chuva em equilíbrio com o  $\text{CO}_2$  atmosférico (de Souza et al. 2006), o que permite caracterizar a precipitação da região como levemente ácida.

O nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e o sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) constituem alguns dos principais íons responsáveis pela acidez livre da água da chuva (Al-Momani et al. 1995). Na Ponta do Poço, os valores de pH vs  $\text{NO}_3^-$  ( $R^2=0,76$ ,  $p<0,001$ ,

n=91) e  $\text{NO}_3^-$  vs  $\text{H}^+$  ( $R^2=0,77$ ,  $p<0,001$ ,  $n=91$ ) apresentaram significativo percentual de explicação ( $R^2$ ), indicando o  $\text{HNO}_3$  como o principal responsável pela variabilidade do pH da precipitação nessa região.

Em Paranaguá, tanto o  $\text{NO}_3^-$  ( $R^2=0,60$ ,  $p<0,001$ ,  $n=91$ ) como o  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $R^2=0,82$ ,  $p<0,001$ ,  $n=91$ ) contribuíram para diminuição do pH da chuva. No entanto, 22,2% dos valores de pH nessa área estiveram acima de 5,6, sugerindo uma maior contribuição de espécies alcalinas na precipitação (Casartelli et al. 2008).

Em Antonina e Guaratuba, as concentrações de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  tanto individualmente (análise de regressão simples) como simultaneamente (análise de regressão múltipla,  $\text{pH} = \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ ) apresentaram baixo  $R^2$  em relação ao pH, sugerindo a contribuição de outros ácidos fracos na precipitação, como os ácidos acético e fórmico.

A importância relativa das fontes de ácidos orgânicos na acidez da precipitação varia entre as localidades. A contribuição das fontes antrópicas em áreas industrializadas pode ser menor do que 20%, enquanto que as fontes naturais (terrestres e marinhas) podem ser da mesma magnitude ou mesmo exceder as concentrações dos ácidos inorgânicos (Galloway et al. 1984; Galloway et al. 1996; Whelpdale et al. 1997; Williams et al. 1997).

Em Antonina e Guaratuba, portanto, as fontes terrestres e marinhas devem ser as principais fontes de ácidos orgânicos para a atmosfera local. Contudo, estudos quali-quantitativos específicos de ácidos orgânicos na água da chuva são requeridos para elucidar a sua contribuição para a acidez e balanço iônico da precipitação na região.

A condutividade elétrica nas amostras de precipitação variou de 3,1 a 72,2  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , com MPV de 16,0  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (Tabela 3). Este valor foi ligeiramente superior aos valores da bacia do rio Guaíba (12,6  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ; Migliavacca et al. 2005a) e região central da cidade de São Paulo (13,0  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ; Leal et al. 2004); e superior aos valores reportados para a Amazônia Central (6,5  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ; Williams et al. 1997) e região de Candiota – RS (6,6  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ; Migliavacca et al. 2005b).

O valor MPV da condutividade na água da chuva da Ponta do Poço (26,6  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) foi mais elevado em relação a Paranaguá (15,7  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) e Antonina (9,2  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ), evidenciando uma maior contribuição dos aerossóis marinhos na precipitação dessa região, dada à proximidade da faixa litorânea.

Verificou-se ainda que a condutividade apresentou correlação inversamente proporcional ao volume total das amostras de água de chuva, indicando diluição das concentrações de íons com o aumento da quantidade de precipitação (Mkadam et al. 2008), nas quatro áreas investigadas.

Entretanto, somente em Paranaguá se pôde observar alta correlação entre condutividade vs volume de chuva ( $R=-0,99$ ;  $R^2=0,97$ ,  $p<0,001$ ,  $n=91$ ), condutividade vs pH ( $R=0,90$ ;  $R^2=0,80$ ,  $p<0,001$ ,  $n=91$ ) e pH vs volume de chuva ( $R=-0,90$ ;  $R^2=0,81$ ,  $p<0,001$ ,  $n=91$ ). Isto demonstra a predominância relativa de espécies alcalinas em menor volume de chuva, com conseqüente diluição desses compostos com o aumento da quantidade de precipitação e diminuição da condutividade (Leal et al. 2004; Zhang et al. 2007).

### **Neutralização da acidez da precipitação**

Considerando o  $\text{NO}_3^-$  e a fração não marinha de  $\text{SO}_4^{2-}$  (denominada fração em excesso, exc- $\text{SO}_4^{2-}$ ), ou seja, aquela parcela atribuída exclusivamente à oxidação do  $\text{SO}_2$ , como os principais íons responsáveis pela

acidificação da chuva, a neutralização desses constituintes ácidos pode ser avaliada através do cálculo da fração ácida (FA) (Zhang et al. 2007).

Segundo Balasubramanian et al. (2001), a fração ácida é definida pela equação,  $FA = H^+ / (NO_3^- + exc-SO_4^{2-})$ , com as concentrações dos íons em  $\mu eq L^{-1}$ . Se  $FA = 1$ , pressupõe-se que a acidez da precipitação gerada pelo  $NO_3^-$  e  $exc-SO_4^{2-}$  não foi neutralizada. O  $exc-SO_4^{2-}$  foi calculado usando o  $Na^+$  como íon de referência marinha (Migliavacca et al. 2005b), através da expressão:  $[X]_{exc} = [X]_{amostra} - [Na^+]_{amostra} \times ([X]_{sal\ marinho} / [Na^+]_{sal\ marinho})$ , onde X é a concentração do íon de interesse em  $\mu eq L^{-1}$ .

Os valores das FAs para as regiões da Ponta do Poço, Paranaguá, Antonina e Guaratuba foram respectivamente 0,20, 0,11, 0,17 e 0,31, indicando que 80, 89, 83 e 69% da acidez da precipitação dos pontos investigados foram neutralizados pelos constituintes alcalinos.

Fatores de neutralização (FN) também são utilizados para avaliar a contribuição de espécies alcalinas, como  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  na neutralização dos constituintes ácidos (Cao et al. 2009). Segundo Shukla e Sharma (2010), os fatores de neutralização podem ser estimados pela fórmula,  $FN_{Xi} = X_i / (NO_3^- + exc-SO_4^{2-})$ , onde  $X_i$  é a concentração da espécie alcalina de interesse em  $\mu eq L^{-1}$ .

De acordo com esta estimativa, os íons  $NH_4^+$  e  $Mg^{2+}$  foram os que mais contribuíram para a neutralização parcial da acidez da precipitação da Ponta do Poço, Antonina e Guaratuba, com FN de 0,54 e 0,68; 0,67 e 0,33; 0,48 e 0,58, respectivamente. Em Paranaguá, os íons  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  foram os mais importantes na neutralização parcial, com FN de 0,42 e 0,43, respectivamente.

### **Elementos traços na precipitação atmosférica**

A Tabela 5 mostra as concentrações médias aritméticas e ponderadas pelo volume ( $\mu g L^{-1}$ ), mínimo, máximo e erro padrão ponderado pelo volume dos elementos traços dissolvidos na precipitação dos quatro pontos investigados. A maioria dos valores (> 50%) dos elementos Ga, Mo, As, Co, Ni, Cr e Pb estiveram abaixo do limite de detecção, portanto, não são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5** Concentrações médias aritméticas (MA) e ponderadas pelo volume (MPV) em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , mínimo, máximo e erro padrão ponderado pelo volume (EPPV) dos elementos traços dissolvidos na precipitação dos quatro pontos investigados no CEP e na BG, no período de maio a setembro/2010 (n=91)

	Al	Fe	Mn	Cu	Zn	Ba	V
<i>CEP, Ponta do Poço (P1) (n=25)</i>							
MA	16,1	5,2	5,4	0,13	8,2	0,47	0,25
MPV	16,0	5,2	5,2	0,19	7,2	0,54	0,21
EPPV	0,46	0,18	0,14	0,01	0,16	0,03	0,01
Mín.	3,2	0,82	1,2	< L.D. <sup>a</sup>	1,2	< L.D.	< L.D.
Máx.	47,0	22,1	14,1	0,64	21,9	1,7	0,71
<i>CEP, Paranaguá (P2) (n=18)</i>							
MA	11,4	9,0	6,1	1,2	26,6	2,4	1,8
MPV	10,9	9,1	6,7	0,86	27,6	1,8	0,93
EPPV	0,26	0,37	0,21	0,05	0,76	0,05	0,03
Mín.	5,9	2,8	1,8	0,20	11,2	0,61	0,47
Máx.	16,0	17,0	11,8	5,1	47,4	10,6	11,3
<i>CEP, Antonina (P3) (n=24)</i>							
MA	7,3	4,5	2,5	2,2	10,7	0,40	0,16
MPV	7,6	5,4	2,3	4,0	8,2	0,56	0,05
EPPV	0,33	0,27	0,08	0,34	0,26	0,04	0,003
Mín.	1,5	0,43	1,1	< L.D.	1,4	< L.D.	< L.D.
Máx.	15,2	15,4	4,4	11,8	26,1	1,4	0,64
<i>BG, Guaratuba (P4) (n=24)</i>							
MA	7,1	5,2	1,9	0,09	13,4	0,24	< L.D.
MPV	6,9	5,7	1,8	0,05	14,8	0,17	< L.D.
EPPV	0,22	0,27	0,04	0,004	0,72	0,01	< L.D.
Mín.	1,5	0,08	0,50	< L.D.	4,4	< L.D.	< L.D.
Máx.	15,4	17,5	4,8	0,49	48,8	1,1	< L.D.
<i>Todos as amostras (n=91)</i>							
MA	10,5	5,8	3,8	0,87	13,9	0,78	0,47
MPV	9,3	6,3	3,5	1,2	14,9	0,68	0,25
EPPV	0,08	0,08	0,03	0,04	0,20	0,01	0,005
Mín.	1,5	0,08	0,50	< L.D.	1,2	< L.D.	< L.D.
Máx.	47,0	22,1	14,1	11,8	48,8	10,6	11,3

<sup>a</sup> < L.D.: inferior ao limite de detecção. No cálculo da MA, MPV e EPPV, os valores inferiores ao limite de detecção foram assumidos como sendo metade do valor do limite de detecção de cada elemento traço (Hou et al. 2005; Özsoy e Örnektekin 2009)

As concentrações MPV dos elementos traços na água da chuva para todas as áreas de estudo seguiram a seguinte ordem: Zn (41,2%) > Al (25,7%) > Fe (17,4%) > Mn (9,7%) > Cu (3,4%) > Ba (1,9%) > V (0,7%). Zn foi o elemento mais abundante na maioria dos pontos investigados, com maiores concentrações MPV na chuva de Paranaguá (27,6  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Guaratuba (14,8  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). A presença desse elemento na precipitação destas áreas urbanas pode estar relacionada principalmente às emissões veiculares, pois o Zn é tido como um elemento marcador da queima de combustíveis fósseis (Hou et al. 2005).

Similar enriquecimento de Zn também foi observado na precipitação da área urbana da cidade de Mersin e na bacia hidrográfica do rio Guaíba (Tabela 6). Nesta região, a elevada concentração desse elemento tem sido atribuída às atividades antrópicas, como incineração de lixo hospitalar, atividades industriais e emissão proveniente dos veículos automotores (Migliavacca et al. 2005a).

Assim como o Zn, os elementos Cu e V são principalmente associados às atividades antrópicas, envolvendo processos de combustão de baixa e alta temperatura, como a queima de combustíveis fósseis (Feng

et al. 2000; Al-Momani 2003). A concentração MPV de Cu na precipitação de Antonina foi mais elevada em relação aos demais pontos investigados (Tabela 5). Isso pode estar relacionado às condições meteorológicas, pois ventos oriundos do quadrante leste/sudeste (Tabela 2) podem ter transportado pequenas partículas enriquecidas com esse elemento para o setor interno do CEP, com conseqüente deposição via deposição úmida (Sakata e Asakura 2009).

Os elementos Al, Fe, Mn e Ba são normalmente associados à composição natural da crosta terrestre e são introduzidos na atmosfera através da ressuspensão de poeiras do solo (Kim et al. 2000; Özsoy e Örnektekin 2009).

Particularmente na região da Ponta do Poço, as concentrações de Al, Fe e Mn mostraram uma correlação negativa significativa com o pH ( $R > -0,70$ ;  $p < 0,001$ ,  $n=91$ ), indicando uma maior solubilidade destes elementos (em suas formas iônicas) sob condições de baixo pH (valor MPV de 5,05). No estudo realizado por Hou et al. (2005), em Tsukuba no Japão, o pH das amostras de precipitação total (valor MPV de 5,0) foi o principal fator controlador da dissolução de minerais contendo Al durante os eventos de precipitação.

As concentrações médias de elementos traços na precipitação dos pontos investigados estão dentro da faixa reportada em outras regiões do mundo (Tabela 6). Valores de Al e Fe foram inferiores aos relatados para a bacia hidrográfica do rio Guaíba (BHG) e baía de Chesapeake. A concentração de Mn foi muito próxima dos valores reportados para a BHG e cidade de Mersin, e inferior ao reportado para a cidade de Tsukuba. Os teores de Zn, Cu e Ba foram inferiores em relação à Mersin, entretanto, a concentração de V foi ligeiramente superior ao reportado para a cidade de Newark.

Embora o presente estudo constitua um levantamento preliminar, ainda que inédito, os dados aqui reportados sugerem que a precipitação atmosférica pode ser uma via importante de entrada de Zn nos sistemas investigados.

**Tabela 6** Sumário das concentrações médias de elementos traço ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) na precipitação em outras regiões do mundo

Localização	País	Ano	Área de Estudo	Al	Fe	Mn	Zn	Cu	V	Ba
CEP e BG, PR <sup>a</sup>	Brasil	2010	Costeira/Várias áreas	10,5	5,8	3,8	13,9	0,87	0,47	0,78
BHG, RS <sup>b</sup>	Brasil	2002	Interior/Várias áreas	25,1	25,7	3,5	33,6	2,6		
Baía Chesapeake, Stillpond <sup>c</sup>	EUA	1995-1996	Costa leste/Estuário	30,0	18,0	1,6	9,0	1,1		
Tsukuba, Ibaraki <sup>d</sup>	Japão	2001-2002	Interior/Suburbana	34,0	7,5	11,0	18,0	2,5		
Newark, Nova Jérsei <sup>e</sup>	EUA	2006-2007	Costa leste/ Metrópole	9,5	8,4		6,6	2,8	0,28	
Mersin <sup>f</sup>	Turquia	2003-2005	Costeira/Várias áreas	6,5	3,2	3,2	36,9	1,6		1,6

<sup>a</sup> Este estudo; <sup>b</sup> Migliavacca et al. (2005a); <sup>c</sup> Kim et al. (2000); <sup>d</sup> Hou et al. (2005); <sup>e</sup> Song e Gao (2009); <sup>f</sup> Özsoy e Örnektekin (2009)

### Origens dos elementos traços e majoritários na água da chuva

#### *Avaliação dos fatores de enriquecimentos para os elementos majoritários*

A fim de estimar a contribuição marinha para os constituintes iônicos  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  presentes na precipitação dos pontos investigados, fatores de enriquecimento marinho ( $\text{FE}_m$ ) foram calculados utilizando o  $\text{Na}^+$  como íon de referência marinha (Zhang et al. 2007; Huang et al. 2008; Cao et al. 2009; Das et al. 2010), através da equação:  $\text{FE}_m = (\text{X}/\text{Na}^+)_{\text{amostra}}/(\text{X}/\text{Na}^+)_{\text{marinho}}$ , onde X é a concentração MPV do íon de

interesse em  $\mu\text{eq L}^{-1}$  (Cao et al. 2009). Geralmente, a contribuição marinha para os íons  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$  é muito pequena (Cao et al. 2009) e, portanto, os  $\text{FE}_m$  destes íons não foram estimados.

Os  $\text{FE}_m$  para as espécies iônicas são apresentados na Tabela 7. Para valores de  $\text{FE}_m$  muito menor ou muito maior do que 1 considera-se como diluído ou enriquecido em relação à origem marinha, respectivamente. Os  $\text{FE}_m$  para o  $\text{Cl}^-$  nos pontos investigados foram próximos de 1, indicando a origem exclusivamente marinha desse íon.

**Tabela 7** Razões médias das espécies iônicas ( $\mu\text{eq L}^{-1}$ ) em relação ao  $\text{Na}^+$  na água do mar e na água da chuva nas áreas de estudo, juntamente com os  $\text{FE}_m$

	Ponta do Poço			Paranaguá		Antonina		Guaratuba	
	Água do mar <sup>a</sup>	Água da chuva	$\text{FE}_m$	Água da chuva	$\text{FE}_m$	Água da chuva	$\text{FE}_m$	Água da chuva	$\text{FE}_m$
$\text{K}^+/\text{Na}^+$	0,022	0,056	2,55	0,31	14,27	0,15	6,68	0,05	2,27
$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$	0,044	0,13	3,00	0,50	11,36	0,41	9,34	0,14	3,25
$\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$	0,23	0,28	1,20	0,51	2,23	0,43	1,85	0,28	1,23
$\text{Cl}^-/\text{Na}^+$	1,16	1,02	0,88	1,11	0,96	1,14	0,98	1,02	0,88
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$	0,12	0,29	2,46	0,78	6,47	0,65	5,41	0,32	2,68

<sup>a</sup> Huang et al. (2008)

Os valores da razão  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  na precipitação da Ponta do Poço, Paranaguá, Antonina e Guaratuba foram respectivamente 1,02, 1,11, 1,14 e 1,02, próximos da razão  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  na água do mar (1,16), reforçando a origem marinha destes íons na chuva (Huang et al. 2008). Na Ponta do Poço e em Guaratuba, o menor valor da razão  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  na precipitação em relação à água do mar indicou um déficit de  $\text{Cl}^-$  de aproximadamente 12%, que pode ser atribuído a volatilização de gases inorgânicos de  $\text{Cl}^-$  (de Mello 2001). O déficit de  $\text{Cl}^-$  na precipitação de Niterói, determinado por de Mello (2001), foi um pouco menor do que o observado nesse estudo, na ordem de 9%.

Em contraste, os  $\text{FE}_m$  dos demais íons exibiram um gradiente crescente das áreas próximas às desembocaduras das baías em direção ao continente, denotando a contribuição continental e antrópica. Em Paranaguá e Antonina, os  $\text{FE}_m$  para o  $\text{Mg}^{2+}$  foram ligeiramente maiores do que 1, indicando uma considerável contribuição marinha, além de uma possível origem continental desse íon. Nessas regiões, os altos valores dos  $\text{FE}_m$  para os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  (Tabela 7) sugerem uma menor influência marinha e uma maior contribuição das fontes continental e antrópica. O enriquecimento de  $\text{Ca}^{2+}$  pode estar relacionado com a dissolução do  $\text{CaCO}_3$  presente na poeira do solo em suspensão, devido ao intenso tráfego de veículos, enquanto o enriquecimento de  $\text{K}^+$ , principalmente em Paranaguá, deve estar associado à presença de indústrias de fertilizantes nesta área (Figura 1).

Na Ponta do Poço e em Guaratuba, os  $\text{FE}_m$  para o  $\text{SO}_4^{2-}$  foram respectivamente 2,46 e 2,68, indicando contribuição marinha além de uma possível origem antrópica desse íon. Em Paranaguá e Antonina, os  $\text{FE}_m$  do  $\text{SO}_4^{2-}$  foram maiores, com valores de 6,47 e 5,41, respectivamente, que podem estar associados principalmente a queima de combustíveis fósseis pela frota veicular. Em Antonina, o elevado  $\text{FE}_m$  do  $\text{SO}_4^{2-}$  também pode estar associado à transformação (oxidação) do  $\text{SO}_2$  em  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) na atmosfera durante o deslocamento das massas de ar enriquecidas previamente em sua passagem por Paranaguá.

### *Avaliação das diferentes fontes de elementos majoritários*

A contribuição das diferentes fontes para a composição iônica ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$ ) da precipitação nos pontos investigados, as frações marinha (FM), crustal (FC) e antrópica (FA) foram estimadas através das seguintes equações (Cao et al. 2009):

$$\%FM = 100(X/Na^+)_{\text{marinho}}/(X/Na^+)_{\text{amostra}}$$

$$\%FC = 100(X/Ca^{2+})_{\text{crustal}}/(X/Ca^{2+})_{\text{amostra}}$$

$$\%FA = 100 - \%FM - \%FT$$

Onde X é a concentração MPV do íon de interesse em  $\mu\text{eq L}^{-1}$  para o cálculo da fração marinha e em  $\text{mg L}^{-1}$  em relação à fração crustal. Para estimar a FC, o  $Ca^{2+}$  foi utilizado como íon de referência na crosta terrestre (Zhang et al. 2007).

A Tabela 8 mostra o percentual da contribuição das diferentes fontes dos constituintes iônicos na precipitação dos pontos investigados. Os resultados indicam que as precipitações das regiões da Ponta do Poço e Guaratuba foram altamente influenciadas pelos aerossóis marinhos devido à proximidade da faixa litorânea, enquanto a contribuição continental e antrópica foi mais significativa nas regiões de Paranaguá e Antonina, como esperado.

A partir destas estimativas, verifica-se que nas quatro áreas estudadas, as principais fontes dos íons  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  foram de origem marinha e continental. Entretanto, os íons  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$  estiveram associados principalmente com as fontes antrópicas, principalmente em Antonina e Paranaguá. Nesta região, a contribuição antrópica de  $K^+$  também foi a mais significativa (52%).

**Tabela 8** Contribuição das diferentes fontes dos constituintes iônicos na precipitação dos quatro pontos investigados no CEP e na BG, no período de maio a setembro/2010

Íon	Ponta do Poço			Paranaguá			Antonina			Guaratuba		
	Fração Marinha (%)	Fração Crustal (%)	Fração Antrópica (%)	Fração Marinha (%)	Fração Crustal (%)	Fração Antrópica (%)	Fração Marinha (%)	Fração Crustal (%)	Fração Antrópica (%)	Fração Marinha (%)	Fração Crustal (%)	Fração Antrópica (%)
$K^+$	39	60	1,0	7	41	52	15	72	13	34	66	
$Ca^{2+}$	33	67		9	91		11	89		31	69	
$Mg^{2+}$	83	17		45	55		54	46		81	19	
$Cl^-$	100			100			100			100		
$NO_3^-$			100			100			100			100
$SO_4^{2-}$	41		59	16		84	19		81	37		63

### *Avaliação dos fatores de enriquecimento para os elementos traços*

Para estimar a contribuição das diferentes fontes natural e antrópica na concentração dos elementos Fe, Mn, Ba, V, Cu e Zn, fatores de enriquecimento crustal ( $FE_c$ ) foram calculados utilizando o Al como elemento de referência na crosta terrestre (Duce et al. 1975; Al-Momani 2003; Hou et al. 2005; Özsoy e Örnektekin 2009; Song e Gao 2009), através da seguinte equação:  $FE_c = (X/Al)_{\text{amostra}}/(X/Al)_{\text{crustal}}$ , onde X é a concentração MPV do elemento de interesse em  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Hou et al. 2005; Özsoy e Örnektekin 2009).

Os  $FE_c$  para os elementos traços são apresentados na Tabela 9. Neste raciocínio, considera-se que valor de  $FE_c$  próximo à unidade para um determinado elemento é indicativo de que o intemperismo da crosta terrestre é uma importante fonte desse elemento em particular. Entretanto,  $FE_c$  entre 1 e 10 não são considerados

enriquecidos devido às diferenças entre a composição química do solo local e a composição crustal de referência (Duce et al. 1975).  $FE_c$  entre 10 e 100 são considerados moderadamente enriquecidos, indicando outras fontes além da origem continental; enquanto  $FE_c$  maiores do que 100 são extremamente enriquecidos indicando elevada contaminação devido às atividades humanas (Al-Momani 2003).

**Tabela 9** Razões médias dos elementos traço ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em relação ao Al na crosta terrestre e na água da chuva das áreas de estudo, juntamente com os  $FE_c$

	Ponta do Poço		Paranaguá		Antonina		Guaratuba		
	Crustal <sup>a</sup>	Água da chuva	$FE_c$	Água da chuva	$FE_c$	Água da chuva	$FE_c$	Água da chuva	$FE_c$
Fe/Al	0,744	0,325	0,44	0,835	1,12	0,711	0,96	0,826	1,11
Mn /Al	0,0127	0,325	25,6	0,615	48,4	0,303	23,9	0,261	20,6
Ba/Al	0,0047	0,034	7,23	0,165	35,11	0,074	15,68	0,025	5,23
V/Al	0,0016	0,013	8,13	0,085	53,13	0,0066	4,13	-	-
Cu/Al	0,00081	0,012	14,81	0,079	97,53	0,526	649,4	0,0072	8,89
Zn/Al	0,0019	0,450	236,8	2,53	1.331,6	1,08	568,4	2,14	1.126,3

<sup>a</sup> Cálculo baseado na abundância média crustal de Clarke (Licht et al. 2006); (-) não determinado, as concentrações de V foram abaixo do limite de detecção

Em todos os pontos investigados, os  $FE_c$  para o Fe foram próximos de 1, indicando a origem continental desse elemento, enquanto os  $FE_c$  para o Mn e o Zn foram considerados como moderadamente e extremamente enriquecidos, respectivamente (Tabela 9).

Na Ponta do Poço e em Guaratuba, as concentrações de Mn demonstraram correlação significativa com o Al, apresentando coeficientes de correlação de 0,89 ( $R^2=0,78$ ,  $p<0,001$ ,  $n=91$ ) e 0,81 ( $R^2=0,64$ ,  $p<0,001$ ,  $n=91$ ), respectivamente, sugerindo que o enriquecimento de Mn na precipitação desses pontos foi devido a processos naturais, como dissolução anterior do Mn em relação ao Al durante os eventos de precipitação, ao invés de contaminação antrópica (Hou et al. 2005).

Em Paranaguá e Antonina, as concentrações de Mn apresentaram baixo percentual de explicação em relação ao Al e, portanto, o enriquecimento de Mn na precipitação desses pontos pode estar relacionado a outras fontes além da origem continental. No entanto, o  $FE_c$  para o Mn deve ser utilizado com precaução, uma vez que, o valor da razão  $Mn/Al_{\text{crustal}}$  pode mudar significativamente entre as localidades, devido às variações das condições de oxidação dos solos superficiais (Dulce et al. 1975; Kim et al. 2000).

Em todas as áreas de estudo, os valores dos  $FE_c$  para o Zn foram elevados, principalmente nas áreas urbana de Guaratuba e industrial e portuária de Paranaguá (Tabela 9), indicando alta contaminação devido às atividades antrópicas, como a queima de combustíveis fósseis pela frota veicular.

Em Paranaguá, além do Zn, os elementos V e Cu foram moderadamente enriquecidos na precipitação desse ponto, podendo estar associado à queima de combustíveis fósseis. Em Antonina, o alto enriquecimento de Cu na precipitação, provavelmente esteja relacionado com ventos oriundos do quadrante leste/sudeste, que podem ter transportado finas partículas enriquecidas com esse elemento para o setor interno do CEP.

## CONCLUSÕES

Os resultados de pH da precipitação atmosférica no litoral do Paraná revelaram a ocorrência de precipitação levemente ácida, onde 91% das amostras analisadas apresentaram pH inferior a 5,6, valor referência do pH da água da chuva em equilíbrio com o CO<sub>2</sub> atmosférico. Aproximadamente, 80, 89, 83 e 69% da acidez das precipitações das regiões da Ponta do Poço, Paranaguá, Antonina e Guaratuba, respectivamente, foram neutralizadas pelos constituintes alcalinos, como o gás NH<sub>3</sub> e os carbonatos de cálcio e magnésio.

A condutividade elétrica nas amostras de precipitação variou de 3,1 a 72 μS cm<sup>-1</sup>, com MPV de 16 μS cm<sup>-1</sup>. Nas quatro áreas de estudo, verificou-se que a condutividade apresentou correlação inversamente proporcional ao volume total das amostras de água de chuva, indicando diluição das concentrações de íons com o aumento da quantidade de precipitação.

Nos pontos investigados, as espécies iônicas dominantes foram o Cl<sup>-</sup> e o Na<sup>+</sup>, seguidos do SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup>. Entre os elementos traços, Zn foi o mais abundante, seguido pelo Al, Fe, Mn, Cu, Ba e V.

A análise de fatores de enriquecimento marinho e crustal possibilitou a identificação das diferentes fontes dos elementos analisados na precipitação das áreas de estudo. Os íons Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> foram principalmente de origem marinha, enquanto os elementos Al e Fe foram exclusivamente de origem continental.

Em Paranaguá e Antonina, há uma maior contribuição das fontes continental e antrópica. A presença das espécies químicas K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Zn, Cu e V na precipitação de Paranaguá esteve associada possivelmente a presença de indústrias de fertilizantes nesta área, dissolução do CaCO<sub>3</sub> presente na poeira do solo em suspensão e a queima de combustíveis fósseis pela frota veicular. Em Antonina, o alto enriquecimento de Cu na precipitação, provavelmente esteja relacionado com ventos oriundos do quadrante leste/sudeste, que podem ter transportado finas partículas enriquecidas com esse elemento para o setor interno do CEP.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao projeto REUNI/UFPR pela concessão de uma bolsa de mestrado e ao INMET, SIMEPAR e CEM/UFPR pela disponibilização dos dados meteorológicos utilizados neste trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Al-Momani, I. F. (2003). Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: acidity and possible sources. *Atmospheric Environment*, 37(32), 4507-4515.
- Al-Momani, I. F. (2008). Wet and dry deposition fluxes of inorganic chemical species at a rural site in northern Jordan. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 55(4), 558-565.
- Al-Momani, I. F., Ataman, O. Y., Anwari, M. A., Tuncel, S., Köse, C., & Tuncels, G. (1995). Chemical composition of precipitation near an industrial area at Izmir, Turkey. *Atmospheric environment*, 29(10), 1131-1143.
- Angulo, R. J., Lessa, G. C., & de Souza, M. C. (2009). The Holocene Barrier Systems of Paranaguá and Northern Santa Catarina Coasts, Southern Brazil. In S. R. Dillenburg, P. A. Hesp (Eds.), *Geology and Geomorphology of Holocene Coastal Barriers of Brazil* (pp. 135-176). Berlin: Springer.
- Avila, A., & Rodrigo, A. (2004). Trace metal fluxes in bulk deposition, through fall and stem flow at two evergreen oak stands in NE Spain subject to different exposure to the industrial environment. *Atmospheric Environment*, 38(2), 171-180.
- Ayars, J., & Gao, Y. (2007). Atmospheric nitrogen deposition to the Mullica River-Great Bay Estuary. *Marine Environmental Research*, 64(5), 590-600.
- Balasubramanian, R., Victor, T., & Chun, N. (2001). Chemical and statistical analysis of precipitation in Singapore. *Water Air Soil Pollut*, 130(1-4), 451-456.
- Bencs, L., Krata, A., Horemans, B., Buczyńska, A. J., Dirtu, A. C., Godoi, A. F. L., et al. (2009). Atmospheric nitrogen fluxes at the Belgian coast: 2004-2006. *Atmospheric Environment*, 43(24), 3786-3798.
- Beverland, I. J., Heal, M. R., Crowther, J. M., & Srinivas, M. S. N. (1997). Real-time measurement and interpretation of the conductivity and ph of precipitation samples. *Water, Air, & Soil Pollution*, 98(3-4), 325-344.
- Bigarella, J. J. (1978). Considerações climatológicas. In J. J. Bigarella, R. D. Becker, D. J. de Matos, A. Werner (Eds.), *A Serra do Mar e a porção oriental do estado do Paraná* (pp. 37-56). Curitiba: Governo do Paraná; Secretaria de estado do planejamento; ADEA.
- Bowie, A. R., Whitworth, D. J., Achterberg, E. P., Mantoura, R. F. C., & Worsfold, P. J. (2002). Biogeochemistry of Fe and other trace elements (Al, Co, Ni) in the upper Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research I*, 49(4), 605-636.
- Cao, Y.-Z., Wang, S., Zhang, G., Luo, J., & Lu, S. (2009). Chemical characteristics of wet precipitation at an urban site of Guangzhou, South China. *Atmospheric Research*, 94(3), 462-469.
- Carstensen, J., Frohnc, L. M., Hasagerd, C. B., & Gustafssone, B. G. (2005). Summer algal blooms in a coastal ecosystem: the role of atmospheric deposition versus entrainment fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 62(4), 595-608.
- Casartelli, M. R., Mirlean, N., Peralba, M. C., Barrionuevo, S., Gómez-Rey, M. X., & Madeira, M. (2008). An assessment of the chemical composition of precipitation and throughfall in rural-industrial gradient in wet subtropics (southern Brazil). *Environmental Monitoring and Assessment*, 144(1-3), 105-116.
- Chebbi, A., & Carlier, P. (1996). Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review. *Atmospheric Environment*, 30(24), 4233-4249.
- Contente, R. F., Stefanoni, M. F., & Spach, H. L. (2011). Fish assemblage structure in an estuary of the Atlantic Forest biodiversity hotspot (southern Brazil). *Ichthyol Res*, 58(1), 38-50.
- Culicov, O. A., Frontasyeva, M. V., Steinnes, E., Okina, O. S., Santa, Z., & Todoran, R. (2002). Atmospheric deposition of heavy metals around the lead and copper-zinc smelters in Baia Mare, Romania, studied by

- the moss biomonitoring technique, neutron activation analysis and flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 254(1), 109–115.
- Das, N., Das, R., Chaudhury, G. R., & Das, S. N. (2010). Chemical composition of precipitation at background level. *Atmospheric Research*, 95(1), 108–113.
- de Mello, W. Z. (2001). Precipitation chemistry in the coast of the metropolitan region of Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Pollution*, 114(2), 235-242.
- de Souza, P. A., de Mello, W. Z., & Maldonado, J. (2006). Rainwater chemistry and atmospheric deposition at Ilha Grande, RJ. *Química Nova*, 29(3), 471-476.
- Duce, R. A., Hoffman, G. L., & Zoller, W. H. (1975). Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites: pollution or natural? *Science*, 187(4171), 59-61.
- Dunajska, D., Falkowska, L., Siudek, P., Sikorowicz, G., Lewandowska, A., Pryputniewicz, D., et al. (2006). Iron wet deposition in the coastal zone of the Gulf of Gdańsk (Poland). *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(1), 53-60.
- Feng, X., Melander, A. P., & Klaue, B. (2000). Contribution of municipal waste incineration to trace metal deposition on the vicinity. *Water, Air, & Soil Pollution*, 119(1-4), 295-316.
- Fianko, J. R., Osa, S., Adomako, D., Adotey, D. K., & Serfor-Armah, Y. (2007). Assessment of heavy metal pollution of the Iture estuary in the central region of Ghana. *Environmental Monitoring and Assessment*, 131(1-3), 467–473.
- Fontenele, A. P. G., Pedrotti, J. J. & Fornaro, A. (2009). Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo. *Química Nova*, 32(4), 839-844.
- Galloway, J. N., & Keene, W. C. (1996). Processes controlling the composition of precipitation at a remote southern hemispheric location: Torres del Paine National Park, Chile. *Journal of Geophysical Research*, 101(D3), 6883-6897.
- Galloway, J. N., Likens, G. E., & Hawley, M. E. (1984). Acid precipitation: natural versus anthropogenic components. *Science*, 226(4676), 829-831.
- García, R., del Torres Ma, C., Padillaa, H., Belmonta, R., Azpraa, E., Arcega-Cabrera, F., et al. (2006). Measurement of chemical elements in rain from Rancho Viejo, a rural wooded area in the State of Mexico, Mexico. *Atmospheric Environment*, 40(32), 6088–6100.
- Gülsoy, G., Tayanç, M., & Ertürk, F. (1999). Chemical analyses of the major ions in the precipitation of Istanbul, Turkey. *Environmental Pollution*, 105(2), 273-280.
- Hou, H., Takamatsu, T., Koshikawa, M. K., & Hosomi, M. (2005). Trace metals in bulk precipitation and through fall in a suburban area of Japan. *Atmospheric Environment*, 39(20), 3583-3595.
- Hsu, S.-C., Wong, G. T. F., Gong, G.-C., Shiah, F.-K., Huang, Y.-T., Kao, S.-J., et al. (2010). Sources, solubility, and dry deposition of aerosol trace elements over the East China Sea. *Marine Chemistry*, 120(1-4), 116–127.
- Huang, K., Zhuang, G., Xu, C., Wang, Y., & Tang, A. (2008). The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai, China. *Atmospheric Research*, 89(1-2), 149–160.
- Huang, S., Tu, J., Liu, H., Hua, M., Liao, Q., Feng, J., et al. (2009). Multivariate analysis of trace element concentrations in atmospheric deposition in the Yangtze River Delta, east China. *Atmospheric Environment*, 43(36), 5781–5790.
- Jaffrezo, J. L., Calas, N., & Bouchet, M. (1998). Carboxylic acids measurements with ionic Chromatography. *Atmospheric Environment*, 32(14-15), 2705-2708.

- Jickells, T. (1995). Atmospheric inputs of metals and nutrients to the oceans: their magnitude and effects. *Marine Chemistry*, 48(3-4), 199-214.
- Joshi, U. M., & Balasubramanian, R. (2010). Characteristics and environmental mobility of trace elements in urban runoff. *Chemosphere*, 80(3), 310–318.
- Keene, W. C., & Galloway, J. N. (1984). Note on acid rain in an Amazon rainforest. *Tellus B*, 36(2), 137–138.
- Keene, W. C., Galloway, J. N., & Holden, J. D. (1983). Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world. *Journal of Geophysical Research*, 88(C9), 5122-5130.
- Kim, G., Scudlark, J. R., & Church, T. M. (2000). Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake and Delaware Bays. *Atmospheric Environment*, 34(20), 3437-3444.
- Lamour, M. R., Angulo, R. J., & Soares, C. R. (2007). Bathymetrical evolution of critical shoaling sectors on Galheta Channel, navigable access to Paranaguá Bay, Brazil. *Journal of Coastal Research*, 23(1), 49-58.
- Lara, L. B. L. S., Artaxo, P., Martinelli, L. A., Victoria, R. L., Camargo, P. B., Krusche, A., et al. (2001). Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. *Atmospheric Environment*, 35(29), 4937-4945.
- Leal, T. F. M., Fontenele, A. P. G., & Pedrotti, J. J. (2004). Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. *Química Nova*, 27(6), 855-861.
- Licht, O. A. B., Xuejing, X., Qin, Z., Miyazawa, M., Ferreira, F. J. F., & Plawiak, R. A. B. (2006). Valores médios de referência de variáveis geoquímicas e geofísicas em sedimentos de drenagem e solos, estado do Paraná, Brasil. *Boletim Paranaense de Geociências*, 58, 59-87.
- Marone, E., Machado, E. C., Lopes, R. M., & da Silva, E. T. (2005). Land-ocean fluxes in the Paranaguá Bay estuarine system, southern Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*, 53(3-4), 169-181.
- Marone, E., Noernberg, M. A., dos Santos, I., Lautert, L. F. C., Andreoli, O. R., Buba, H., et al. (2006). Hydrodynamic of Guaratuba Bay, PR, Brazil. *Journal of Coastal Research*, Special Issue 39, 1879-1883.
- Migliavacca, D. M., Teixeira, E. C., Machado, A. C. M., & Pires, M. R. (2005b). Composição química da precipitação atmosférica no sul do Brasil - estudo preliminar. *Química Nova*, 28(3), 371-379.
- Migliavacca, D. M., Teixeira, E. C., Wiegand, F., Machado, A. C. M., & Sanchez, J. (2005a). Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39(10), 1829–1844.
- Mkadam, K. M., Ali, S. M., & Tokuyama, A. (2008). A comparison of bulk precipitation chemistry during normal and typhoon events on subtropical Okinawa Island (Japan). *Atmospheric Research*, 88(2), 108-115.
- Moschonas, N., & Glavas, S. (2002). Organic acidity in a wet-only precipitation study at a Mediterranean coastal site, Patras, Greece. *Atmospheric Research*, 63(1-2), 147-157.
- Muezzinoglu, A., & Cizmecioglu, S. C. (2006). Deposition of heavy metals in a mediterranean climate area. *Atmospheric Research*, 81(1), 1– 16.
- Noernberg, M. A., Angelotti, R., Caldeira, G. A., & Ribeiro de Sousa, A. F. (2008). Determinação da sensibilidade do litoral paranaense à contaminação por óleo. *Brazilian Journal of Aquatic Sciences and Technology*, 12(2), 49-59.
- Özsoy, T., & Örnektekin, S. (2009). Trace elements in urban and suburban rainfall, Mersin, Northeastern Mediterranean. *Atmospheric Research*, 94(2), 203-219.
- Özsoy, T., Türker, P. & Örnektekin, S. (2008). Precipitation chemistry as an indicator of urban air quality in Mersin, North-Eastern Mediterranean region. *Water Air Soil Pollut*, 189(1-4), 69-83.

- Paerl, H. W. (1997). Coastal eutrophication and harmful algal blooms: Importance of atmospheric deposition and groundwater as “new” nitrogen and other nutrient sources. *Limnology and Oceanography*, 42(5), 1154-1165.
- Pierrri, N., Angulo, R. J., de Souza, M. C., & Kim, M. K. (2006). A ocupação e o uso do solo no litoral paranaense: condicionantes, conflitos e tendências. *Desenvolvimento e Meio Ambiente*, 13, 137-167. Editora UFPR.
- Procopiak, L. K., dos Reis, D. T., Schroeber Filho, G. P., Santana Filho, V., & Robert, M. C. (2007). Uso e ocupação do solo na orla marítima no município de Antonina e poluição no Complexo Estuarino de Paranaguá. In E. B. Boldrini, C. R. Soares, E. V. de Paula (Eds.), *Dragagens portuárias no Brasil: licenciamento e monitoramento ambiental* (pp. 203-212). Antonina: Governo do Estado do Paraná; SEMA/PR; ADEMADAN; UNIBEM.
- Rodrigues, R. A. R., de Mello, W. Z., & de Souza, P. A. (2007). Aporte atmosférico de amônio, nitrato e sulfato em área de floresta ombrófila densa montana na Serra dos Órgãos, RJ. *Química Nova*, 30(8), 1842-1848.
- Sá, F., & Machado, E. C. (2007). Metais pesados e arsênio em sedimentos do canal de acesso aos portos do estado do Paraná (PR). In E. B. Boldrini, C. R. Soares, E. V. de Paula (Eds.), *Dragagens portuárias no Brasil: licenciamento e monitoramento ambiental* (pp. 253-263). Antonina: Governo do Estado do Paraná; SEMA/PR; ADEMADAN; UNIBEM.
- Sá, F., Machado, E. C., & Angulo, R. J. (2006). Arsênio em sedimentos estuarinos do canal de acesso à baía de Antonina, Paraná. In C. R. da Silva, B. R. Figueiredo, E. M. De Capitani, F. G. da Cunha (Eds.), *Geologia médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana e meio ambiente* (pp. 78-81). Rio de Janeiro: DEPAT/DIEDIG.
- Sakata, M., & Asakura, K. (2009). Factors contributing to seasonal variations in wet deposition fluxes of trace elements at sites along Japan Sea coast. *Atmospheric Environment*, 43(25), 3867-3875.
- Sanders, C. J., Santos, I. R., Silva-Filho, E. V., & Patchineelam, S. R. (2006). Mercury flux to estuarine sediments, derived from Pb-210 and Cs-137 geochronologies (Guaratuba Bay, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 52(9), 1085-1089.
- Santos, D. M., Bossini, J. A. T., Preussler, K. H., Vasconcelos, E. C., Carvalho-Neto, F. S., & Carvalho-Filho, M. A. S. (2006). Avaliação de metais pesados na Baía de Paranaguá, PR, Brasil, sob influência das atividades antrópicas. *Journal of Brazilian Society of Ecotoxicology*, 1(2), 157-160.
- Shukla, S. P., & Sharma, M. (2010). Neutralization of rainwater acidity at Kanpur, India. *Tellus B*, 62(3), 172-180.
- Song, F., & Gao, Y. (2009). Chemical characteristics of precipitation at metropolitan Newark in the US east coast. *Atmospheric Environment*, 43(32), 4903-4913.
- Takamatsu, T., Watanabe, M., Koshikawa, M. K., Murata, T., Yamamura, S., & Hayashi, S. (2010). Pollution of montane soil with Cu, Zn, As, Sb, Pb, and nitrate in Kanto, Japan. *Science of the Total Environment*, 408(8), 1932-1942.
- Teixeira, E. C., Migliavacca, D., Filho, S. P., Machado, A. C. M., & Dallarosa, J. B. (2008). Study of wet precipitation and its chemical composition in south of Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 80(2), 381-395.
- Trebs, I., Lara, L. L., Zeri, L. M. M., Gatti, L. V., Artaxo, P., Dlugi, R., et al. (2006). Dry and wet deposition of inorganic nitrogen compounds to a tropical pasture site (Rondônia, Brazil). *Atmospheric chemistry and physics*, 6(2), 447-469.
- Wanqing, L. (2001). The characterization of hydrogen ion concentration in sequential cumulative rainwater. *Atmospheric Environment*, 35(35), 6219-6225.

- Whelpdale, D. M., Summers, P. W., & Sanhueza, E. (1997). A global overview of atmospheric acid deposition fluxes. *Environmental Monitoring and Assessment*, 48(3), 217-247.
- Williams, M. R., Fisher, T. R. & Melack, J. M. (1997). Chemical composition and deposition of rain in the central amazon, Brazil. *Atmospheric Environment*, 31(2), 207-217.
- Yu, S., Gao, C., Cheng, Z., Cheng, X., Cheng, S., Xiao, J., et al. (1998). An analysis of chemical composition of different rain types in 'Minnan Golden Triangle' region in the southeastern coast of China. *Atmospheric Research*, 47-48, 245-269.
- Xu, G., Lee, X., Lü, Y., Chen, Y., & Huang, D. (2010). Seasonal variations of carboxylic acids and their contributions to the rainwater acidity: a case study of Guiyang and Shangzhong, China. *Chinese Science Bulletin*, 55(16), 1667-1673.
- Zhang, M., Wang, S., Wu, F., Yuan, X., & Zhang, Y. (2007). Chemical compositions of wet precipitation and anthropogenic influences at a developing urban site in southeastern China. *Atmospheric Research*, 84(4), 311-322.
- Zheng, M., Guo, Z., Fang, M., Rahn, K. A., & Kester, D. R. (2005). Dry and wet deposition of elements in Hong Kong. *Marine Chemistry*, 97(1-2), 124-139.

