

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONÓMA DE MÉXICO FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

Determinación de elementos del grupo Platino (EGP) en *Ficus Benjamina* derivado del uso de catalizadores en vehículos en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México por ICP-MS.

Tesis

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Ingeniero Químico

PRESENTA

Florentina Bedolla Cornejo

ASESOR: Ofelia Morton Bermea

Cuautitlán Izcalli, Estado de México 2015



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

VNIVERADAD NACIONAL AVTNYMA DE MEXICO U.N.A.M. ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUELLAR ORDAZ DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN PRESENTE



ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Determinación de elementos del grupo Platino (EGP) en Ficus Benjamina derivado del uso de catalizadores en vehículos en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México por ICP-MS

Que presenta la pasante: Florentina Bedolla Cornejo Con número de cuenta: <u>304254046</u> para obtener el Título de: Ingeniera Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 28 de Noviembre de 2014.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

NOMBREFIRMAPRESIDENTEM. en C. Gilberto Atilano Amaya VenturaJulianVOCALDra. María Gabriela Vargas MartínezJulianSECRETARIODra. Ofelia Morton BermeaOfun mm A1er. SUPLENTEI.Q. Paula Alvarez FernándezDeale Alvarez2do. SUPLENTEI.Q. Angel Raygoza TrejoMu

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

HMI/iac

Para mi hijo Martín Gerardo Camacho Bedolla,

A mi compañero de vida Martín Camacho Méndez

"Lo más lindo del día es que amanece" José Mujica.

Agradecimientos.

Por mucho tiempo estuve enojada y descontenta con la vida que me había tocado, estaba ciega. No veía que realmente soy una persona con mucha suerte, porque todas aquellas pruebas que Dios me puso en el camino las supere y hoy estoy aquí. Llegar aquí fue un camino muy difícil, lleno de obstáculos, de lucha, de lágrimas y de fe.

Quiero primero agradecer a Dios por nunca soltar mi mano y siempre iluminar mi camino.

A mi mamá María Luisa Cornejo Chávez por protegerme, quererme y cuidarme hasta el final. Aún recuerdo cuando te dije que aprendería mucho para enseñártelo a ti, un día mama te lo diré todo. Te amo y te extraño mamá.

A mi papá Gerardo Bedolla Díaz Barriga por protegerme, quererme y cuidarme hasta el final. Aun despierto con ganas de que abraces solo como tú lo hacías, aprendandome fuerte y cubriéndome toda. Te amo y te extraño papá.

A mis hermanos, Erica Bedolla, Alma Rosa Bedolla y Fernando Bedolla por ser esa diferencia en mi vida, mi primer motivo de lucha y quererme a pesar de ser diferente a ustedes. Los quiero mucho.

A Martin Camacho, por llegar a mi vida y llenarla de paz. Por no cortarme las alas sin no al contrario, por animarme a volar y apoyarme en todo momento. Por creer en mí y en lo que estoy haciendo. Te amo, eres el amor de mi vida.

A mi familia por estar en lo que pudieron estar, a pesar de la distancia, los malos entendidos y las circunstancias. Sobre todo a mi madrina Alejandra Ramírez por ser mi guía, escucharme y comprenderme. A Helida por tu confianza, por tu ayuda y esa manera tan particular en que sales adelante. Los quiero mucho.

A mis amigos que estuvieron compartiendo pedazos de camino en mi vida, a los que están aún y los que ya no están. A Sandra Zamora, por ser la primera persona que llego a mi vida a mostrarme que no todo está podrido (gracias por todas las tortas que me compartiste y a tu mamá por hacerlas). A Eugenia Galván y Jessica Ontiveros por su ternura y capacidad de escuchar. A Jessica Molina por tu nobleza a pesar de tu historia. A Sara, Pablo y Anjully por apoyarme en la universidad, por regalarme una etapa inolvidable y hacerme madurar sobre el rumbo que estaba tomando mi vida. A Fidel por ser la excepción cuando creí que ya no tenía a nadie. A Luis Miguel por acompañarme en un camino muy difícil que cruce y tu estuviste para apoyarme. A Silvia por ayudarme a creer que puedo ser feliz.

A los profesores de la FESC que creyeron en mí y me dieron ánimos para seguir adelante: Rafael García Nava y Tepotezca

Agradecimientos especiales.

Quisiera agradecer a todas las personas responsables de mi amor al conocimiento y al estudio, a mis profesores queridos, a cada uno de ellos gracias por elegir la profesión de enseñar.

A mi casa de estudios la Universidad Autónoma de México por abrirme las puertas primero en el Colegio de Ciencias y Humanidades Plantel Sur y posteriormente en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

Al Instituto de Geofísica de la UNAM, en especial a las responsables del Laboratorio ICP-MS, la doctora Ofelia Morton y la M. en C. Elizabeth Hernández. Gracias por sus enseñanzas, por su paciencia y su calidad humana. A todos los demás que conforman el laboratorio y la familia ICP-MS también gracias por sus aportaciones.

Al jurado examinador del presente trabajo por sus aportaciones y observaciones.

Índice.

1. Introducción	1
2. Objetivos	3
2.1.Objetivo general	3
2.2.Objetivos particulares	3
3. Hipótesis	3
4. Antecedentes	4
4.1.Historia y funcionamiento de los catalizadores automovilísticos	4
4.1.1. Primera generación de catalizadores (1976-1979)	5
4.1.2. Segunda generación de catalizadores (1979-1986)	5
4.1.3. Tercera generación de catalizadores (1986-1992)	5
4.1.4. Cuarta generación de catalizadores (mediados de 1990's)	5
4.1.5. Componentes de los catalizadores automovilísticos de tres vías	6
4.2. Elementos del grupo platino (EGP)	7
4.2.1. Propiedades de EGP	7
4.2.2. Yacimientos minerales y producción de EGP	8
4.2.3. Usos y aplicaciones de EGP	10
4.3.Efectos tóxicos de los EGP	10
4.4. Métodos instrumentales de análisis para la determinación de EGP	11
4.4.1.Espectrómetro de masa con plasma inductivamente acopla	ado
(ICP-MS)	12
4.5. Biomonitores	15
4.6. Métodos estadísticos	
4.6.1. Método de correlación de Pearson	16
4.6.2. Prueba paramétrica para datos independientes.	16
4.6.3. Análisis de varianza (ANOVA)	17
5. Metodología	18
5.1. Muestreo	18
5.2. Preparación de muestras	20
5.3.Digestión de las muestras vía húmeda en sistema cerrado de microondas	
y preparación de material de referencia certificado	20

	5.4	4. Análisis instrumental por ICP -MS	20
	5.5	5.Cuantificación analítica de las muestras	23
	6.	Resultados y Discusión	26
		6.1. Evaluación del proceso analítico	26
		6.2. Distribución de los EGP y de otros elementos en la ZMCM	28
		6.3. Comparación de EGP con metales pesados	35
		6.4. Comparación de valores de concentración de elementos con estudio poster	rior
		realizado en Ficus benjamina y factor de enriquecimiento (EF)	38
		6.5. Comparación de valores de concentración de EGP con otras especies	del
		mundo	39
		6.6. Evaluación de otras fuentes de contaminación	40
	7.	Conclusiones	42
	8.	Referencia bibliográfica	45
An	iexo	os 1	I

1. Introducción.

La demanda de productos para mejorar la calidad de la vida humana, así como la urbanización de zonas naturales y la sobrepoblación, han traído el aumento de la concentración de elementos nocivos en el medio ambiente que representa un grave problema para el ser humano y otros seres vivos. La contaminación es uno de los temas que actualmente causan preocupación. Varios grupos de investigación trabajan en la determinación cuantitativa de la concentración de contaminantes en diferentes compartimentos ambientales, así como en la evaluación de los efectos tóxicos que ocasionan.

Concentraciones anómalas de metales en el medio ambiente han sido reportadas recientemente en diversas partes del mundo. Este tipo de incremento puede ser ocasionado por procesos naturales o antropogénicos.

En zonas urbanas las principales fuentes de contaminación ambiental por metales son las producidas por efectos industriales y por fuentes vehiculares.

Ha sido reportado que en zonas urbanas las emisiones vehiculares han contribuido enormemente al deterioro de la calidad del aire, en términos del aumento de gases de combustión como lo son HCs, CO_x y NO_x . La introducción de catalizadores automovilísticos ha disminuido en gran medida la emisión de gases tóxicos al medio ambiente atmosférico. Sin embargo, ha generado un nuevo problema de contaminación ambiental por la emisión de EGP al medio ambiente, ocasionado por su abrasión y el deterioro que provoca la liberación de partículas de estos elementos con un rango de diámetro de 1-10 nm (Ravindra, K., et. al., 2004).Este tipo de catalizadores automovilísticos consta de una base de alúmina recubierta por un material que contiene aproximadamente 2 g de EGP (platino, Pt; Paladio, Pb; Rodio, Rh), en diferentes proporciones, para catalizar las reacciones de transformación de estos gases a especies menos nocivas. La función del Pt y el Pd es favorecer la reacción de oxidación mientras que el Rh favorece la reacción de reducción (Heck, R.,2009). El aumento de los valores naturales de EGP en el medio ambiente de zonas urbanas ha sido reportado en muchas partes del mundo en estudios en suelos, polvos y material particulado.

En la zona metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) circulan 2,118,096 vehículos (FIMEVIC, 2001) a lo largo de 10 mil 200 kilómetros (SETRAVI, 2006) siendo expuesta diariamente a emisiones de EGP. El impacto del uso de catalizadores en esta zona urbana ha sido reportado por Morton et al. 1999 y Morton et. al. 2014.

A pesar de tener evidencia el incremento de EGP en la ZMCM, la magnitud el impacto del uso de catalizadores automovilísticos tiene que ser rutinariamente monitoreado. En este estudio se evaluará la concentración de EGP en el medio ambiente de la ZMCP usando como biomonitor hojas de *Ficus benjamina*. La *Ficus benjamina* es una especie de árbol tropical proveniente del Sureste de Asia, es una de las especies de árbol ornamental más cultivada, ya que, posee un alto valor estético y es adaptable dentro del medio ambiente (Veneklaas, E. J. et al, 2002). Por sus características de adaptación este árbol ha sido plantado a lo largo de la ZMCM y es fácil de distinguir taxonómicamente. El factor de enriquecimiento fue calculado y comparado en términos de la concentración de hojas de la misma especie que crecen en una zona no expuesta a esta fuente de contaminación.

2. Objetivo General.

Cuantificar el impacto del uso de catalizadores automovilísticos en la zona urbana de la Ciudad de México mediante la determinación experimental de la concentración de Pt, Pd y Rh en hojas de *Ficus benjamina* como biomonitor.

2.1.Objetivos Particulares.

- Determinar el contenido de Pt, Pd y Rh en diferentes zonas de la Cd. De México utilizando *Ficus benjamina* como biomonitor.
- Relacionar el incremento de la concentración de elementos del grupo platino (EGP) con otros metales pesados¹ (Cr, Ni, Mo, Cu, V, Sb, Pb, Th y Co) para analizar la posible relación de emisión.
- Comparar la concentración de EGP en *Ficus benjamina* expuesta a tránsito vehicular con respecto a la concentración en *Ficus benjamina* no contaminada.

3. Hipótesis.

Se encontrará un aumento de la concentración de EGP en *Ficus benjamina* proveniente de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) debido al uso de convertidores catalíticos que contienen EGP, por lo que se podrá utilizar dicha especie como biomonitor de contaminación ambiental.

4. Antecedentes.

4.1. Historia y funcionamiento de los catalizadores automovilísticos.

El uso del automóvil trajo consigo la emisión de gases tóxicos (CO_x , NO_x e HC_s) debida a la combustión incompleta de hidrocarburos. Al buscar una alternativa para solucionar este problema de emisión de CO_x , NO_x e HC_s , se introdujo el convertidor catalítico. Este dispositivo consta de una estructura de poros de alumina (cordierita), generalmente en forma de panal, donde se encuentran impregnados los materiales catalizadores (en este caso Platino, Pt; Paladio, Pd; y Rodio, Rh) que catalizan las reacciones de transformación (reducción y oxidación) de los gases contaminantes (CO_x , NO_x e HC_s) en especies menos tóxicas.

. Las reacciones que se generan en el convertidor catalítico del automóvil se muestran a continuación:

• La oxidación del CO y HC_s en CO₂ y H₂O:

$$C_y H_n + O_2 \to y C O_2 + H_2 O$$
 (4.1)

$$CO + O_2 \to CO_2 \tag{4.2}$$

$$CO + H_2O \to CO_2 + H_2$$
 (4.3)

• La reducción de NO/NO₂ en N₂:

$$2NO_2 + 4CO \to N_2 + 4CO_2 \tag{4.4}$$

$$NO_2 + 2H_2 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + 2H_2O$$
 (4.5)

$$NO + CO \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + CO_2$$
 (4.5)

$$NO + H_2 \to \frac{1}{2}N_2 + H_2O$$
 (4.6)

$$NO + C_y H_n \to \frac{1}{2} N_2 + y CO_2 + H_2 O$$
 (4.7)

$$NO_2 + C_y H_n \to N_2 + y CO_2 + H_2 O$$
 (4.8)

4

En la actualidad los convertidores catalíticos tienen la capacidad de conversión de estos gases en cerca de un 90%. (Ravindra, K., et. al. , 2004). Sin embargo, el desarrollo del diseño pasó por los siguientes pasos.

4.1.1. Primera generación de catalizadores (1976-1979).

La primera generación de convertidores catalíticos contenía principalmente Pt y Pd. Este tipo de catalizador es llamado "catalizador de dos vías" ya que solo podía transformar CO y HC_s,

4.1.2. Segunda generación de catalizadores (1979-1986)

Se introdujo el Rh que se encontró que tiene excelentes propiedades como catalizador reductor para el NO_X . Este tipo de convertidor catalítico, permite la conversión simultánea de los tres principales contaminantes generados en la combustión. Este tipo de tecnología fue llamada catalizadores de tres vías (CTV).

4.1.3 Tercera generación de catalizadores (1986-1992).

Con el propósito de ahorrar combustible se consideró que la combustión de hidrocarburos se realizara a altas temperaturas. Esto significaba exponer el CTV. Esto llevó a la búsqueda de un procedimiento que evitara que el catalizador fuera afectado. Para esto, se recomendó la colocación de Cerio (Ce) con Circonio (Zr) adyacente a la apertura de cordierita.

4.1.4 Cuarta generación de catalizadores (mediados de 1990's).

A principios de los 90's los convertidores catalíticos fueron colocados más cerca del tubo de escape del motor, con la finalidad, de que el convertidor catalítico se calentara a menor tiempo. Se logró, de igual manera, que la temperatura se conservara estable. Fueron enriquecidos los catalizadores con Pd.

4.1.5. Componentes de los catalizadores automovilísticos de tres vías.



Fig. 1. Componentes principales del catalizador de tres vías.

4.2. Elementos del Grupo Platino (EGP).

4.2.1 Propiedades de EGP.

Los elementos del grupo Platino (EGP), incluye los metales Platino (Pt), Paladio (Pd), Rodio (Rh), Rutenio (Ru), Iridio (Ir) y Osmio (Os). Estos elementos se caracterizan por tener propiedades físicas y químicas similares, como su densidad, punto de fusión y resistencia eléctrica. En la Tabla 1 se presentan propiedades físicas y químicas de EGP.

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas de Platino, Paladio y Rodio.

	Platino	Paladio	Rodio
Símbolo químico	Pt	Pd	Rh
Densidad (g/cm ³)	21.45	12.02	12.41
Punto de fusión (°C)	1,769	1,554	1,960
Resistencia eléctrica (microhm.cm atm °C)	9.85	9.93	4.33
Conductividad térmica (watt/metro/°C)	73	76	150
Resistencia elástica	14	17	71

Fuente: Johnson Mattey Platinum Today: Properties of PGM. http://www.platinum.matthey.com/(Acceso en Junio 2014)

Los EGP se caracterizan por ser maleables, dúctiles, resistentes a la oxidación y corrosión por altas temperaturas.

La concentración de estos metales en la litosfera (en promedio) está estimada en un rango de 0.001-0.005 mg kg⁻¹ para Pt; 0.015 mg kg⁻¹ para Pd ; 0.0001 mg kg⁻¹ para Rh;0.0001 mg kg⁻¹ para Ru; 0.005 mg kg⁻¹ para Os; y 0.001 mg kg⁻¹ para Ir (Ravindra, et. al.,2004)

4.2.2. Yacimientos minerales y producción de EGP.

Hasta el año de 1820, Colombia era el único productor de Pt. En 1827 se descubrieron depósitos de Pt en Ural, Rusia, convirtiéndose así en la principal fuente de abasto en los siguientes 100 años.

En Ontario (Canadá) en 1888, fueron descubiertos minerales de níquel-cobre contenido Pt que representaron la fuente de abastecimiento más importante durante la primera Guerra Mundial y los 1950's . En 1924, se descubrieron en Sudáfrica minas de Pt, que llevó a la creación de la compañía de Bushveld Egneus Compañy. Actualmente esta empresa provee tres cuartos de la producción mundial de Pt (Macdonald, D., et. al, 1982).

En la actualidad el primero productor de EGP es Sudáfrica, seguido por Rusia, Zimbabwe, Canadá y Estados Unidos. En la Tabla 2 se muestra la producción de Pt en el mundo.

Producción de Platino, Paladio y Rodio en el mundo (* 000 onzas)															
	2008		2009		2010		2011		2011						
'000 oz	Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh
Sudáfrica	4,515	2,430	574	4,635	2,370	663	4,635	2,640	632	4,860	2,560	641	4,095	2,330	576
Rusia	815	3,660	85	785	3,635	70	825	3,720	70	835	3,480	70	800	2,880	90
Norte América	325	910	18	260	755	15	200	590	10	350	900	23	295	905	23
Zimbabwe	180	140	15	230	180	19	280	220	19	340	265	29	340	265	30
Otros	115	170	3	115	160	3	110	185	3	100	155	2	110	165	3
Total	5,950	7,310	695	6,025	7,100	770	6,050	7,355	734	6,485	7,360	765	5,640	6,545	722

Tabla 2. Suministro de Platino en el mundo. Fuente: Johnson Mattey Platinum Today: Platinum 2013 http://www.platinum.matthey.com/(Acceso en Junio 2014)

4.2.3. Usos y aplicaciones de EGP.

La principal aplicación de los EGP ha sido, desde las últimas dos décadas, como componente activo en convertidores automovilísticos, por su reconocido desempeño como catalizador.

Además de esto, los EGP son también usados en la industria petrolera, de cristales, química, eléctrica, electrónica, así como tratamiento para el cáncer y en aleaciones en tratamientos odontológicos (www.platinum.matthey.com/about-pgm/applications)

.

4.3. Efectos tóxicos de EGP y exposición humana.

El Platino (Pt), el Paladio (Pd) y el Rodio (Rh) en estado metálico se consideran inertes en contacto con material orgánico (Ravindra et. al., 2004). Sin embargo, se ha reportado efectos tóxicos de otras formas químicas de EGP [(NH4)2PtCl4, (NH4)3RhCl6, etc] que pueden causar (Rauch et. al., 2008 y Schuster et. al., 2000):

- Alergias.
- En contacto con la piel irritación.
- Efectos mutagénicos en bacterias.
- Efectos mutagénicos en células animales.
- En concentraciones altas aparición de tumores.

4.4. Métodos instrumentales de análisis para la determinación de EGP.

Existen diferentes técnicas instrumentales de análisis para la determinación de EGP:

- *Gravimetría y titrimetria.*
- Técnicas electroquímicas.
- Métodos nucleares (NAA).
- Métodos con rayos X.
- Espectrómetro de absorción atómico de flama (F-AAS).
- Espectrómetro de plasma (ICP-MS y ICP-AES)

La concentración óptima de cada método y la matriz determinaran el tipo de técnica analítica que será utilizada. En la Tabla 3 se mostrara el rango de concentración de cada método.

Técnicas electroquímicas		Rango	de concenti	ación	
	sub-ppb (µg/kg)	ppb	ppm	0.10%	superior a 0.1%
Método de Gravimetría y Titrimetria				si	si
Técnicas electroquímicas		si	si	si	
NAA	si	si	si		
Rayos X	si	si	si		
F-AAS			si	si	si
ICP-MS	si	si	si		
ICP-AES				si	si

Tabla 3.Selección de la técnica para la determinación para EGP. Fuente: Rao, C.R.M., et. al., 2000;

Como la determinación de EGP en materiales ambientales, requiere de un método analítico de alta sensibilidad y precisión para la determinación de concentraciones traza y ultratraza, el método del ICP-MS resulta adecuado.

4.4.1. Espectrómetro de masa con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS).

El ICP-MS es un instrumento analítico elemental e isotópico que puede ser descrito por cada uno de sus componentes:

• Introducción de muestra.

Las muestras que son introducidas al equipo pasan por un proceso de transformación ya sean sólidos, líquidos o gases. La muestra es disuelta dentro de un nebulizador, con el fin de que, sea introducida dentro del plasma en forma de aerosol

• Generación de iones.

Una vez que el aerosol es inducido en el centro del plasma, este sufre una rápida desolvatación y los elementos del aerosol son convertidos, primero en gases atómicos y posteriormente en iones que son transportados a la cola del plasma.

El plasma es generado por radiofrecuencia (RF) inducido por campos magnéticos de una bobina de cobre ubicada alrededor de la cima de una antorcha de vidrio.

• Interfase de acondicionamiento.

La interfase permite el acoplamiento del discriminador de masas y el detector de masas (que trabajan a vacío) con el plasma (trabaja a presión atmosférica). La interfase se compone de un cono que posee una abertura pequeña, que tiene como funciones disminuir la entrada de Argón (Ar) y la posibilidad de que la muestra entre de manera gradual a presión atmosférica.

• Discriminación de iones.

Comúnmente los espectrómetros son en forma de un cuadruplo magnético, que consiste, en cuatro barras magnéticas montadas equidistantemente entre ellas, alrededor de una circunferencia sometida a una combinación de corriente continua y alterna. La corriente continua consigue enfocar los iones con masa/ carga (m/e) solicitados en el eje y la alterna consigue atraer y repeler a los iones que no.

• Sistema de detección.

Los electrones multiplicados se detectan conforme van saliendo del cuadruplo. El detector electrónico cuenta y almacena la señal total por cada masa. El espectrómetro produce una proporción sencilla y representativa cualitativamente precisa de la muestra. La magnitud de cada pico es directamente proporcional a la concentración de cada elemento en la muestra; los resultados cualitativos se producen en comparación con la intensidad de la señal generada por el material de referencia certificado (MRC).

La evaluación de la calidad de la aplicación del método ICP-MS para la determinación de EGP generalmente evaluado con material de referencia certificado (MCR).

4.6.2. Diagrama esquemático del ICP-MS.



Fig. 2. Diagrama del ICP-MS.

4.5. Biomonitores.

4.5.3. Definición.

Se define como monitoreo, la acción de realizar observaciones de parámetros relacionados con problemas específicos. Por lo tanto, cuando se habla de biomonitoreo, se hace referencia de que el monitoreo se realizara en materiales orgánicos o biológicos, condicionado a que este reaccione a las condiciones ambientales en el que esté presente.

Puede existir confusión entre bioindicador y biomonitor, sin embargo, Markert et. al. (2013) definió un bioindicador como un organismo (o parte de un organismo o una comunidad de organismos) que contienen información de la calidad del medio ambiente (o parte del medio ambiente). Por otro lado, un biomonitor, es un organismo (o parte de organismos o una comunidad de organismos) que contienen información en el aspecto cuantitativo de la calidad del medio ambiente. Un biomonitor siempre es un bioindicador y este último no necesariamente cumple con los requisitos de un biomonitor.

Existen dos tipos de biomonitoreo:

- Biomonitoreo pasivo: es aquel monitoreo que se realiza en organismos de origen natural en su ecosistema y que son analizados por su exposición al entorno.
- Biomonitoreo activo: es aquel monitoreo en donde los organismos que son criados en laboratorio y expuestos en forma estandarizada en un campo por un tiempo definido.

Para la selección de un biomonitor Argota, et. al. (2013) propone los siguientes siete criterios que tiene que ser considerados:

- 1. Distribución cosmopolita.
- 2. Fácil identificación taxonómica.
- 3. Tamaño apropiado.
- 4. Movilidad limitada y ciclo de vida relativamente largo.
- 5. Tolerante a la contaminación.
- 6. Fácil manejo para el estudio de laboratorio.
- 7. Correlación de contaminantes de interés y resto de las matrices ambientales.

4.6. Métodos estadísticos.

4.6.1. Método de correlación de Pearson.

El coeficiente de correlación de Pearson es un método estadístico que tienen como propósito, comprobar si existe relación una lineal entre $\rho x y \rho y$, tal hecho se reflejara en que su coeficiente de correlación sea de 1 o -1. Si ρ_{XY} es -1 existe una correlación perfecta negativa entre X y Y, en dado contrario, ρ_{XY} es igual a 1 existe una correlación perfecta positiva.

Sean X y Y variables aleatorias con medias μ_x y μ_y , y varianzas σ_x^2 y σ_y^2 , respectivamente. La correlacion ρ_{XY} entre X y Y está dada por:

$$\rho_{XY} = \frac{Cov(X,Y)}{(Var X)(Var Y)} = \frac{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n} [(x_i - \vec{x})(y_i - \vec{y})]}{\left[\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n} [(x_i - \vec{x})^2]\right]^{1/2} \left[\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n} [(y_i - \vec{y})^2]\right]^{1/2}} \dots (4.1)$$

Este método se utiliza como herramienta para medir la posible relación entre las variables.

4.6.2. Prueba de U de Mann - Whitney

Este análisis denominado como prueba de U Mann – Whitney es una prueba no paramétrica para muestras independientes es utilizado para el análisis de medias de dos grupos. Para aplicar este análisis debe cumplirse tres supuestos:

- Las muestras de los dos grupos deben ser independientes una de la otra.
- La distribución de variable aleatoria de los dos grupos no debe distribuirse normalmente (Prueba Kolmogorov – Smirnov para muestras menores de 30N individuos ; Prueba Chapiro Wilk para mayores de 30 individuos)

Esta prueba se construye a partir de la suma de lo rangos de una de las muestras, R_i, elegida arbitrariamente:

$$U_i - n_1 n_2 + \frac{n_i (n_i + 1)}{2} - R_i \quad donde \ i = 1, 2 \dots (4.2)$$

Si los tamaños de las muestras son suficientemente grandes la distribución del estadístico se aproxima a la normal de parámetros.

$$\mu = \frac{n_1 n_2}{2} \dots (4.3)$$

$$\sigma_u = \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 + 1)}{12} \dots (4.4)}$$

Para finalmente obtener:

$$Z_{\mu} = \frac{U - \mu_u}{\sigma_u} \dots (4.5)$$

4.6.3. Análisis de varianza (ANOVA).

El análisis de varianza (ANOVA) es un método prueba de igualdad de tres o más medias poblacionales, por medio del análisis de las varianzas muestréales (Triola, 2008)

La hipótesis nula de una muestra el análisis de varianza de un factor amplia este concepto y se plantea como:

$$Ho = \mu_1 = \mu_2 = \cdots, \mu_k \dots (4.6)$$

Afirmando así que todas las medias de una población son iguales. Por otro lado la hipótesis alternativa sería que la hipótesis nula es falta y se plantea como:

$$H_1 \neq \mu_1 \neq \mu_2 \neq \cdots, \mu_k \dots (4.7)$$

Del mismo modo el ANOVA también utiliza un nivel de significancia que viene dada por la siguiente ecuación:

$$F = \frac{MS_1}{MS_2} \dots (4.8)$$

MS₁ y MS₂ es el cuadrado medio entre los grupos que se define como:

$$MS_1 = \frac{{\widehat{S_1}}^2}{N-k} \dots (4.9)$$

5. Metodología.

5.1. Muestreo

Se colectaron muestras de hojas de *Ficus benjamina* en la ZMCM, en zonas expuestas a diferentes condiciones de densidad vehicular. Se cortó de cada árbol seleccionado dos ramas con abundantes hojas. Cada muestra fue etiquetada y almacenada en una bolsa de plástico para su posterior procesamiento en el laboratorio. Se elaboró un mapa con la ubicación de cada una de las muestras (Ver Fig. 3). A continuación se muestra en la Tabla 4 en los puntos de muestreo.

Punto	Ubicación	Ν	Ο
M1	Insurgentes Norte/ Montevideo	19° 29' 13"	99° 07' 25"
M2	Calzada México- Tacuba/ Circuito Exterior	19° 27' 34"	99° 09' 45"
M3	Circuito Bicentenario/ Avenida Marina Nacional	19° 26' 36"	99° 09' 56"
M3	Juan Escutia/ José Vasconcelos	19° 24' 56"	99° 10' 53"
M4	Circuito Bicentenario / Río San Joaquín	19° 26' 10"	99° 10' 11"
M5	Churubusco/ Río de la piedad	19° 24' 32"	99° 07' 03"
M6	Churubusco/ Añil	19° 24' 10"	99° 05' 53"
M7	Churubusco/ Trabajadores Sociales	19° 22' 13"	99° 06' 25"
M8	Churubusco/ Eje 3 Ote.	19° 22' 13"	99° 06' 30"
M9	Av. Toluca/ periférico	19° 20' 25"	99° 12' 11"
M10	Calle Jalapa	19° 20' 24"	99° 12' 18"
M11	Altavista	19° 20' 52"	99° 12' 00"
M12	Molinos/ periférico	19° 22' 22"	99° 11' 22."
M13	San Antonio/ Periférico	19° 23' 04."	99° 11' 29"
M14	Calle 16/ Periférico	19° 23' 14"	99° 11' 22"
M15	Calle 10/ periférico	19° 23'20"	99° 11' 24"
M16	Renato Leduc	19° 17' 44"	99° 09'19"
M17	Av. Jalisco/ Periférico	19° 23' 52"	99° 11' 23"
M18	Periférico / Glorieta de Vaqueritos	19° 14' 8	99° 03' 27"
M19	Periférico / Ermita	19° 20' 51"	99° 03' 28"
M20	Zaragoza/ Guelatao	19° 22'59 "	99° 02'00"
M21	Av. México Xochimilco/ Periférico	19 ° 16' 54"	99 ° 08' 22"
M22	Periférico / Av. Luis Méndez	19 ° 21' 23"	99 ° 02' 56"
M23	Periférico/ Calzada Ignacio Zaragoza	19 ° 23' 36"	99 ° 03' 15"
M24	Periférico/ Tlalpan	19 ° 17' 45"	99 ° 09' 07"
M25	Santa Teresa/ periférico	19° 18'38 "	99° 13'11"

Tabla 4. Puntos de colecta de hojas de Ficus benjamina en la ZMCM.



5.2 Preparación de muestra (molienda y secado).

Se secaron las muestras de la *Ficus benjamina* durante 48 horas a temperatura ambiente y 48 horas a una temperatura de 50 °C. Posteriormente las muestras fueron molidas a 200 μ m en el pulverizador POLVERISETTE 14 marca Fritsch en el taller de molienda del Instituto de Geología que se muestra en la Fig. 4.



Fig. 4 . Pulverizador Polverisette 14 del taller de molienda del Instituto de Geología, UNAM.

5.3. Digestión de las muestras vía húmeda en sistema cerrado de horno de microondas y preparación de material de referencia certificado.

La digestión de las muestras vía húmeda se realizó en los siguientes pasos:

Se pesaron 0.5 g de muestra en una charola de plástico (previamente lavada con HCI al 15%) en una balanza analítica OHAUS modelo ANALYTICAL (Ver Fig. 5). El contenido se pasó a un vaso de teflón de 125 ml.



Fig. 5. Balanza analítica OHAUS.

- A cada una de las muestras se adicionó 8 ml de agua regia (3HCl:1HNO₃ bidestilados previamente en un destilador de ácidos DTS-1000 de la marca Savillex), y 2ml de ácido Fluorhidrico, se dejaron en predi-gestión durante 24 horas.
- Posteriormente, se realizó la digestión en sistema cerrado con un rotor PRO-24, en un horno de microondas modelo ETHOS One de la marca Milestone (Ver Fig. 6). El programa consistió en los siguientes etapas:
 - a. Etapa de rampeo de 10 min a una potencia de 1500 W y una temperatura de 120°C.
 - b. Etapa de rampeo de 10 min a una potencia de 1500W y una temperartura de 180°C.
 - c. Etapa de mantenimiento de 10 min a una potencia de 1500W y una temperatura de 180°C.



Fig. 6: Microondas ETHOS One

Con el propósito de evaluar la calidad del procedimiento de preparación de muestra, se digirió simultáneamente por cada 10 muestras un blanco reactivo (solo ácidos) y dos materiales de referencia certificado (BCR-723-Road Dust para Elementos del Grupo del Platino y 1573a-Tomate leaves para los demás metales).

 Las muestras se dejaron enfriar durante una hora en de la campana de extracción de ácidos y se vertieron a vasos de precipitados de PTFE (politetrafluoretileno) con capacidad de 100 ml (Ver Fig. 7). Posteriormente se colocaron en una parrilla de calentamiento marca BENCHMARK con la finalidad de evaporar la mayor cantidad posible de ácidos hasta tener un volumen aproximado de 1 ml.

- Se adicionó 2 ml de HCI con la finalidad de asegurar la digestión total y de evaporar el HF presente en la muestra. Este paso se repitió dos veces más.
- Finalmente se aforó a 100 ml con una solución de ácido nítrico al 2%. (Ver Fig. 8).



Fig. 7: Evaporación de ácidos de digestión.

 Las muestras se filtraron con membranas de nitrocelulosa de 0.45 μm de diámetro de marca Millipore, se utilizó un equipo de filtración a vacío de la marca Millipore (Ver Fig. 8).



Fig. 8. Aforo a 50 ml de las muestras con ácido nítrico al 2%.

Se etiquetaron y se almacenaron en botellas de polietileno de 125 ml (lavadas previamente con HCl al 30% grado reactivo durante 48 hrs., seguido de abundantes enjuagues con agua desionizada). Las muestras se almacenaron a una temperatura de 10 °C.

5.4. Análisis instrumental por ICP-MS

La cuantificación analítica de las muestras se realizó por medio del espectrómetro de masas ICP-MS, modelo iCAP- Qc ® TM marca THERMO SCIENTIFIC (Ver Fig. 9)

a) Optimización del equipo

La optimización se realizó con una solución multielemental de la marca High Purity Standards de 1 μ g/L con los siguientes elementos (Li, Co, In, Ce y U). El propósito es obtener la mayor

sensibilidad (Li – 50,000 cts/sec (conteos por segundo) y para U de 650,000 cts/sec) y estabilidad instrumental (valores de porcentaje bajos de RSD (<0.02%) para óxidos (CeO). La optimización ajusta parámetros tales como: posición de la antorcha, flujos de argón (nebulizador, auxiliar y enfriador), óptica iónica.

b) "Performance¹"

El "Performance" es un control estricto de verificación de los parámetros operacionales del equipo. Se realiza con la misma solución acuosa 1 μ g/L con los siguientes elementos (Li, Co, In, Bi y U; ver Anexo 1)

c) Curva de calibración

La curva de calibración se construyó empleando soluciones estándar multielemental QCS-26 de 100 μ g/ml e ICP-MS-68-A- C de 10 μ g/ml de la marca HIGH PURITY STANDARDS.

- Para los metales pesados se empleó la solución multielemental QCS-26 de concentración 100 µg/ml. Se efectuó una curva de calibración con siete puntos (blanco, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 100 y 200 µg /L). El instrumento realiza tres valoraciones por cada punto.
- Para los EGP se empleó la solución ICP-MS-68-A- C de concentración 10 μg /ml. Se construyó una curva de calibración de seis puntos (blanco, 0.1, 0.5, 1, 5, 10 μg /L) con valoraciones por cada punto.

El equipo de ICP- MS tiene la ventaja de utilizar estándar interno que es leído paralelamente con las muestras que se introducen en el equipo (a través de un sistema de "Y²"), que permite corregir fluctuaciones inmediatas del instrumentos, tales como introducción de muestra, temperatura y permite estabilidad instrumental a lo largo del análisis. El estándar interno no debe estar presente en la matriz de las muestras. Para este trabajo se utilizó el Indio (In).

¹ Palabra del lenguaje inglés que se utilizada para el ICP-MS para dar referencia al rendimiento del equipo.

² Conexión tipo "Y"

Analito	Ecuación $f(x) = bx + a$	Coeficiente de linealida (R ²)
Pt	y = 89,977.020x + 20.000	0.999
Pd	y = 57,651.075x + 40.000	1.0
Rh	y = 292,637.840x + 136.668	0.999
V	y = 36,246.950x + 495.014	1.0
Cr	y = 51,159.273x +2,757.023	1.0
Со	y = 88,930.507x + 445.011	1.0
Ni	y = 22,930.677x +25,935.453	1.0
Cu	y = 62,531.337x + 30,761.068	1.0
Zn	y = 16,972.769x + 122,491.022	0.999
Мо	y = 33,854.231 + 506.682	1.0
Sb	y = 45,964.673x + 163.335	1.0
Pb	y = 283,136.809x +22,162.247	1.0
Th	y = 556,061.019x + 925.044	0.999

Tabla 5. Ecuación	y linealidad de	la curva de calibració	ón de cada elemento	(Ver anexo 2).
-------------------	-----------------	------------------------	---------------------	----------------



Fig. 9. ICP-M iCAP® TM marca THERMO SCIENTIFIC ubicado en el Instituto de Geofísica de la UNAM, Ciudad Universitaria.

6. Resultados y discusión.

6.1. Evaluación del proceso analítico.

Generalmente, la calidad de los procedimientos analíticos se evalúa con material de referencia certificado (MRC) de una matriz semejante a las muestras a analizar. En este caso, no se cuenta con material de referencia que reporte el contenido de EGP (en el caso del Pb con un valor confiable) en material vegetal y se utilizó el BCR-723 (Road dust) pata evaluar la eficiencia del procesamiento de digestión y de análisis por ICP-MS. Para el caso de los otros elementos, se utilizó el material de referencia certificado del NIST 1573 A (Tomatoes leaves).

Los MRC fueron analizados por el equipo al menos 4 veces. En la Tabla 6 se muestran los resultados analíticos obtenidos para cada elemento en el MRC, NIST – 1573A, los valores de la desviación porcentual referida (%RSD) son $\leq 4.23\%$, los límites de detección se encuentran en rangos de $0.005 - 0.251 \ \mu g \ Kg^{-1} \ y$ por último los porcentajes de recuperación se encuentran en un rango de 60.79 - 145.49.

	NIST - 1573A (Tomatoes leaves)										
Elementos	Valor reportado $(\operatorname{mg} \operatorname{Kg}^{-1})$ \overline{x}_n n = 4	Límite de detección (µg Г ¹)	Valor certificado (mg Kg ⁻¹)	% Recuperación	D.E. (mg Kg ⁻¹)	% RSD					
V	0.837	0.005	0.835	100.29	0.02	2.55					
Cr	1.90	0.011	1.99	95.73	0.08	4.23					
Со	0.49	0.003	0.57	86.51	0.02	4.21					
Ni	1.78	0.063	1.59	112.37	0.04	2.68					
Cu	4.18	0.026	4.7	89.12	0.13	3.21					
Zn	44.95	0.251	30.9	145.49	1.29	2.87					
Мо	0.419	0.007	0.46	91.28	0.01	3.44					
Sb	0.077	0.003	0.063	122.90	0.001	2.35					
Th	0.070	0.001	0.12	60.79	0.002	2.90					

Tabla 6. Resultados analíticos para cada elemento en NIST – 1573 A.
En la Tabla 7 se muestran los resultados analíticos obtenidos para cada elemento en el MRC, BCR – 723, los valores de la desviación porcentual referida(%RSD) son ≤ 2.29 , los límites de detección se encuentran en rangos de 0.001 – 0.002 µg Kg⁻¹ y por último los porcentajes de recuperación se encuentran en un rango de 61.012 – 204.95.

		BCR - 723 (Road dust)							
Elementos	Valor reportado $(\mu g K g^{-1})$ \overline{x}_n n = 4	Límite de detección ³ (µg l ⁻¹)	Valor certificado (µg Kg ⁻¹)	% Recuperación	D.E. (µg Kg ⁻¹)	% RSD			
Pt	49.60	0.001	81.3	61.012	0.68	1.37			
Pd	12.06	0.001	6.10	197.85	0.27	2.29			
Rh	26.23	0.001	12.8	204.95	0.55	2.11			
Pb	500.11×10^{3}	0.002	866×10^3	57.75	8.78×10^3	1.75			

Tabla 7. Resultados analíticos para cada elemento en BCR - 723. NR: No reportado.

Para evitar la formación de estas especies se utilizan adaptamientos analíticos, como la celda de colisión y un discriminador de energía (KED). El análisis por ICP-MS de Pt, Pd y Rh presenta desventajas analíticas ya que se pueden formar especies poliatómicas de la misma masa a analizar que interfieren en el análisis cuantitativo. En el caso de Pd y Rh estas interferencias no pueden ser controladas en su totalidad, y como resultado, los porcentajes de recuperación de los mismos se encuentran con valores arriba del cien por ciento (Ver anexo 5). Por lo tanto no son confiables los valores de recuperación del Rh y Pd.

En el caso del Pt a pesar de tener porcentajes de recuperación bajos (al igual que el Pb) se encuentran en valores considerables.

³ El límite de detección viene dada por la curva de calibración.

6.2. Distribución de los EGP y otros elementos en la ZMCM.

Existen diferencias significativas en las medias de las muestras recolectadas en diferentes zonas de la ciudad para su determinación de Pt, Pd, Rh, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Sb, Pb y Th ya que la P (probabilidad) obtenida para cada uno de los elementos, mediante un análisis de varianza (ANOVA) es < 0.05 (ver Tabla 13 en anexos). Las muestras que presentan diferencias significativas entre las medias de cada elemento y se pueden observan en el diagrama de cajas con bigotes (Anexo 3) que las cajas pueden sobreponerse (con respecto al eje de las y) son las que presentan medias iguales y las que no se pueden sobreponer presentan medias que son significativamente diferentes. Podemos concluir que los EGP y los otros elementos determinada en las muestras de *Ficus benjamina* depende en gran medida del tráfico vehicular de las diferentes zonas la ZMCM de la cual fue tomada la muestra.

6.3. Comparación de EGP con metales pesados.

En la Tabla 8 se muestras las concentraciones de EGP junto con los metales pesados analizados simultáneamente en muestras de *Ficus benjamina* colectada en diferentes puntos de la ZMCM. Adicionalmente se presentan los valores promedio, las concentraciones máximas, mínima, así como los valores de desviación estándar

La comparación de las concentraciones promedio con la concentración máxima encontrada de todos los elementos analizados indica que existen diferentes índices de concentración de metales en el trazo de los diferentes lugares de muestreo.

Los EGP están reportados en μg .Kg⁻¹ y se puede observar que el Pt tiene valores de concentración en un rango de 2.04 μg .Kg⁻¹ - 11.97 μg .Kg⁻¹

Los otros elementos analizados se encuentran en concentraciones más altas. De estos el Zn es el metal con mayor concentración en comparación con los otros metales, teniendo un valor de 44.99 mg Kg^{-1} . El elemento con menor concentración se encontró el Pb con un valor reportado de 0.242 mg Kg^{-1}

Muestres	Pt	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Sb	Pb	Th
Muestras	Concentraciones µg Kg ⁻¹				Co	ncentraci	iones mg	Kg ⁻¹			
M1	5.82	2.68	14.76	0.57	5.60	17.02	65.73	2.85	1.18	7.71	0.07
M2	4.33	7.07	16.93	0.90	6.66	17.18	56.73	1.43	1.04	12.08	0.24
M3	6.00	7.14	22.42	1.05	8.96	25.80	67.73	2.47	1.89	14.74	0.06
M4	5.35	2.84	14.58	0.63	6.73	19.79	55.45	2.30	1.55	9.59	0.05
M5	5.24	1.53	4.15	0.26	4.69	9.17	26.01	1.39	0.27	7.67	0.06
M6	6.43	4.37	21.20	0.77	1.98	13.63	39.90	2.44	0.98	2.73	0.94
M7	4.63	2.37	9.20	0.48	8.31	11.10	34.57	2.12	0.63	9.11	0.10
M8	2.47	1.20	4.14	0.24	4.32	7.53	21.66	1.75	0.28	6.48	0.05
M9	11.97	6.64	12.50	0.82	1.85	45.51	100.40	1.94	5.01	2.86	0.19
M10	5.93	4.92	8.91	0.62	3.76	16.18	48.46	1.02	1.03	14.13	0.21
M11	6.85	7.49	32.67	1.29	3.27	26.57	62.71	3.53	2.08	9.23	0.25
M12	7.58	5.69	12.15	0.78	12.50	25.16	60.66	1.84	1.96	10.18	1.21
M13	3.35	2.91	26.74	0.79	4.07	12.15	28.86	3.09	0.96	10.62	0.06
M14	9.38	5.55	14.77	0.81	9.91	33.37	73.69	2.67	3.01	7.34	0.07
M15	5.43	1.97	8.04	0.32	4.28	14.28	31.74	1.14	1.37	12.44	0.08
M16	2.04	2.21	7.80	0.40	2.35	9.57	20.08	0.99	0.50	4.66	0.07
M17	3.21	3.58	7.71	0.56	3.53	15.47	41.23	1.12	1.00	16.56	0.17
M18	4.81	4.47	8.20	0.67	2.76	16.03	55.64	1.14	0.99	7.74	0.16
M19	4.67	4.40	13.43	0.67	3.88	13.78	43.08	1.64	1.37	138.10	0.16
M20	2.31	1.72	5.74	0.34	4.80	8.45	30.18	1.62	0.45	12.26	0.99
M21	4.91	4.52	9.93	0.64	3.09	15.16	36.06	2.23	1.27	4.32	0.29
M22	2.31	2.22	5.76	0.37	3.46	7.80	24.22	1.04	0.62	8.99	0.13
M23	2.45	2.85	9.12	0.50	2.19	11.15	36.26	1.57	1.45	5.78	0.23
M24	3.90	3.04	11.47	0.56	3.31	12.45	33.96	1.35	1.22	7.99	0.12
M25	2.04	1.89	6.44	0.36	4.24	7.60	29.81	1.04	0.57	9.43	0.09
MC	ND	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Promedio	4.93	3.811	12.352	0.617	4.821	16.475	44.992	1.829	1.306	4.936	0.242
Máximo	5.01	7.49	32.67	1.29	12.50	45.51	100.40	3.53	5.01	138.10	1.21
Mínimo	0.27	1.20	4.14	0.24	1.85	7.53	20.08	0.99	0.27	2.73	0.05
D.E.	2.38	1.91	7.11	0.25	2.67	8.94	19.41	0.72	0.44	2.14	0.99
%RSD	48.12	50.22	57.53	41.15	55.32	54.28	43.15	39.13	75.93	184.76	129.49

Tabla 8. Resultados de concentraciones de EGP y metales pesados encontradas en Ficus benjamina. MC: muestra control. ND: No detectado

NA: No analizado. Los metales Rh y Pd no son reportados por la magnitud de interferencias presentes en su cuantificación.

6.4. Comparación de valores de concentraciones de elementos con estudio posterior realizado con *Ficus benjamina* y factor de enriquecimiento (EF).

Tabla 9 Muestra la comparación de las concentraciones promedio de los metales analizados en este estudio comparados con los resultados reportadas en muestras similares colectadas y analizadas durante el año 2009 (Guzmán, J. et. al., 2011) de metales pesados con muestras de *Ficus benjamina* (muestra vegetal) recolectadas en el reciente estudio. Se puede percibir a simple vista que los valores de concentración obtenidos en el reciente estudio se encuentran más elevadas que hace 5 años

		Guzmán, J. et al., 2011	Muestras vegetal
		$(\operatorname{mg} \operatorname{Kg}^{-1})$	$(\operatorname{mg} \operatorname{Kg}^{-1})$
		\mathbf{x}_n $\mathbf{n} = 28$	\mathbf{x}_n $\mathbf{n} = 25$
g-1			
g K	V	1.6	3.81
(m	Cr	1.6	12.35
iles	Со	0.2	0.61
leta	Ni	1.8	4.82
N	Cu	12.3	16.47
	Zn	34.8	44.9
	Sb	0.3	1.30
	Pb	4.6	4.93

Tabla 9. Concentraciones en promedio de metales pesados en reciente estudio comparado con un estudio y muestras control realizadas por Guzmán, J. et. al., 2011.

En algunos metales como el V, Cr, Ni, Zn y Sb se pueden observar concentraciones dos o tres veces mayores que en el estudio anterior (Ver anexo 4)

El factor de enriquecimiento de la planta (FE_{planta}) es un enfoque específico para la evaluación de la contaminación con biomonitores vegetales y ha sido definido por Mingorance et. al. (2007).

$$FE = \frac{M_{PLANTA}}{M_{CONTROL}}\dots(6.1)$$

Donde M_{PLANTA} es la concentración del metal de la muestra vegetal y $M_{CONTROL}$ es la concentración natural del metal en la muestra vegetal control. Su relación asigna el grado de

contaminación. En la Tabla 8 se muestran los factores de enriquecimiento en la zona de estudio de la reciente evaluación de metales pesados.

Metal	Muestra control (Guzmán et. al., 2011) (mg Kg ⁻¹)	FE
V	0.81	4.70
Cr	0.37	33.37
Со	0.10	6.10
Ni	0.84	5.73
Cu	5.60	2.94
Zn	7.70	5.83
Sb	0.01	130
Pb	0.27	18.25

Tabla 8. FE: Factores de enriquecimiento obtenidos del resultado de la cuantificación de los metales usando valores de muestra control reportados por Guzmán, J. et. al., 2011 y valores obtenidos en el actual estudio.

La tendencia de contaminación de los EGP no pudo ser evaluada, ya que los valores de EGP en *Ficus benjamina* no expuesta a tráfico vehicular presentaba concentraciones naturales más bajas que el límite de detección instrumental del ICP-MS, y siendo confirmado con otro análisis de otra especie de hojas recolectadas en la zona circundante de la ZMCM (comunicación personal con Investigadores del Instituto de Geofísica e Instituto de la Atmosfera).

6.5. Comparación de valores de concentración de EGP con otras partes del mundo.

En otras partes del mundo, investigadores se han dado a la tarea de usar biomonitores vegetales con exposición a tráfico vehicular, con el propósito de medir la concentración de EGP en estas zonas. En la Tabla 9 se comparan las concentraciones reportadas en otras especies vegetales evaluadas en otras partes del mundo en comparación con el resultado obtenido en el reciente estudio en la ZMCM.

Muestra	Fuente	Sitio de muestreo	Pt ($\mu g.Kg^{-1}$)
Ficus (Ficus benjamina l.)	Trabajo actual	México, D.F.	4.93
Pasto	Shäfer et al. 1998	Carretera en Alemania ⁴	5
Pasto lavado	Ely et	Camino de Indiana	1.23±0.27
Pasto	a1.2001	1011	1.73±0.44
Musgo (Physcomitrium eurystomum)	Zereini et al. 2006	Paris, Francia ⁴	12.0
Musgo (Rhyttdialphus- squarrosus)			30±2
Diente de león (Taraxacum officinale)		Saarbruecken,	5.4 ±0.4
Llantén (Plantago lanceolata)		Alemania ⁴	3.6±0.5
Hongos (Vascellum prantese)	Djingova et al. 2003		5.9±0.6
Diente de león (Taraxacum officinale)			30±1
Llantén (Plantago lanceolata)		Carretera A-1, Alemania ⁵	10.1±0.5
Raigrás italiano (<i>Lolium</i> <i>multiflorum</i>)			4.6±0.3

Tabla 9. Comparación de concentraciones reportadas en estudios posteriores en otras partes del mundo.

⁴ Año de muestreo 1995

⁵ . Año de muestreo 1999

Continuación de la tabla 9.

Muestra	Fuente	Sitio de muestreo	Pt (µg.Kg ⁻¹)
Diente de león (Taraxacum officinale)			11.5±0.8
Raigrás italiano (Lolium multiflorum)	Djingova et	Camino B-262, Alemania ⁴	5.8±0.4
Diente de león (Taraxacum officinale)			6.4±0.5
Llantén (Plantago lanceolata)			4.0±0.3
Musgo (Plearozium schrebert)			14.7±3.5
Diente de león (Taraxacum vulgare)	Niemelä et al. 2004	Oulu, Finlandia ⁶	1.2±0.3
Hierba (Calamogrosis sp.)			1.7±0.3

Las muestras de diferentes especies de plantas expuestas a tráfico vehicular recolectadas en Alemania y Finlandia, obtuvieron en musgos valores de concentración de Pt muy superiores en comparación con otras especies vegetales. Esto podría deberse a que el musgo, al igual que las epifitas, obtiene la mayoría de los nutrientes que necesita de la atmosfera y por su gran capacidad de retención de elementos (Rühling and Tyler, 1968 y Figueiredo et al, 2001) ya que los valores obtenidos en otras especies (evaluadas en la misma zona de estudio), en comparación, presentan valores similares entre sí.

⁶ Año de muestreo 2003

6.6. Evaluación de fuentes de contaminación.

En la Tabla 10 se muestra la matriz de la correlación de Pearson de Pt y metales pesados.

Considerando que el Pt son utilizados para catalizar las reacciones y oxidación de los gases contaminantes, es pertinente mencionar, que los valores resultantes de la correlación Pearson dan a suponer, que en efecto, su fuente de emisión al medio ambiente es el uso de convertidores catalíticos.

Con relación a los resultados obtenidos el Pt en comparación con los metales pesados, es preciso mencionar, que existe una estrecha correlación positiva en la mayoría de los metales a excepción del Ni.

	V	Cr	Со	Ni	Cu	Zn	Мо	Sb	Pt	Pb	Th
V	1.00										
Cr	0.64	1.00									
Со	0.91	0.87	1.00								
Ni	0.25	0.12	0.22	1.00							
Cu	0.76	0.43	0.68	0.28	1.00						
Zn	0.78	0.43	0.69	0.30	0.94	1.00					
Мо	0.39	0.81	0.65	0.25	0.43	0.42	1.00				
Sb	0.65	0.34	0.56	0.12	0.95	0.87	0.35	1.00			
Pt	<u>0.66</u>	<u>0.36</u>	<u>0.56</u>	<u>0.28</u>	<u>0.91</u>	<u>0.86</u>	<u>0.43</u>	<u>0.86</u>	<u>1.00</u>		
Pb	0.08	0.04	0.05	-0.02	-0.07	-0.02	-0.08	-0.02	-0.05	1.00	
Th	0.16	0.06	0.12	0.22	0.04	0.05	0.06	0.01	0.13	-0.06	1.00

Tabla 10. Matriz de correlación de Pearson. $P_{XY} \ge 0.361$ es significativamente positivo para el número de muestras analizadas Liebetrau 1983. En negro se marcan los valores de correlación consideradas positivas. Con cursiva y subrsysdsd se muestran las correlaciones relacionadas con Pt.

7. Conclusiones.

- Se decidió evaluar el contenido de Pt con otros metales asociados a contaminación ambiental (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Sb, Pb, Th). en un biomonitor vegetal, que cumpliera las características de ser un buen monitor (distribución cosmopolita, fácil identificación taxonómica, etc). Para este propósito de escogió *Ficus benjamina*, y que fue colectada en 25 puntos de la zona de estudio.
- Las muestras de sometieron a un procesamiento de secado y posteriormente a un tratamiento de digestión ácida con el propósito de liberar los metales contenidos en las mismas a una forma acuosa y así poder ser analizador por ICP-MS
- 3. La calidad de los resultados obtenidos del análisis por ICP-MS, tanto de los EGP como de los metales pesados considerados en este estudio fue verificado usando materiales de referencia certificados.
- 4. Para verificar que los resultados obtenidos, en cuestión de calidad, se comparó las concentraciones obtenidas para los materiales de referencia con los valores certificados reportados, en términos de porcentajes de recuperación. Para el material de referencia BCR-723 se obtuvieron estos fueron entre 57.75 % 61.012 % (sin contar el Pd y Rh). Para el caso de los otros elementos en el NIST 1573a se obtuvieron porcentajes de recuperación entre 60.79 % y 145.49%. Cabe mencionar que los valores de recuperación obtenidos para Pd y Rh fueron rechazados por el porcentaje de recuperaciones obtenidas en el BCR 723 y se decidió no ser reportados.

Con respecto a las concentraciones de EGP obtenidas en del análisis del material vegetal el Pt cuenta con un rango de concentración 0.27 μ g Kg⁻¹ y 5.01 μ g Kg⁻¹ Las concentraciones de Pt en *Ficus benjamina* no expuesta a tráfico vehicular no fue detectado por este procedimiento analítico ya que sus concentraciones están por debajo del límite de detección instrumental.

Las concentraciones de metales pesados analizados cubren un rango de concentración más alto. El Zn, Cu y Pb presentan las concentraciones más elevadas en las muestras analizadas, en un rango que alcanzan 20.08 mg.Kg-1 a 100.40 mg.Kg⁻¹; 45.51 mg Kg⁻¹- 7.53 mg Kg⁻¹; 138.10 mg Kg⁻¹- 2.73 mg Kg⁻¹respectivamente. Los metales que presentaron bajas concentraciones de las muestras analizadas fueron los elementos Th y Co Se encontraron en el rango de 1.21 mg Kg⁻¹- 0.05 mg Kg⁻¹y 1.29 mg Kg⁻¹ -0.24 mg Kg⁻¹ respectivamente. Las concentraciones de metales pesados en las muestras estudiadas fueron comparadas con las concentraciones evaluadas en una muestra de la misma especie (ficus benjamina) no expuesta a contaminación reportada en un estudio anterior (Guzmán, J. et al., 2011), y denominada muestra control. Con estos datos, se calcularon los factores de enriquecimiento (FE) que representan el incremento en concentración de las muestras expuestas contra las concentraciones control. El Cr , Pb y Sb son los elementos que presentan FE más altos con valores de 33.37, 18.28 y 130 respectivamente.

Por otro lado, se realizó una comparación de las concentraciones obtenidas de los elementos (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sb y Pb) con los resultados de un estudio previo realizado en la misma zona de estudio con el mismo monitor vegetal (Guzmán, J. et al., 2011). Se comprobó mediante una prueba no paramétrico (U de Mann_ Whitney) que los valores reportados actualmente comparados con los del estudio anterior presentan concentraciones mayores. Los resultados de las concentraciones obtenidas en este estudio fueron sometidos a un análisis estadístico para poder identificar posibles fuentes de contaminación común. En este caso, se aplicó el análisis de correlación de Pearson. Los resultados indican una correlación positiva entre Pt y los metales pesados a excepción del Ni, indicando una posible fuente de contaminación común, en este caso el tráfico vehicular por el uso de convertidores catalíticos en los vehículos. Los metales pesados V, Cr, Co y Zn presentan correlaciones positivas y pueden ser relacionados a fuentes geológicas.

Las concentraciones encontradas en este estudio fueron, además, comparadas con los resultados de estudios similares realizados en otras partes del mundo en otras especies vegetales. En comparación con los resultados arrojados en los estudios antes mencionados, podemos percibir que el impacto en términos de concentración del Pt, sin embargo el Pt se encuentra en circunstancias similares.

- 5. Los resultados de Pt y otros elementos cuantificados en este estudio, comparadas con la muestras control y otros estudios previos en la zona de estudio, podrían demostrar un incremento de sus concentraciones naturales en el medio ambiente urbano, a causa de la actividad antropogénica, principalmente derivada del uso de convertidores catalíticos.
- 6. Los resultados de esta investigación indican que *Ficus benjamina* es un biomonitor adecuado para la evaluación del impacto ambiental urbano en términos del incremento de metales en el medio ambiente.
- Este tipo de monitoreo ambiental es de gran importancia ya que es una fuente de información acerca del impacto del uso de catalizadores automovilísticos en la ZMCM la cual puede ser utilizada para establecer políticas de control ambiental.

8. Referencias bibliográficas.

- Argota, G., Iannacone, J., & Fimia, R. (2013). Características de Gambusia punctata (Poeciliidae) para su selección como biomonitor en ecotoxicología acuática en Cuba. *Biologist*, 11(2), 229-236.
- 2. Bencs, L., Ravindra, K., & Van Grieken, R. (2011). Platinum: environmental pollution and health effects. *Encyclopaedia of Environmental Health*.
- 3. Blair, R. C., & Taylor, R. A. (2008). Bioestadística. Pearson Educación (538) 215, 263-264,.
- Bünger, J., Stork, J., & Stalder, K. (1996). Cyto-and genotoxic effects of coordination complexes of platinum, palladium and rhodium in vitro. *International archives of occupational and environmental health*, 69(1), 33-38
- Djingova, R., Kovacheva, P., Wagner, G., & Markert, B. (2003). Distribution of platinum group elements and other traffic related elements among different plants along some highways in Germany. *Science of the Total Environment*, 308(1), 235-246.
- Fernández, A., Osnaya, P. (2004)Cambio climático: una visión desde México, ed. Instituto Nacional de Ecología, México,525(1), 417- 419
- Figueiredo, A.M.G., Saiki, M., Ticianelli, R.B., Domingos M., Alves, E.S., Market, B.(2001), Determination of trace elements in Tillandsia usneoidesby neutronactivationanalysis for environmental biomonitoring. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 249(2), 391-395.
- 8. FIMEVIC (2001). Diagnóstico de movilidad de las personas en la ciudad de México, recuperado el 6 de Mayo del 2014 de www.fimevic.df.gob.mx/problemas/1diagnostico.htm.
- Fujiwara, F., Jimenez Rebagliati, R., Marrero, J. Gomez, Da., Smichowki, P. (2010), Antimony as a traffic-related element in size-fractionated road dust samples collected in Buenos Aires. Microchemical Journal . 97, 62-67.
- 10. Gomez, M. B., Gomez, M. M., & Palacios, M. A. (2000). Control of interferences in the determination of Pt, Pd and Rh in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 404(2), 285-294.
- 11. Guzmán-Morales, J., Morton-Bermea, O., Hernández-Álvarez, E., Rodríguez-Salazar, M. T., García-Arreola, M. E., & Tapia-Cruz, V. (2011). Assessment of atmospheric metal pollution in the urban area of Mexico City, using Ficus benjamina as biomonitor. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 86(5), 495-500.

- Heck, R. M., Farrauto, R. J., & Gulati, S. T. (2012). *Catalytic air pollution control: commercial technology*. John Wiley & Sons., Ed. Wiley, Estados Unidos, 522 (3), 103-147.
- Higney, E., Olive, V., MacKenzie, A. B., & Pulford, I. D. (2002). Isotope dilution ICP–MS analysis of platinum in road dusts from west central Scotland.*Applied geochemistry*, 17(8), 1123-1129.
- 14. Hooda, P. S., Miller, A., & Edwards, A. C. (2008). The plant availability of auto-cast platinum group elements. *Environmental geochemistry and health*, *30*(2), 135-139.
- 15. Jonhson Mattey Platinum Today: Properties of PGM, recuperado el 3 de Junio 2014 en www.platinum.matthey.com/about-pgm/properties.
- 16. Jonhson Mattey Platinum Today: Applications of PGM, recuperado el 3 de Junio 2014 en www.platinum.matthey.com/about-pgm/applications.
- 17. Markert, B. A., Breure, A. M., & Zechmeister, H. G. (2003). Definitions, strategies and principles for bioindication/biomonitoring of the environment.*Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, *6*, 3-39.
- **18.** Mingorance MD, Valdés B, Rossini SO (2007) Strategied of heavy metals uptake by plants growing under industrial emissions. Environ Int 33:514–520
- McDonald, D., & Hunt, L. B. (1982). A history of platinum and its allied metals. Johnson Matthey Plc, 450,
- Morton, O., Puchelt, H., Hernández, E., & Lounejeva, E. (2001). Traffic-related platinum group elements (PGE) in soils from Mexico City. *Journal of Geochemical Exploration*, 72(3), 223-227.
- 21. Morton-Bermea, O., Amador-Muñoz, O., Martínez-Trejo, L., Hernández-Álvarez, E., Beramendi-Orosco, L., & García-Arreola, M. E. (2014). Platinum in PM2. 5 of the metropolitan area of Mexico City. *Environmental geochemistry and health*, 1-8.
- 22. Nebel, B. J., & Wright, R. T. (1999). *Ciencias ambientales: ecología y desarrollo sostenible*. Pearson Educación., Estados Unidos, 698, 371-396.
- 23. Niemelä, M., Perämäki, P., Piispanen, J., & Poikolainen, J. (2004). Determination of platinum and rhodium in dust and plant samples using microwave-assisted sample digestion and ICP-MS. *Analytica chimica acta*,521(2), 137-142.
- 24. Liebetrau, A. M. (Ed.). (1983). Measures of association: Newbury Park Sage. University Paper. Vol. 32.

- 25. Pan, S., Zhang, G., Sun, Y., & Chakraborty, P. (2009). Accumulating characteristics of platinum group elements (PGE) in urban environments, China. *Science of the Total Environment*, 407(14), 4248-4252.
- 26. Ravindra, K., Bencs, L., & Van Grieken, R. (2004). Platinum group elements in the environment and their health risk. *Science of the Total Environment*,*318*(1), 1-43.
- 27. Rao, C. R. M., & Reddi, G. S. (2000). Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *19*(9), 565-586.
- 28. Rauch, S., & Morrison, G. M. (2008). Environmental relevance of the platinum-group elements. *Elements*, 4(4), 259-263.
- 29. Rühling °A. and Tyler G.(1968) An ecological approach to the lead problem. Bot. Notiser 121, 321-342.
- Rodríguez-Salazar, M. T., Morton-Bermea, O., Hernández-Álvarez, E., Lozano, R., & Tapia-Cruz, V. (2011). The study of metal contamination in urban topsoils of Mexico City using GIS. *Environmental Earth Sciences*, 62(5), 899-905.
- 31. http://www.rsc.org/
- 32. Schäfer, J., Hannker, D., Eckhardt, J. D., & Stüben, D. (1998). Uptake of traffic-related heavy metals and platinum group elements (PGE) by plants. *Science of the total environment*, 215(1), 59-67.
- Schuster, M., Schwarzer, M., & Risse, G. (2000). Determination of palladium in environmental samples. In Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions, Springer Berlin Heidelberg,173-182.
- 34. SETRAVI (2006). Movilidad de automóviles particulares, recuperado el 6 de Mayo 2014, <u>www.setravi.df.gob.mx</u>
- 35. Triola, M. F. (2004). Estadística. Pearson educación (866) 636-637.
- 36. Veneklaas, E. J., Santos Silva, M. P. R. M., & Den Ouden, F. (2002). Determinants of growth rate in< i> Ficus benjamina</i> L. compared to related faster-growing woody and herbaceous species. *Scientia Horticulturae*, 93(1), 75-84.
- Visauta Vinacua, B. (1997). Análisis estadístico con SPSS para Windows. *Estadística Multivariante. Cap. XI.*
- 38. Whiteley, J. D., & Murray, F. (2003). Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dusts and roadside soils from Perth, Western Australia. *Science of the Total Environment*, 317(1), 121-135.

- 39. Zereini, F., Alt, F., Messerschmidt, J., Von Bohlen, A., Liebl, K., & Püttmann, W. (2004). Concentration and distribution of platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in airborne particulate matter in Frankfurt am Main, Germany.*Environmental science & technology*, 38(6), 1686-1692.
- 40. Zereini, F., & Alt, F. (2006). Palladium emissions in the environment: Analytical Methods, Enviromental Assessment and Health Effects, Springer, Alemania, 639, 513-555
- 41. Zhou, Q., Zhang, J., Fu, J., Shi, J., & Jiang, G. (2008). Biomonitoring: an appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. *Analytica chimica acta*, 606(2), 135-150.

ANEXOS

1. Reporte de optimización y "performance" operacionales del equipo $ICAP^{TM}\,Qc$.

	(Carga de intensidades	•
Analito		Intensidad original. [cts/sec]	Intensidad sintonizada [cts/sec
115In		789879	685971
140Ce		770698	654686
140Ce.16O		16486	31959
7Li		195672	183340
59Co		445448	338983
238U		711449	716841
140Ce.16O/1400	Ce	0.0214	0.0488
		Control de cargas.	
Cont	rol	Valor original	Valor sintonizado
Flujo del nebulizador	[l/min]	0.8031	0.845
Posición horizontal de la an	torcha [mm]	0.73	0.77
Posición vertical de la ant	ocha [mm]	1.08	1.76
Extracción Lens 2	[V]	-136	-131.3

Tabla 11: Reporte de optimizacióndel ICAPTM Qc.

Analito			Tiempo	de demora [s]	Resultado
137Ba			0.1		Aceptado
	Test de estabilidad	Límite:	0	Resultado: 1.1 %	
	Test de sensibilidad (cts/sec)	63	,481.0		0.0
137Ba++			0.1		Aceptado
	Test de estabilidad	Límite:	0	Resultado 1.2 %	
	Test de sensibilidad (cts/sec)		864.0		0.0
137Ba++/	137Ba		0.1		Aceptado
	Test de estabilidad	Límite:	0	Resultado 1.3 %	
	Test de sensibilidad (cts/sec)	(0.0136	<	0.03
140Ce			0.1		Aceptado
	Test de estabilidad	Límite:	0	Resultado 1.1 %	
	Test de	284	,923.0		0.0
140Ce.160	Sensibilidad (cts/sec)		0.1		Aceptado
	Test de estabilidad	Límite:	0	Resultado 2.2 %	
	Test de sensibilidad (cts/sec)	5	,207.0		0.0
140Ce.160	D/140Ce		0.1		Aceptado
	Test de estabilidad	Límite:	0	Resultado 1.1 %	
	Test de sensibilidad (cts/sec)	0	0.0183	<	0.02
Bkg4.5			0.1		Aceptado
	Test de estabilidad	Límite:	0	Resultado 31.8 %	
	Test de sensibilidad (cts/sec)		0.78	<	1.0

Tabla 12. Reporte del performance del ICAPTM Q.

Continuación de Tabla 12. Reporte del permormance del $ICAP^{TM}Q$.

Analito			Tiempo o	de demora [s]	Resultado
7Li			0.1		Aceptado
	Test de estabilidad	Límite:	2	Resultado 0.7 %	
	Test de sensibilidad (cts/sec)	40,	781.0	>	40,000.0
59Co			0.1		Aceptado
	Test de estabilidad	Límite:	2	Resultado 0.8 %	
	Test de sensibilidad (cts/sec)	108,	785.0	>	100,000.0
115In			0.1		Acentado
11511		.	0.1		Aceptado
	Test de estabilidad	Limite:	2	Resultado 1.0 %	
	Test de sensibilidad (cts/sec)	267,2	290.0	>	220,000.0
Bkg220.7			0.1		Aceptado
	Test de estabilidad	Límite:	0	Resultado 210.8 %	
	Test de				
	sensibilidad (cts/sec)		0.03	<	2.0
238U			0.1		Aceptado
	Test de estabilidad	Límite:	2	Resultado 1.4 %	
	Test de Sensibilidad (cts/sec)	412,	412,83 834.0 CPS	34.0 :: S >	> 300,000.0 300,000.0 CPS



2 .Curvas de calibración de cada elemento para ICP-MS usando HIGH PURITY STANDAR.

Gráfico 1. Curva de calibración obtenida del Vanadio (V) en términos de linealidad.



Gráfico 2. Curva de calibración obtenida del Cromo (Cr) en términos de linealidad.



Gráfico 3. Curva de calibración obtenida del Cobalto (Co) en términos de linealidad.



Gráfico 4. Curva de calibración obtenida del Niquel (Ni) en terminos de linealidad.



Gráfico 5. Curva de calibración obtenida del Cobre (Cu) en terminos de linealidad.



Gráfico 6. Curva de calibración obtenida del Zinc (Zn) en terminos de linealidad.



Gráfico 7. Curva de calibración obtenida del Molibdeno (Mo) en terminos de linealidad.



Gráfico 8. Curva de calibración obtenida del Rodio (Rh) en terminos de linealidad.



Gráfico 9. Curva de calibración obtenida del Paladio (Pd) en terminos de linealidad.



Gráfico 10. Curva de calibración obtenida del Antimonio (Sb) en terminos de linealidad.



Gráfico 11. Curva de calibración obtenida del Platino (Pt) en terminos de linealidad.



Gráfico 12. Curva de calibración obtenida del Plomo (Pb) en terminos de linealidad.



Gráfico 13. Curva de calibración obtenida del Torio (Th) en terminos de linealidad.

3. Prueba de Hipótesis para la comparación de las medias de EGP y otros elementos en muestras de diferentes zonas de la Ciudad de México.

Ho: $\overline{X}_{M1} = \overline{X}_{M2} = \overline{X}_{M3} \dots \dots \overline{X}_{Mn}$

H1: al menos un $\overline{X}_{Muestra \ 1}es \neq de \ los \ demas \ promedios$ Criterio: Se acepta Ho si $F_{exp1} < F_{exp2}$ ó si la probabilidad P>0.05

Elemento	Valor de F	Valor de P
V	81.60	0.000
Cr	1150.50	0.000
Со	72.08	0.000
Ni	110.72	0.000
Cu	113.98	0.000
Zn	70.05	0.000
Мо	62.72	0.000
Sb	287.07	0.000
Pt	62.94	0.000
Pb	1543.52	0.000
Th	78.90	0.000

Tabla 13: Valores obtenidos en la ANOVA realizada en cada elemento. $\bar{X}_{n,}$ n=25.



Fig. 10 Concentraciones obtenidas de [Pt] de las muestras vegetales de *Ficus benjamina* de diferentes zonas de la ciudad (medidas por triplicado) por ICP-MS.



Fig. 13 Concentraciones obtenidas de [V] de las muestras vegetales de *Ficus benjamina* de diferentes zonas de la ciudad (medidas por triplicado) por ICP-MS.



Fig. 14 Concentraciones obtenidas de [Cr] de las muestras vegetales de *Ficus benjamina* de diferentes zonas de la ciudad (medidas por triplicado) por ICP-MS.



Fig. 15 Concentraciones obtenidas de [Co] en muestras vegetales de *Ficus benjamina* de diferentes zonas de la ciudad (medidas por triplicado) por ICP-MS.



Fig. 16 Concentraciones obtenidas de [Ni] de las muestras vegetales de *Ficus benjamina* de diferentes zonas de la ciudad (medidas por triplicado) por ICP-MS.



Fig. 17 Concentraciones obtenidas de [Cu] de las muestras vegetales de *Ficus benjamina* de diferentes zonas de la ciudad (medidas por triplicado) por ICP-MS.



Fig. 18 Concentraciones obtenidas de [Zn] de las muestras vegetales de *Ficus benjamín* de diferentes zonas de la ciudad (medidas por triplicado) por ICP-MS.



Fig. 19 Concentraciones obtenidas de [Mo] de las muestras vegetales de *Ficus benjamina* de diferentes zonas de la ciudad (medidas por triplicado) por ICP-MS.



Fig. 20 Concentraciones obtenidas de [Sb] de las muestras vegetales de *Ficus benjamina* de diferente zona de la ciudad (medidas por triplicado) por ICP-MS.



Fig. 21 Concentraciones obtenidas de [Pb] de las muestras vegetales de *Ficus benjamina* de diferentes zonas de la ciudad (medidas por triplicado) por ICP-MS.



Fig. 22 Concentraciones obtenidas de [Th] de las muestras vegetales de *Ficus benjamina* de diferente zona de la ciudad (medidas por triplicado) por ICP-MS.

4. Prueba de hipótesis para la comparación de las medias de dos estudios en la concentración de metales pesados.

Ho: $\bar{X}_{a_1} = \bar{X}_{a_2}$ donde a: V, Cr, Ni, Cu, Zn, Sb y Pb; 1: Guzman; 2: Muestra vegetal H1: $\bar{X}_{a_1} < \bar{X}_{a_2}$

Criterio: Se acepta Ho si $Z_{exp} < Z_{\alpha}$ ó si la probabilidad P>0.05

 $Z_{\alpha=}$ 1.64

Elemento	U de Mann- Whitney	Valor de Z	Valor de P ^a
V	86.000	-4.704	0
Cr	5	-6.147	0
Co	45.5	-5.428	0
Ni	48.5	-5.372	0
Cu	196.5	-2.735	0.003
Zn	187	-2.904	0.002
Sb	44.5	-5.444	0
Pb	107	-4.33	0

Tabla 14: Valores obtenidos en la prueba U de Mann Whitney realizada en cada elemento. a: cola normal tipificada de una cola para términos direccionales.

Prueba U de Mann-Whitney para muestras independientes

Estudios



Fig 23. Comparación de histogramas del estudio de Guzman, et. al., 2011 y actual en Ficus *benjamina* de Vanadio (V) obtenida del programa SPSS 21 de la compañía IBM.

Prueba U de Mann-Whitney para muestras independientes



Fig. 24. Comparación de histogramas del estudio de Guzman, et. al., 2011 y actual en Ficus *benjamina* de Cromo (Cr) obtenida del programa SPSS 21 de la compañía IBM.

Prueba U de Mann-Whitney para muestras independientes



Estudios

Fig. 25. Comparación de histogramas del estudio de Guzman, et. al., 2011 y actual en Ficus *benjamina* de Cobalto (Co) obtenida del programa SPSS 21 de la compañía IBM.

Prueba U de Mann-Whitney para muestras independientes



Fig. 26. Comparación de histogramas del estudio de Guzman, et. al., 2011 y actual en Ficus *benjamina* de Cobre (Cu) obtenida del programa SPSS 21 de la compañía IBM.

Prueba U de Mann-Whitney para muestras independientes



Estudios

Fig 27. Comparación de histogramas del estudio de Guzman, et. al., 2011 y actual en Ficus *benjamina* de Niquel (Ni) obtenida del programa SPSS 21 de la compañía IBM.
Prueba U de Mann-Whitney para muestras independientes



Fig 28.. Comparación de histogramas del estudio de Guzman, et. al., 2011 y actual en Ficus *benjamina* de Zinc (Zn) obtenida del programa SPSS 21 de la compañía IBM.



Prueba U de Mann-Whitney para muestras independientes

Estudios

Fig. 29. Comparación de histogramas del estudio de Guzman, et. al., 2011 y actual en Ficus *benjamina* de Antimonio (Sb) obtenida del programa SPSS 21 de la compañía IBM.

Prueba U de Mann-Whitney para muestras independientes



Fig. 30. Comparación de histogramas del estudio de Guzman, et. al., 2011 y actual en Ficus *benjamina* de Plomo (Pb) obtenida del programa SPSS 21 de la compañía IBM.

5. Interferencias en EGP.

Analito		Interferencias	
Isotopo	%	Especies	% Abundancia ^a
	Abundancia		
¹⁹⁵ Pt	33.80	¹⁷⁹ Hf ¹⁶ O ⁺	13.76
¹⁰³ Rh	100	⁴⁰ Ar ⁶³ Cu⁺	68.89
		³⁶ Ar ⁶⁷ Zn⁺	0.01
		⁸⁷ Sr ¹⁶ O⁺	7.00
		⁸⁷ Rb ¹⁶ O ⁺	27.78
		²⁰⁶ Pb ²⁺	25.15
¹⁰⁵ Pd	22.33	⁴⁰ Ar ⁶⁶ Cu⁺	30.71
		³⁶ Ar ⁶⁹ Ga⁺	0.20
		⁸⁹ Y ¹⁶ O ⁺	99.76
		⁸⁸ Sr ⁷ O ⁺	0.03
		⁸⁷ Rb ¹⁸ O ⁺	0.06

Tabla 15. Principales isotopos que forman interferencias de masas espectrales en la determinación de Pt, Pd y Rh por ICP-MS. a: Máximo de abundancia calculada como el producto natural abundante de dos isotopos por el ion molecular dividido por 100. Fuente: Gomez, M. M., et al, 2000)

5. Apartado de Siglas.

BEC: Valor de fondo $[BEC = \frac{intensidad de blanco \times concentración del estandar}{intensidad del estandar - promedio de intensidad del blanco}]$

CTV: Catalizador de tres vías.

cts/sec: Conteos por segundo (counts for seconds en inglés)

CO_x: Óxidos de carbono.

D.E.: Desviación estándar.

EGP: Elementos del Grupo Platino.

FIMEVIC: Fideicomiso del mejoramiento de vías de comunicación del Distrito Federal.

ICP – MS: Espectrómetro de masas con plasma inductivamente acoplado.

HC_s: Hidrocarburos.

LOD.: Límite de detección [$LOD = \frac{(3 \times desviación estandar de la intensidad del blanco) \times a}{intensidad del estandar-promedio de la intensidad del blanco}$ a= concentración]

MCR: Material de referencia certificado.

NO: Óxidos de nitrógeno.

oz: onzas.

PTFE: Politetrafluoroetileno

RSD: Desviación porcentual relativa.

SETRAVI: Secretaria del transporte y vialidad.

ZMCM: Zona Metropolitana de la Ciudad de México.

6. Limpieza de material utilizado en el laboratorio ICP –MS del Instituto de Geofísica, UNAM.



Fig. 31. Diagrama de lavado de material de Teflón en el Laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica.



Fig. 32. Diagrama de lavado de material de vidrio en el Laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica.



Fig. 33. Diagrama de lavado de viales en el Laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica.



Fig. 34. Diagrama de frascos de polietileno en el Laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica.

7. Identificación taxonómica de la muestra Ficus benjamina denominada M18 en la Facultad de Estudios Superiores Iztacala.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES IZTACALA SECRETARÍA GENERAL ACADÉMICA CARRERA DE BIOLOGÍA FESI/HI/048/2014 Florentina Bedolla Cornejo, Alumna de la carrera de Ingeniería Química de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (UNAM), Presente. Por este conducto me permito agradecer a usted la donación del material botánico de respaldo del proyecto de tesis: "Determinación de elementos del grupo Platino (EGP) en Ficus benjamina derivado del uso de catalizadores en vehículos en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México por ICP-MS", que se realiza en el Instituto de Geofísica (UNAM) y bajo la dirección de la Dra. Ofelia Morton Bermea. Así mismo, le informo que la planta ha sido integrada en la Colección General del Herbario Iztacala con el siguiente número de registro: NOMBRE POPULAR NO. DE NOMBRE CIENTÍFICO FAMILIA BOTÁNICA REGISTRO Ficus benjamina L. MORACEAE "Ficus" 42792 IZTA Sin otro particular, le envio un cordial saludo. ATENTAMENTE "POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU" Los Reyes Iztacala, Méx., 22 de septiembre de 2014 AR M. EN C. MALEDITH LOPEZ VILLAFRANCO Responsable del Nerbario Iztacala Herbarie 1774 Edificia 14. Planta hoja 1ml: 5623-1147 + 5623-1149 Av. de los Ramios No.3 Los Reyes latocala, Talospontio Estado de Mexico, CP 54090 MÉXICO karbaria_leta @compus.iztaenia.ii bomunie •