

Comunicación Técnica

## Clasificación de petróleos mexicanos mediante cromatografía de gases y análisis de componentes principales

Nora K. Cañipa-Morales,<sup>1,2</sup> Carlos A. Galán-Vidal,<sup>1\*</sup> José A. Pérez-Ortiz<sup>2</sup> y Mario A. Guzmán-Vega<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Cd. Universitaria, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, C.P. 42076, Pachuca, Hgo. México. Tel. 52(771) 7172000 Ext. 6785; Fax 52(771)7172109; E-mail: galanv@uaeh.reduaeh.mx

<sup>2</sup> Instituto Mexicano del Petróleo, Exploración y Producción. Carretera Pachuca-Cd. Sahagún Km. 7.5, Parque Industrial La Reforma. 42080 Pachuca, Hidalgo, México. Tel. 52(771)7163091; Fax 52(771)7163059; E-mail: acanipa@imp.mx; jortiz@imp.mx; maguzman@imp.mx

Recibido el 28 de noviembre del 2002; aceptado el 10 de abril del 2003

**Resumen.** En el presente trabajo se evaluó la metodología tradicional para caracterizar y clasificar petróleos a partir de los hidrocarburos con 7 átomos de carbono. Con esta finalidad se utilizó un juego de datos cromatográficos de 43 muestras de aceites colectados en tres importantes áreas productivas de México. Se encontró que dicha metodología no permite clasificar claramente las muestras de petróleo en las tres familias consideradas. Consecuentemente, se planteó el uso complementario de un nuevo y útil diagrama de estrella específico para muestras mexicanas de petróleo, desarrollado a partir de la identificación de los cinco parámetros más representativos, por medio del análisis de componentes principales (etilciclopentano, 3-etilpentano, 3,3-dimetilpentano, 2,2,3-trimetilbutano y tolueno).

**Palabras clave:** Correlación de petróleos, cromatografía de gases, análisis de componentes principales.

### Introducción

México, el quinto país productor de petróleo a nivel mundial, comercializa diferentes tipos de crudo preparado, de los cuales el superligero tipo Olmeca ( $> 39$  °API) tiene mayor valor comercial comparado con el crudo ligero tipo Istmo (34 °API) y el crudo pesado tipo Maya (22 °API), cuyos precios en promedio representan un 94 % y 75 % respectivamente en referencia al primero [1]. En México existen importantes campos petroleros que producen aceites crudos ligeros o condensados que constituyen cerca de 14 % de la producción nacional y que juegan un importante papel para la industria petrolera nacional, ya que se utilizan en la formulación para aligerar los crudos pesados, dándoles un mayor precio comercial; dichos condensados son materia prima casi directa para la obtención de la gasolina [1,2].

Por otra parte, los estudios de correlación geoquímica son una importante herramienta para incrementar las reservas petroleras ya que, en conjunto con estudios geológicos y geofísicos, permiten determinar continuidades laterales y verticales, o discontinuidades entre los yacimientos, haciendo así más eficientes la exploración y la perforación. Consecuentemente, dichos estudios contribuyen a reducir la probabilidad

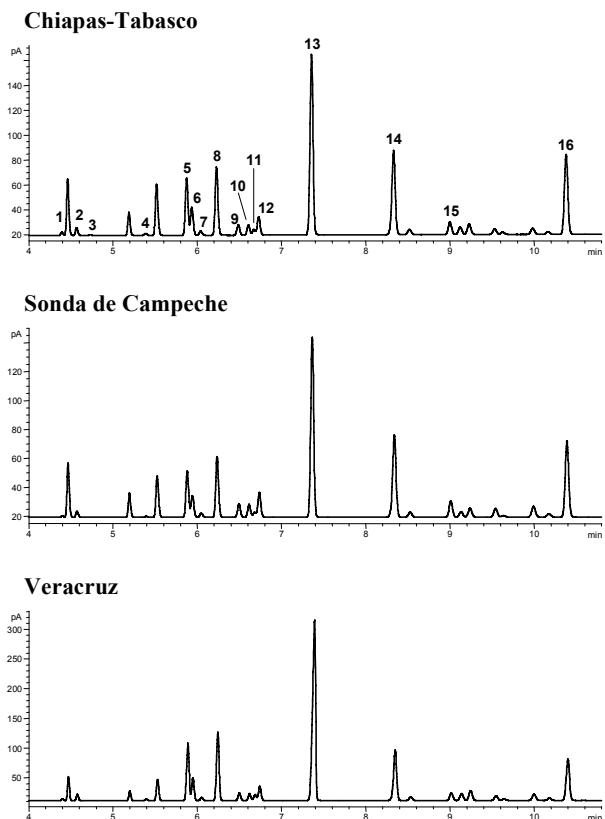
**Abstract.** In this paper, the traditional method applied for crude oil characterization and classification studies based on the C<sub>7</sub> hydrocarbons, was evaluated. With this aim, a chromatographic data set of 43 oil samples collected from three important productive areas of crude oils in Mexico, was used. We found that this method does not clearly classify into three groups the considered Mexican oils. Therefore, we set forth the use of a new star diagram developed specifically for Mexican crude oils on the basis of the five most typical and representative parameters identified by principal component analysis (ethylcyclopentane, 3-ethylpentane, 3,3-dimethylpentane, 2,2,3-trimethylbutane and toluene).

**Keywords:** Crude oils correlation, gas chromatography, principal component analysis.

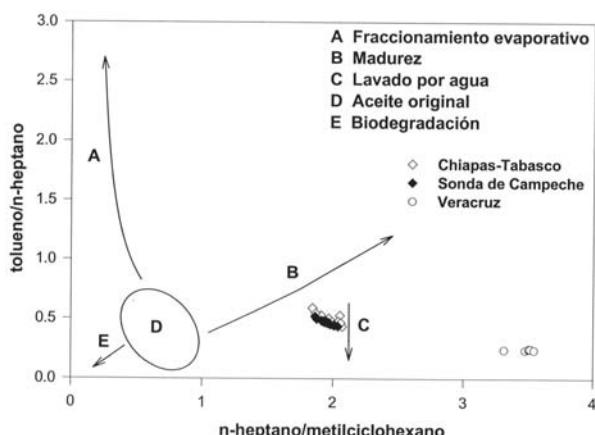
de riesgo de perforar pozos petroleros improductivos [3], generando beneficios económicos y ecológicos significativos para el país.

Los estudios de correlación geoquímica normalmente se realizan a partir de resultados cromatográficos de la fracción C<sub>15</sub><sup>+</sup>, utilizando isótopos estables de carbono y marcadores biológicos, entre muchos otros parámetros; sin embargo, los petróleos ligeros carecen o contienen cantidades por debajo del límite de detección de biomarcadores y en muchos casos también de la fracción C<sub>15</sub><sup>+</sup>, lo que limita la aplicación de estas técnicas para correlacionar entre sí condensados y condensados con aceites más pesados [3-5].

Debido a lo anteriormente expuesto, diversos investigadores realizan el estudio de aceites ligeros mediante métodos alternativos: el análisis visual experto del perfil cromatográfico, correspondiente a los hidrocarburos con 7 átomos de carbono, la inspección de sus porcentajes en peso y los diagramas y gráficas relacionados; todo ello con la finalidad de clasificar y establecer correlaciones en función de su origen (aceites generados por una misma fuente), grado de madurez (grado de transformación de la materia orgánica por efecto de calor para generar petróleo, gas y grafito) y alteraciones dentro del yacimiento como son: biodegradación (alteración de la



**Fig. 1.** Cromatograma de gases de los hidrocarburos  $C_7$  de muestras de petróleo típicas de tres zonas productivas en México. Identificación de picos: 1=2,2-dimethylpentano (2,2DMP); 2=2,4-dimethylpentano (2,4DMP); 3=2,2,3-trimethylbutano (2,2,3TMB); 4=3,3-dimethylpentano (3,3DMP); 5=2-methylhexano (2MH); 6=2,3-dimethylpentano (2,3DMP); 7=1,1-dimethylcyclopentano (1,1DMCP); 8=3-methylhexano (3MH); 9=c-1,3-dimethylcyclopentano (c1,3DMCP); 10=t-1,3-dimethylcyclopentano (t1,3DMCP); 11=3-ethylpentano (3EP); 12=t-1,2-dimethylcyclopentano (t1,2DMCP); 13=n-heptano (nC<sub>7</sub>); 14=methylcyclohexane (MCH); 15=ethylcyclopentano (ECP); 16=toluene (TOL).



**Fig. 2.** Gráfica de Thompson del porcentaje en peso de *n*-heptano/metilciclohexano (parafinidad) contra el porcentaje en peso de tolueno/*n*-heptano (aromaticidad). Tomado de Thompson [14] y modificado por Talukdar *et al.* [9].

materia orgánica o petróleo por la acción de bacterias), lavado por agua (proceso donde el agua meteórica o de formación remueve los hidrocarburos ligeros, aromáticos y otros compuestos solubles), fraccionamiento evaporativo (empobrecimiento de compuestos ligeros del petróleo por la migración del gas coexistente en el yacimiento), y mezcla de hidrocarburos (cuando el yacimiento es llenado con hidrocarburos generados por más de una fuente) [3-10]. Los aceites de una serie homóloga tienen un mismo origen (cogenéticos) y pueden presentar o no similares grados de madurez [3].

Los parámetros y gráficas más utilizados en la actualidad para el estudio de la fracción ligera de muestras de petróleo de diferentes partes del mundo son los propuestos por Thompson, Mango y Halpern. No obstante, estos diagramas no incluyen a todos los compuestos  $C_7$ , ya que el 2,2,3-trimetilbutano, *t*-1,2-dimetilciclopentano y etilciclopentano no están considerados en ningún parámetro propuesto por estos autores, desaprovechando la información proporcionada por 3 de los 16 compuestos  $C_7$  encontrados normalmente en el petróleo.

En el presente trabajo, se evalúa la utilidad de la metodología basada en el análisis de la fracción  $C_7$  tradicional para clasificar muestras de crudo y se plantea el uso de un nuevo diagrama más específico para muestras mexicanas, identificando los parámetros más característicos y representativos de las mismas por medio del análisis de componentes principales. En la metodología planteada se aprovecha toda la información de los compuestos  $C_7$ , ya que se puede llegar a conclusiones equivocadas al omitir algunos compuestos característicos de los petróleos mexicanos.

## Parte experimental

**Muestras.** Estudios geológicos y geoquímicos anteriores permiten diferenciar los 43 aceites estudiados en tres grupos: (1) los aceites de Chiapas-Tabasco que se relacionan con materia orgánica precursora de tipo algáceo, se encuentran maduros y con bajos contenidos de azufre (35-38 °API, % S 0.8-0.95); (2) los aceites de la Sonda de Campeche que se relacionan con materia orgánica precursora de tipo algáceo y altamente hidrogenizada, del tipo lábil, encontrándose menos maduros que los anteriores y presentando mayores contenidos de azufre (20-24 API, % S > 1); y finalmente, (3) los aceites de Veracruz que se relacionan con la materia orgánica mixta celulósica-lignocelulósica-sapropélica-algácea, estos aceites son los más maduros y contienen menores cantidades de azufre (> 45 °API y % S < 0.3) [11].

Las 43 muestras de petróleo crudo fueron colectadas a temperatura ambiente (30-35 °C), en cabeza de pozo, utilizando contenedores de vidrio color ámbar, con tapas roscadas cubiertas internamente de teflón (por cada muestra se utilizó un conector de acero inoxidable en la válvula de muestreo, para evitar contaminación); inmediatamente se colocaron en refrigeración a 4 °C y se analizaron tan pronto como llegaron al laboratorio, para evitar pérdidas por volatilización de algunos compuestos ligeros. En trabajos anteriores se ha

**Tabla 1.** Porcentajes en peso de los compuestos C<sub>7</sub> de un estándar de hidrocarburos (Cat. HP 18900-60600).

| Replica | Compuesto C <sub>7</sub> |         |           |         |        |         |          |        |           |           |        |           |                  |        | ECP    | TOL    |
|---------|--------------------------|---------|-----------|---------|--------|---------|----------|--------|-----------|-----------|--------|-----------|------------------|--------|--------|--------|
|         | 2,2-DMP                  | 2,4-DMP | 2,2,3-TMB | 3,3-DMP | 2-MH   | 2,3-DMP | 1,1-DMCP | 3-MH   | c1,3-DMCP | t1,3-DMCP | 3-EP   | t1,2-DMCP | n-C <sub>7</sub> | MCH    |        |        |
| 1       | 0.0597                   | 0.1580  | 0.0123    | 0.0478  | 1.4421 | 0.6727  | 0.2779   | 1.9231 | 0.6929    | 0.6527    | 0.1937 | 1.1460    | 4.8414           | 4.1810 | 0.4946 | 3.5852 |
| 2       | 0.0603                   | 0.1585  | 0.0124    | 0.0476  | 1.4502 | 0.6759  | 0.2791   | 1.9337 | 0.6973    | 0.6571    | 0.1949 | 1.1525    | 4.8734           | 4.2123 | 0.4990 | 3.6179 |
| 3       | 0.0596                   | 0.1575  | 0.0124    | 0.0473  | 1.4387 | 0.6704  | 0.2771   | 1.9168 | 0.6906    | 0.6506    | 0.1931 | 1.1419    | 4.8211           | 4.1570 | 0.4913 | 3.5545 |
| 4       | 0.0606                   | 0.1587  | 0.0125    | 0.0480  | 1.4557 | 0.6790  | 0.2803   | 1.9419 | 0.7002    | 0.6598    | 0.1960 | 1.1578    | 4.9006           | 4.2388 | 0.5022 | 3.6454 |
| 5       | 0.0594                   | 0.1562  | 0.0120    | 0.0467  | 1.4189 | 0.6609  | 0.2729   | 1.8896 | 0.6797    | 0.6404    | 0.1894 | 1.1235    | 4.7511           | 4.0902 | 0.4844 | 3.4967 |
| 6       | 0.0599                   | 0.1580  | 0.0124    | 0.0473  | 1.4459 | 0.6740  | 0.2781   | 1.9276 | 0.6942    | 0.6539    | 0.1942 | 1.1481    | 4.8584           | 4.1890 | 0.4960 | 3.5874 |
| Media   | 0.0599                   | 0.1578  | 0.0123    | 0.0475  | 1.4419 | 0.6721  | 0.2776   | 1.9221 | 0.6925    | 0.6524    | 0.1935 | 1.1450    | 4.8410           | 4.1781 | 0.4946 | 3.5812 |
| DE      | 0.0004                   | 0.0009  | 0.0002    | 0.0004  | 0.0128 | 0.0062  | 0.0025   | 0.0181 | 0.0071    | 0.0067    | 0.0023 | 0.0119    | 0.0517           | 0.0513 | 0.0062 | 0.0517 |
| %DER    | 0.70                     | 0.59    | 1.36      | 0.92    | 0.88   | 0.93    | 0.91     | 0.94   | 1.03      | 1.03      | 1.16   | 1.04      | 1.07             | 1.23   | 1.26   | 1.44   |

DE= desviación estándar; % DER = porcentaje de desviación estándar relativa

demostrado que el control de la evaporación es imprescindible para obtener información confiable y que la metodología seguida es efectiva para minimizarla [12].

**Método analítico.** Las muestras de petróleo colectadas fueron analizadas por cromatografía de gases en un equipo Hewlett Packard 6890, Serie II, provisto con automuestreador y un detector de ionización de flama. Se empleó una columna PONA de 50 m de largo  $\times$  200  $\mu\text{m}$  de diámetro interno, con 0.5  $\mu\text{m}$  de espesor de película. Las condiciones analíticas son: temperatura del inyector: 300 °C, relación de split: 100:1 y temperatura del detector: 300 °C. Programa de temperatura del horno: iniciando a 35 °C por 5 min; primera rampa a 1.5 °C/min hasta 50 °C; segunda rampa a 8 °C/min hasta 300 °C por 20 min. El gas acarreador fue hidrógeno > 99.998 %, provisto de trampas para humedad, oxígeno e hidrocarburos. Se adicionó a la muestra 1-hexeno 99+ % (Aldrich) como estándar interno para la cuantificación y se consideró un factor de respuesta de 1. El volumen de inyección fue igual a 0.5 L y se utilizó CS<sub>2</sub> 99.9+ % (Aldrich) como solvente para el lavado de jeringa. La asignación de los compuestos C<sub>7</sub> se hizo con base en un cromatograma de referencia proporcionado por el proveedor con la mezcla comercial de hidrocarburos parafínicos, naftenos y aromáticos (Cat. HP 18900-60600).

Para hacer una adecuada evaluación de la composición del petróleo crudo, es indispensable contar con un método altamente preciso. Para ello, se realizó el análisis por sextuplicado de la mezcla comercial de hidrocarburos. La precisión del método cromatográfico utilizado fue determinada a través del porcentaje de desviación estándar relativa (% DER) de cada compuesto C<sub>7</sub> (Tabla 1), obteniéndose valores menores de 1.5 % y satisfaciendo los criterios de calidad establecidos para métodos cromatográficos análogos [13].

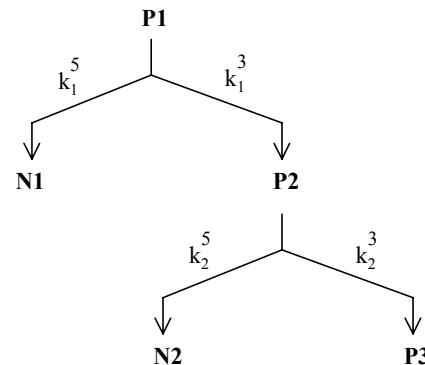
El análisis de componentes principales se realizó mediante el programa SPSS 9.0 a partir de la matriz formada por 43 muestras y sus respectivos datos normalizados de porcentaje en peso de cada uno de los 16 compuestos C<sub>7</sub> (Tabs. 2 y 3). Para la normalización de los datos se consideró como 100% la suma de todos los compuestos C<sub>7</sub> y la matriz fue posteriormente autoescalada.

## Resultados y discusión

Con la finalidad de evaluar la metodología C<sub>7</sub> convencional (Thompson, Mango y Halpern) para clasificar y correlacionar petróleos, se aplicaron dichas técnicas a las 43 muestras estudiadas. Cabe aclarar que los cromatogramas correspondientes a la fracción de hidrocarburos C<sub>7</sub> de las muestras de las tres zonas productoras consideradas, sólo exhiben sutiles diferencias que impiden distinguirlos (Fig. 1).

La metodología propuesta por Thompson se basa en la evidencia de que la fracción ligera de algunos aceites contienen concentraciones muy altas de compuestos aromáticos y nafténicos, mientras que la proporción de compuestos a base de *n*-alcanos es baja [14]. Así, se definen los términos aromaticidad (Tolueno/*n*-C<sub>7</sub>), que se relaciona con el fraccionamiento evaporativo, y parafinicidad (*n*-C<sub>7</sub>/metilciclohexano), un valor que se incrementa con la madurez del aceite. El diagrama propuesto por Thompson permite clasificar los aceites crudos y condensados de acuerdo al tipo de alteración: fraccionamiento evaporativo, madurez, lavado por agua y biodegradación.

Conforme a la metodología de Thompson, los aceites crudos de Veracruz claramente se distinguen del resto y forman un grupo de aceites muy maduros, lo que es congruente con la información geoquímica previa [11] (Fig. 2). Sin



**Fig. 3.** Representación esquemática del modelo cinético de los compuestos C<sub>7</sub> propuesto por Mango [17].

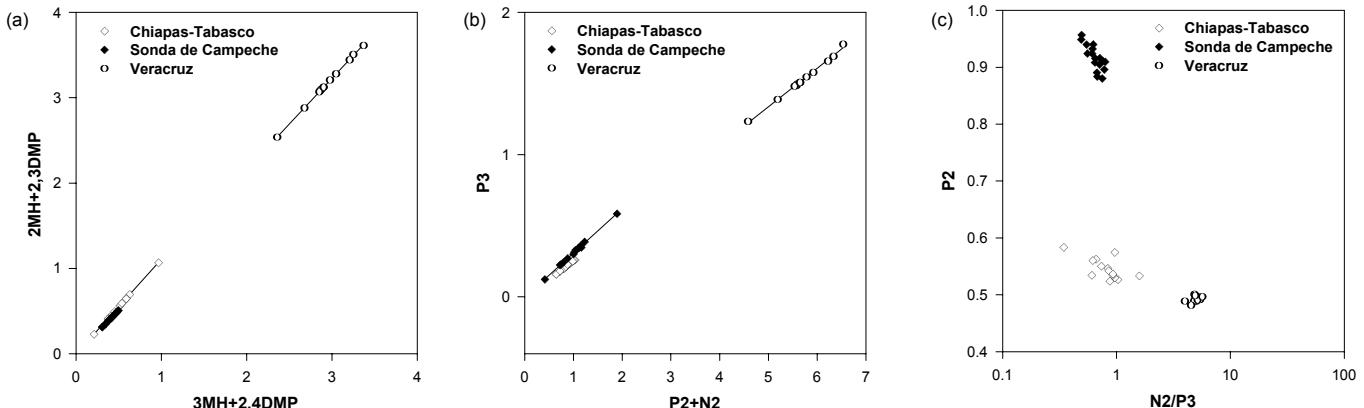


Fig. 4. Gráficas invariantes de Mango para la clasificación y establecimiento de series homólogas de aceites [16, 17]. (a) pendiente promedio = 1.0596, desviación estándar = 0.0352,  $r^2 = 0.9998$ . (b)  $r^2 = 0.9981$ .

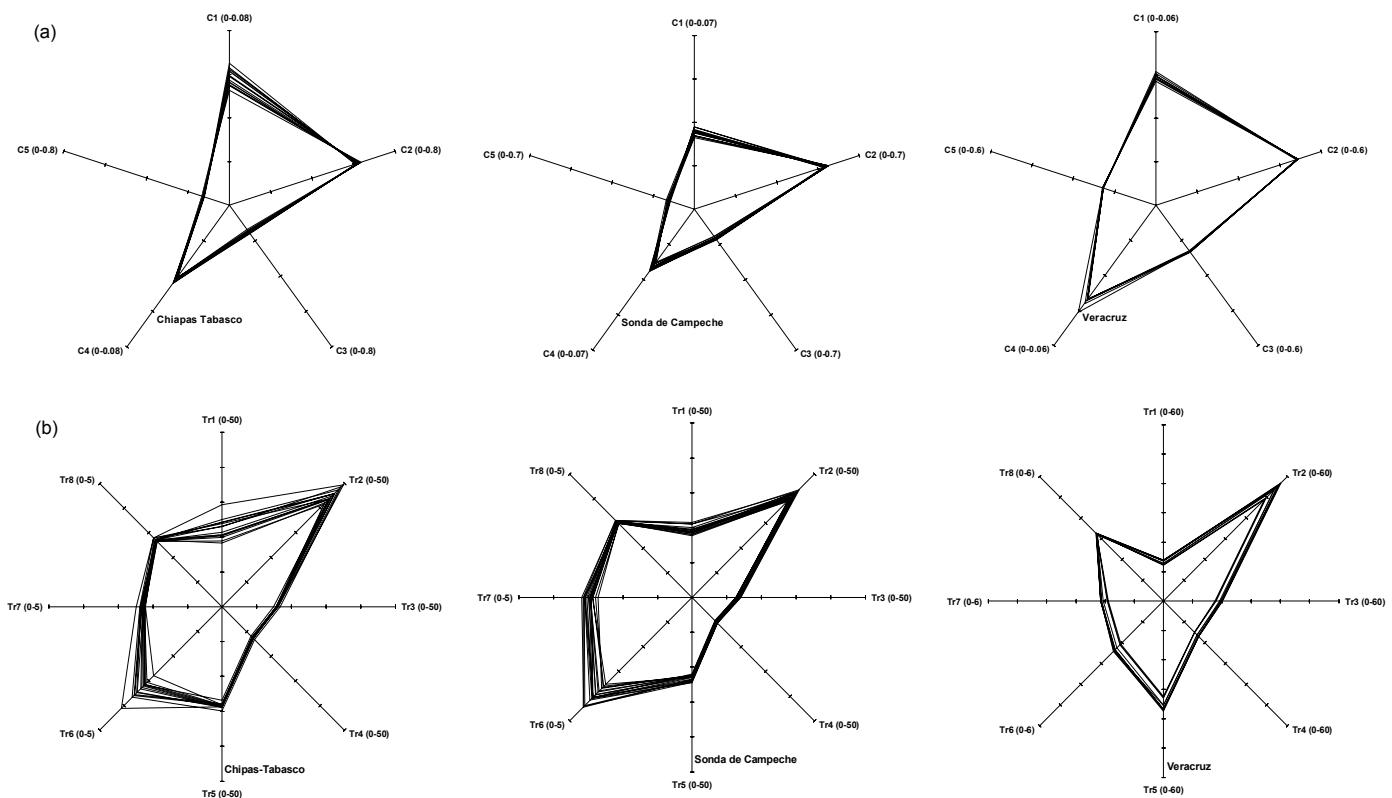


Fig. 5. Diagramas de estrella de compuestos  $C_7$  propuestos por Halpern para el establecimiento de correlación (a) y para la determinación de posible transformación por biodegradación de los crudos (b) [18].  $C_1 = 22DMP/P_3$ ;  $C_2 = 23DMP/P_3$ ;  $C_3 = 24DMP/P_3$ ;  $C_4 = 33DMP/P_3$ ;  $C_5 = 3EP/P_3$ ;  $P_3 = 3EP + 33DMP + 23DMP + 24DMP + 22DMP$ ;  $P_2 = 2MH + 3MH$ ;  $Tr_1 = TOL/11DMCP$ ;  $Tr_2 = nC_7/11DMCP$ ;  $Tr_3 = 3MH/11DMCP$ ;  $Tr_4 = 2MH/11DMCP$ ;  $Tr_5 = P_2/11DMCP$ ;  $Tr_6 = ECP/11DMCP$ ;  $Tr_7 = t_13DMCP/11DMCP$ ;  $Tr_8 = P_2/P_3$ . Los números entre paréntesis indican la escala particular de cada eje. Las unidades de concentración de los compuestos están dadas en porcentaje en peso.

embargo, los aceites de Chiapas-Tabasco y de la Sonda de Campeche son clasificados en un solo grupo (lo que sabemos de antemano que es incorrecto) con similar grado de madurez y eventualmente lavados por agua.

Por otra parte, Mango, quien ha estudiado más de 2000 aceites de diferentes regiones del mundo, encontró que existen parámetros invariantes que pueden ser extremadamente útiles

para establecer las correlaciones y clasificaciones válidas entre condensados y de éstos con aceites crudos [15,16]. Así, la relación entre el porcentaje en peso de (2-metilhexano+2,3-dimetilpentano) / (3-metilhexano+2,4-dimetilpentano) permanece constante, por lo que una serie homóloga de aceites se asocia con una extraordinaria invarianza de dicha relación [5, 15].

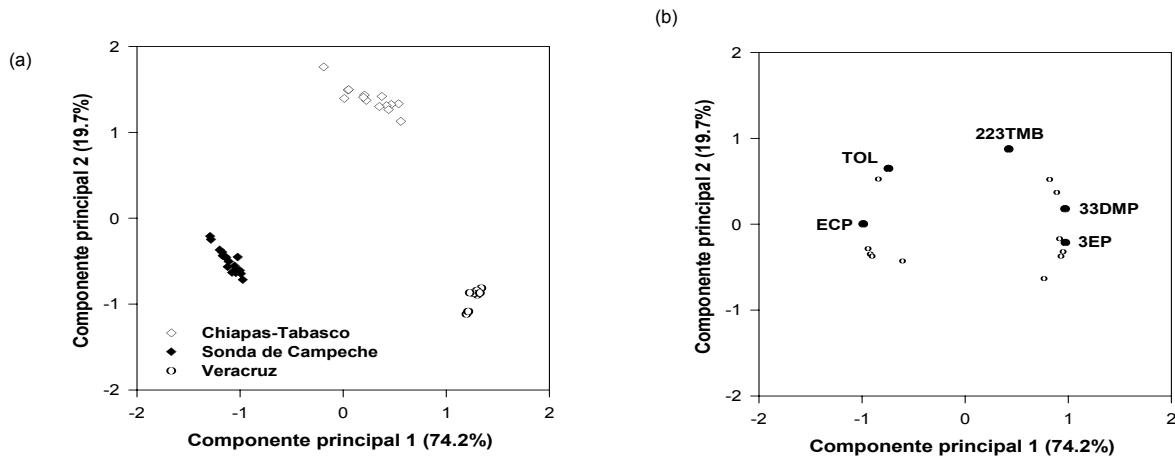


Fig. 6. Análisis de componentes principales obtenidos a partir de los datos normalizados de las Tablas 2 y 3 para las 43 muestras de petróleo.

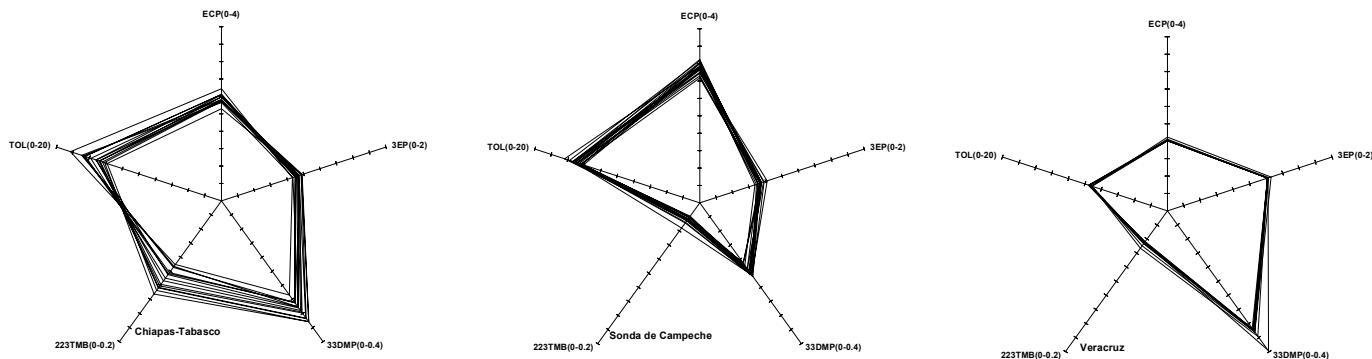


Fig. 7. Diagrama de estrella propuesto con los parámetros más característicos identificados en muestras mexicanas por el método de reconocimiento de pautas.

Adicionalmente, Mango propone dos gráficas complementarias para clasificar aceites: P3 contra (P2+N2) y P2 contra N2/P3 que se relacionan con la fuente generadora y que se basan en el estudio sobre la formación de los isómeros C<sub>7</sub> [16,17]. Postula que el mecanismo de formación de los isómeros C<sub>7</sub> procede a través de un modelo cinético de compuesto padre P a compuesto hijo N (Fig. 3), definiendo: P1 = heptano; P2 = 2-metilhexano + 3-metilhexano; P3 = 2,2-dimetilpentano + 2,4-dimetilpentano + 2,3-dimetilpentano + 3,3-dimetilpentano + 3-etilpentano; N1 = etilciclopentano + 1,2-dimetilciclopentano (*cis* + *trans*); N2 = 1,1-dimetilciclopentano + 1,3-dimetilciclopentano (*cis* + *trans*) [15-17]. En el modelo cinético, los subíndices de las constantes de velocidad representan los padres (P1 y P2) y los superíndices denotan el número de átomos de carbono involucrados en la etapa intermedia de formación del anillo para generar el producto. El compuesto padre P1 puede rearreglarse en una simple etapa en las estructuras P2 y N1 pero no a las estructuras P3 y N2. Los productos en N1, N2 y P3 se consideran productos finales que no proceden a otro rearreglo posterior. Adicionalmente, los productos N2 y P3 obtenidos a partir de P2 guardan una proporción constante en la composición del aceite crudo ya que la constante de velocidad k<sub>2</sub> es muy semejante para ambos. Por lo tanto, el criterio de agrupamiento se basa en que

los metilhexanos en P2, los dimetilpentanos en P3 y los dimetilciclopentanos en N2 son variables dependientes del tipo de materia orgánica presente en la fuente generadora del petróleo; por lo que, permanecen constantes para una serie homóloga de aceites [16,17]. En el caso de la segunda gráfica de origen, el criterio establecido por Mango consiste en que N2 y P3 son productos generados a partir de P2, por lo cual, independientemente de la madurez, su relación debe ser muy similar para una serie homóloga de aceites [5,16,17].

Al analizar la gráfica 2MH+2,3DMP contra 3MH+2,4DMP generada con los datos de los aceites estudiados en el presente trabajo, se observa claramente que todas las muestras presentan valor cercano a la unidad en el parámetro de invarianza (Fig. 4a), lo cual impide su diferenciación. No obstante, es importante destacar que las muestras de la Cuenca de Veracruz se ubican en una zona de la gráfica con valores altos de la relación 3MH+2,4DMP, diferente a las muestras restantes.

En la gráfica específica de fuente generadora P3 contra P2 + N2, se observa que los aceites estudiados presentan una tendencia lineal con un coeficiente de correlación de 0.998, suficientemente alto de acuerdo al criterio de Mango, por lo que debe interpretarse como una serie homóloga de aceites (Fig. 4b). Los aceites de Veracruz aparecen en la región alta de la gráfica debido a que contienen mayor concentración de

**Tabla 2.** Porcentajes en peso de los compuestos C<sub>7</sub> en muestras de petróleo de Chiapas-Tabasco (CH-T) y Sonda de Campeche (SC), México.

| Muestra | Compuesto C <sub>7</sub> |         |           |         |        |         |          |        |            |            |        |            |        |        |        |        |
|---------|--------------------------|---------|-----------|---------|--------|---------|----------|--------|------------|------------|--------|------------|--------|--------|--------|--------|
|         | 2,2-DMP                  | 2,4-DMP | 2,2,3-TMB | 3,3-DMP | 2-MH   | 2,3-DMP | 1,1-DMCP | 3-MH   | c-1,3-DMCP | t-1,3-DMCP | 3-EP   | t-1,2-DMCP | n-C7   | MCH    | ECP    | Tol    |
| Ch-T-1  | 0.0065                   | 0.0167  | 0.0017    | 0.0051  | 0.1493 | 0.0779  | 0.0119   | 0.1932 | 0.0299     | 0.0296     | 0.0164 | 0.0569     | 0.5898 | 0.3198 | 0.0490 | 0.3481 |
| Ch-T-2  | 0.0133                   | 0.0348  | 0.0035    | 0.0100  | 0.2891 | 0.1529  | 0.0235   | 0.3703 | 0.0575     | 0.0551     | 0.0309 | 0.1086     | 1.0814 | 0.5669 | 0.0846 | 0.5710 |
| Ch-T-3  | 0.0251                   | 0.0617  | 0.0064    | 0.0167  | 0.4580 | 0.2356  | 0.0363   | 0.5666 | 0.0859     | 0.0814     | 0.0476 | 0.1593     | 1.5123 | 0.7627 | 0.1114 | 0.6875 |
| Ch-T-4  | 0.0155                   | 0.0402  | 0.0041    | 0.0113  | 0.3236 | 0.1688  | 0.0256   | 0.4098 | 0.0631     | 0.0598     | 0.0339 | 0.1184     | 1.1710 | 0.5953 | 0.0889 | 0.5894 |
| Ch-T-5  | 0.0221                   | 0.0556  | 0.0057    | 0.0154  | 0.4275 | 0.2214  | 0.0334   | 0.5338 | 0.0804     | 0.0766     | 0.0447 | 0.1504     | 1.4527 | 0.7269 | 0.1071 | 0.6643 |
| Ch-T-6  | 0.0169                   | 0.0429  | 0.0044    | 0.0127  | 0.3695 | 0.1882  | 0.0280   | 0.4675 | 0.0694     | 0.0667     | 0.0397 | 0.1321     | 1.3570 | 0.6803 | 0.1026 | 0.6432 |
| Ch-T-7  | 0.0125                   | 0.0327  | 0.0033    | 0.0093  | 0.2704 | 0.1429  | 0.0221   | 0.3461 | 0.0535     | 0.0513     | 0.0292 | 0.1010     | 1.0119 | 0.5297 | 0.0791 | 0.5353 |
| Ch-T-8  | 0.0195                   | 0.0479  | 0.0051    | 0.0137  | 0.3780 | 0.1932  | 0.0296   | 0.4721 | 0.0719     | 0.0684     | 0.0390 | 0.1310     | 1.2913 | 0.6666 | 0.0985 | 0.6097 |
| Ch-T-9  | 0.0122                   | 0.0334  | 0.0029    | 0.0091  | 0.2663 | 0.1400  | 0.0210   | 0.3387 | 0.0503     | 0.0477     | 0.0282 | 0.0959     | 0.9971 | 0.4857 | 0.0727 | 0.5251 |
| Ch-T-10 | 0.0211                   | 0.0543  | 0.0054    | 0.0143  | 0.4116 | 0.2123  | 0.0324   | 0.5131 | 0.0777     | 0.0737     | 0.0422 | 0.1446     | 1.4187 | 0.6975 | 0.1031 | 0.6681 |
| Ch-T-11 | 0.0203                   | 0.0531  | 0.0052    | 0.0142  | 0.4106 | 0.2137  | 0.0323   | 0.5157 | 0.0781     | 0.0738     | 0.0421 | 0.1466     | 1.4502 | 0.7109 | 0.1058 | 0.6916 |
| Ch-T-12 | 0.0367                   | 0.0926  | 0.0095    | 0.0255  | 0.7090 | 0.3561  | 0.0562   | 0.8740 | 0.1304     | 0.1244     | 0.0725 | 0.2409     | 2.3684 | 1.1435 | 0.1573 | 1.0292 |
| Ch-T-13 | 0.0195                   | 0.0513  | 0.0047    | 0.0152  | 0.4275 | 0.2160  | 0.0359   | 0.5351 | 0.0830     | 0.0799     | 0.0440 | 0.1542     | 1.5659 | 0.8382 | 0.1141 | 0.8544 |
| Ch-T-14 | 0.0195                   | 0.0515  | 0.0050    | 0.0134  | 0.3856 | 0.2043  | 0.0308   | 0.4852 | 0.0729     | 0.0685     | 0.0401 | 0.1368     | 1.3467 | 0.6544 | 0.0968 | 0.6260 |
| SC-1    | 0.0071                   | 0.0322  | 0.0008    | 0.0067  | 0.2620 | 0.1270  | 0.0261   | 0.3489 | 0.0776     | 0.0791     | 0.0249 | 0.1482     | 1.0821 | 0.5527 | 0.1057 | 0.5019 |
| SC-2    | 0.0073                   | 0.0328  | 0.0009    | 0.0071  | 0.2644 | 0.1283  | 0.0269   | 0.3512 | 0.0786     | 0.0806     | 0.0243 | 0.1497     | 1.0940 | 0.5659 | 0.1057 | 0.5178 |
| SC-3    | 0.0059                   | 0.0274  | 0.0006    | 0.0053  | 0.2315 | 0.1133  | 0.0225   | 0.3139 | 0.0705     | 0.0717     | 0.0233 | 0.1352     | 0.9830 | 0.5090 | 0.0993 | 0.4743 |
| SC-4    | 0.0092                   | 0.0431  | 0.0009    | 0.0085  | 0.3402 | 0.1656  | 0.0330   | 0.4552 | 0.1002     | 0.1021     | 0.0323 | 0.1911     | 1.3836 | 0.6877 | 0.1375 | 0.6152 |
| SC-5    | 0.0074                   | 0.0351  | 0.0009    | 0.0069  | 0.2760 | 0.1358  | 0.0271   | 0.3704 | 0.0815     | 0.0834     | 0.0262 | 0.1562     | 1.1316 | 0.5645 | 0.1097 | 0.5045 |
| SC-6    | 0.0056                   | 0.0255  | 0.0007    | 0.0051  | 0.2093 | 0.1025  | 0.0222   | 0.2801 | 0.0628     | 0.0648     | 0.0192 | 0.1210     | 0.9020 | 0.4840 | 0.0900 | 0.4693 |
| SC-7    | 0.0097                   | 0.0446  | 0.0009    | 0.0088  | 0.3376 | 0.1626  | 0.0342   | 0.4427 | 0.0970     | 0.0985     | 0.0308 | 0.1841     | 1.3512 | 0.6724 | 0.1205 | 0.6067 |
| SC-8    | 0.0084                   | 0.0396  | 0.0011    | 0.0080  | 0.3047 | 0.1494  | 0.0317   | 0.4053 | 0.0894     | 0.0908     | 0.0288 | 0.1710     | 1.2529 | 0.6372 | 0.1145 | 0.5841 |
| SC-9    | 0.0080                   | 0.0384  | 0.0009    | 0.0078  | 0.3032 | 0.1516  | 0.0316   | 0.4095 | 0.0917     | 0.0928     | 0.0300 | 0.1766     | 1.2823 | 0.6690 | 0.1246 | 0.6175 |
| SC-10   | 0.0076                   | 0.0334  | 0.0008    | 0.0071  | 0.2687 | 0.1288  | 0.0279   | 0.3542 | 0.0794     | 0.0818     | 0.0242 | 0.1507     | 1.1073 | 0.5794 | 0.1068 | 0.5384 |
| SC-11   | 0.0054                   | 0.0243  | 0.0007    | 0.0049  | 0.2094 | 0.1026  | 0.0210   | 0.2836 | 0.0643     | 0.0659     | 0.0209 | 0.1234     | 0.9017 | 0.4805 | 0.0933 | 0.4496 |
| SC-12   | 0.0075                   | 0.0364  | 0.0008    | 0.0069  | 0.2851 | 0.1421  | 0.0275   | 0.3863 | 0.0843     | 0.0853     | 0.0284 | 0.1626     | 1.1816 | 0.5800 | 0.1125 | 0.5144 |
| SC-13   | 0.0075                   | 0.0353  | 0.0007    | 0.0071  | 0.2777 | 0.1367  | 0.0283   | 0.3717 | 0.0824     | 0.0841     | 0.0262 | 0.1577     | 1.1495 | 0.5861 | 0.1153 | 0.5331 |
| SC-14   | 0.0091                   | 0.0416  | 0.0015    | 0.0085  | 0.3229 | 0.1567  | 0.0338   | 0.4266 | 0.0945     | 0.0919     | 0.0343 | 0.1803     | 1.3252 | 0.6797 | 0.1248 | 0.6351 |
| SC-15   | 0.0083                   | 0.0386  | 0.0010    | 0.0077  | 0.2917 | 0.1428  | 0.0303   | 0.3856 | 0.0852     | 0.0846     | 0.0290 | 0.1625     | 1.1770 | 0.5971 | 0.1102 | 0.5476 |
| SC-16   | 0.0060                   | 0.0295  | 0.0008    | 0.0059  | 0.2343 | 0.1184  | 0.0236   | 0.3204 | 0.0714     | 0.0734     | 0.0223 | 0.1384     | 0.9990 | 0.5141 | 0.1033 | 0.4734 |
| SC-17   | 0.0089                   | 0.0426  | 0.0010    | 0.0084  | 0.3224 | 0.1606  | 0.0336   | 0.4332 | 0.0956     | 0.0985     | 0.0295 | 0.1835     | 1.3308 | 0.6724 | 0.1271 | 0.6058 |

compuestos C<sub>7</sub> en el intervalo de gasolinas, porque son aceites más ligeros que el resto.

La gráfica de hidrocarburos ligeros (P2 contra N2/P3) permite determinar la fuente generadora; de acuerdo al criterio de Mango, los aceites crudos de Veracruz forman una serie homóloga distinta, mientras que los crudos de Chiapas-Tabasco y Sonda de Campeche presentan valores de N2/P3 alrededor de la unidad, lo que, de acuerdo al criterio de Mango, implica una correlación entre ambos grupos de aceites, aunque están ubicados en diferentes zonas de la gráfica (Fig. 4c). Los aceites de Chiapas-Tabasco presentan una mayor dispersión en este eje y por lo tanto la agrupación no es muy clara.

Por último, Henry Halpern utiliza para la clasificación y correlación de aceites crudos dos diagramas de estrella, una interesante representación gráfica, que permite reconocer perfiles semejantes entre los crudos. Estas representaciones utilizan 5 ejes en el caso de la gráfica de correlación (en términos de origen y grado de madurez), y 8 ejes para el caso de la gráfica de transformación, donde lo que se determina sobre todo

es el efecto de posible biodegradación, lavado por agua y evaporación de los crudos [18].

El diagrama de estrella para la correlación de aceites con base en compuestos C<sub>7</sub> de Halpern, exhibe un perfil muy parecido para los tres grupos, aunque los aceites de Veracruz presentan un perfil proporcionalmente mayor (Fig. 5a). De la misma manera, los perfiles de los aceites de Chiapas-Tabasco y Sonda de Campeche son muy similares en el diagrama de transformación (Fig. 5b); no obstante, esta representación permite diferenciar el grupo de aceites de Veracruz (Fig. 5b).

La metodología de Thompson, Mango y Halpern, aplicada a los aceites estudiados, no permite hacer una clasificación clara en los tres grupos de petróleos mexicanos considerados; este hecho es particularmente crítico para diferenciar las familias de Chiapas-Tabasco y Sonda de Campeche. Consecuentemente, se hace necesario generar nuevas metodologías específicas para los petróleos de México.

Considerando lo anteriormente expuesto, y aprovechando integralmente la información disponible de los compuestos C<sub>7</sub> contenida en la muestras estudiadas, se realizó el análisis de

**Tabla 3.** Porcentajes en peso de los compuestos C<sub>7</sub> en muestras de petróleo de Veracruz (V), México.

| Muestra | Compuesto C <sub>7</sub> |         |           |         |        |         |          |        |            |            |        |            |                  |        |        |        |
|---------|--------------------------|---------|-----------|---------|--------|---------|----------|--------|------------|------------|--------|------------|------------------|--------|--------|--------|
|         | 2,2-DMP                  | 2,4-DMP | 2,2,3-TMB | 3,3-DMP | 2-MH   | 2,3-DMP | 1,1-DMCP | 3-MH   | c-1,3-DMCP | t-1,3-DMCP | 3-EP   | t-1,2-DMCP | n-C <sub>7</sub> | MCH    | ECP    | Tol    |
| V-1     | 0.0871                   | 0.2845  | 0.0116    | 0.0775  | 2.5299 | 0.9774  | 0.1552   | 2.9661 | 0.3627     | 0.3207     | 0.2641 | 0.6597     | 8.3162           | 2.3920 | 0.3499 | 1.9873 |
| V-2     | 0.0745                   | 0.2505  | 0.0086    | 0.0660  | 2.2444 | 0.8802  | 0.1484   | 2.6513 | 0.3181     | 0.2854     | 0.2362 | 0.5886     | 7.3569           | 2.0929 | 0.3121 | 1.8332 |
| V-3     | 0.0597                   | 0.2010  | 0.0071    | 0.0628  | 1.8210 | 0.7162  | 0.1079   | 2.1562 | 0.2629     | 0.2317     | 0.1935 | 0.4796     | 6.0214           | 1.7185 | 0.2568 | 1.4983 |
| V-4     | 0.0796                   | 0.2703  | 0.0094    | 0.0723  | 2.4727 | 0.9719  | 0.1467   | 2.9363 | 0.3538     | 0.3140     | 0.2629 | 0.6556     | 8.2985           | 2.3695 | 0.3549 | 2.0523 |
| V-5     | 0.0767                   | 0.2568  | 0.0089    | 0.0674  | 2.3040 | 0.9031  | 0.1365   | 2.7214 | 0.3266     | 0.2927     | 0.2426 | 0.6042     | 7.5511           | 2.1459 | 0.3199 | 1.8767 |
| V-6     | 0.0738                   | 0.2487  | 0.0087    | 0.0653  | 2.2279 | 0.8734  | 0.1321   | 2.6297 | 0.3152     | 0.2828     | 0.2342 | 0.5838     | 7.2931           | 2.0734 | 0.3090 | 1.8144 |
| V-7     | 0.0733                   | 0.2467  | 0.0088    | 0.0645  | 2.2154 | 0.8685  | 0.1489   | 2.6163 | 0.3138     | 0.2814     | 0.2330 | 0.5813     | 7.2624           | 2.0652 | 0.3080 | 1.8063 |
| V-8     | 0.0749                   | 0.2453  | 0.0088    | 0.0646  | 2.2055 | 0.8645  | 0.1305   | 2.6063 | 0.3122     | 0.2819     | 0.2318 | 0.5810     | 7.2420           | 2.0609 | 0.3060 | 1.8055 |
| V-9     | 0.0763                   | 0.2604  | 0.0089    | 0.0690  | 2.3565 | 0.9243  | 0.1398   | 2.7887 | 0.3341     | 0.3014     | 0.2486 | 0.6186     | 7.7809           | 2.2203 | 0.3307 | 1.9489 |
| V-10    | 0.0745                   | 0.2505  | 0.0086    | 0.0660  | 2.2444 | 0.8802  | 0.1484   | 2.6513 | 0.3181     | 0.2854     | 0.2362 | 0.5886     | 7.3569           | 2.0929 | 0.3121 | 1.8332 |
| V-11    | 0.0672                   | 0.2276  | 0.0081    | 0.0613  | 2.0679 | 0.8127  | 0.1210   | 2.4507 | 0.2875     | 0.2603     | 0.2198 | 0.5392     | 6.8604           | 1.9355 | 0.2896 | 1.6443 |
| V-12    | 0.0836                   | 0.2842  | 0.0112    | 0.0777  | 2.5667 | 1.0465  | 0.1589   | 3.0855 | 0.3877     | 0.3356     | 0.2844 | 0.7029     | 8.5024           | 2.5660 | 0.3810 | 2.0546 |

componentes principales, a fin de evaluar su utilidad para la clasificación e identificación de los parámetros característicos que permitan generar un diagrama de estrella para clasificar eficientemente las muestras mexicanas de petróleo.

Así, la clasificación obtenida a partir del análisis de componentes principales es excelente, coincidiendo con la propia naturaleza y origen de los crudos reportada anteriormente (Fig. 6a) [11]. Los dos componentes principales más importantes explican el 93.9 % de la varianza. Si observamos la gráfica de cargas, los parámetros que tienen la mayor influencia sobre la clasificación son: ECP, 3EP, 3,3DMP, 2,2,3TMB y TOL, en orden decreciente de importancia (Fig. 6b). En otras palabras, estos compuestos C<sub>7</sub> son los principales responsables de la clasificación de los aceites. Como consecuencia de lo anterior, se propone utilizar un diagrama de estrella con estos 5 compuestos a fin de identificar visualmente y de manera sencilla, los perfiles de cada grupo (Fig. 7). El nuevo diagrama propuesto, claramente muestra diferencias importantes entre las tres familias, por lo que debe considerarse una mejor opción a los establecidos previamente en la literatura. Es importante destacar que entre los 5 compuestos más característicos de las muestras mexicanas, dos de ellos no son utilizados por la metodología tradicional (2,2,3TMB y ECP).

A partir del análisis de componentes principales, se obtiene la matriz de coeficientes, mediante la cual es posible ubicar cualquier muestra analizada en la gráfica de componentes principales, generando así lo que se conoce como un reconocimiento supervisado de pautas. Si una nueva muestra no se identifica con ningún grupo antes determinado, la información enriquecida puede ser reprocesada para generar nueva información de interés más general hasta contar con criterios válidos a nivel nacional.

## Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos, el análisis de componentes principales ha demostrado ser una herramienta muy útil para analizar rápidamente toda la información cromatográfica obtenida para clasificar muestras de petróleo mexicanas, resultando ser un complemento ideal para el estudio más completo, cuando se combina con la metodología tradicional.

El diagrama de estrella propuesto en este trabajo es más específico para caracterizar y clasificar las muestras mexicanas de petróleo, permitiendo su reconocimiento rápido por el personal que realiza estudios de correlación y clasificación de petróleos.

## Referencias

1. <http://pemex.com/>
2. <http://www.imp.mx>
3. Welte, D.H.; Horsfield, B.; Baker, D.R. *Insights from Petroleum Geochemistry, Geology and Basin Modelling*. Springer, Germany, 1997.
4. Magnier, C.; Trindade, L.A.F. *Revista Latino-Americana de Geoquímica Orgánica*, **1999**, 5, 25-37.
5. Ten Haven, H.L. *Org. Geochem.* **1996**, 24, 957-976.
6. Hein, E. W. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **2000**, 84, 1041-1054.
7. BeMent, W. O.; Levey, R. A.; Mango, F.D. *First Joint AAPG/AMPG Research Conference, Geological Aspects of Petroleum Systems*, Oct. 2-6, **1994**, México City.
8. Curiale, J.A.; Bromley, B.W. *Org. Geochem.* **1996**, 24, 1097-1113.
9. Talukdar, S.C.; Dow, W.G. *Oil Gas J.*, **1990**, 12, 118-122.
10. Kenneth, E. P.; Moldowan, M. *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, New Jersey, **1993**.
11. Guzmán, M. A.; Castro, L.; Ramos, J. R.; Valdés, C.; Medrano, L.; Vázquez, E. *Bol. AMGP*, **2001**, XLIX, 31-46.
12. Cañipa-Morales, N. K.; Galán-Vidal C. A.; Guzmán-Vega M. A.; Jarvie, D. M. *Org. Geochem.* **2003**, 34, 813-826.
13. Coopes, G.P.; O'Brien, A.P.; Watt, J.J. *J. Chromatogr.*, **1991**, 588, 259-264.

14. Thompson, K.F.M. *Mar. Petrol. Geol.*, **1988**, 5, 237-246.
15. Mango, F.D. *Science*, **1987**, 237, 514-517.
16. Mango, F. D. *Org. Geochem.* **1997**, 26, 417-440.
17. Mango, F. D. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1990**, 54, 1315-1323.
18. Halpern, H. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **1995**, 79, 801-815.