

Procedimiento analítico para el análisis cromatográfico de muestras con fines geoquímicos.

Analytical procedure for chromatographic analysis of samples for geochemical purposes

Alicia Romero Hernández, Roberto Oropesa Rodríguez, Reinaldo Fernández Fernández^c, Zulema Domínguez Sardiñas^d, Roberto Ayllón Torres^e

^{a-c} Centro de Investigación del Petróleo, Calle Churrucá No.481 e/Vía Blanca y Washington, Cerro, La Habana, Cuba. alimoy@ceinpet.cupet.cu

Recibido: 24 de febrero de 2020.

Aceptado: 07 de mayo de 2020.

RESUMEN

El petróleo crudo es una mezcla natural altamente compleja que consiste predominantemente de hidrocarburos [alcanos (parafinas), alquenos (olefinas) y compuestos aromáticos] con otros elementos tales como azufre, nitrógeno y oxígeno. La geoquímica de yacimientos parte del principio básico que dentro de un yacimiento donde no existan barreras de permeabilidad ocurrirá una homogeneización composicional de los crudos, de tal forma que en cualquier parte del yacimiento se presentará la misma composición o "fingerprints". Por tal motivo resulta necesario desarrollar un método cromatográfico para el análisis de los compuestos ligeros en muestras de petróleo crudo (fracción C15). Se seleccionaron siete muestras de crudos ligeros, medianos y mediano-pesados, en la caracterización geoquímica de discontinuidades y compartimentaciones en reservorios. Se utiliza, como técnica de rutina sobre crudo total, la cromatografía de gases de alta resolución, la interpretación de los resultados que se obtienen contribuye a reducir la probabilidad de perforar pozos petroleros improductivos, los parámetros cromatográficos se mantuvieron invariantes en el análisis de las muestras de petróleo de crudo total, lo cual facilitó el estudio de la composición de las especies moleculares presentes. La identificación de los compuestos se basó en los tiempos de retención y por la comparación con patrones de referencia. Se identificaron 100 picos cromatográficos correspondientes a la fracción ligera C15 (cicloparafinas, naftenos y aromáticos). De ellos se seleccionaron 22 y se obtuvieron sus alturas para cada muestra. La repetibilidad y la precisión intermedia en todos los casos fueron inferior al 3 %, lo cual demostró la precisión del método analítico desarrollado.

Palabras clave: petróleo crudo; yacimiento; caracterización geoquímica; cromatografía; identificación.

ABSTRACT

Crude oil is a highly complex natural mixture consisting predominantly of hydrocarbons [alkanes (paraffins), alkenes (olefins) and aromatics] with other elements such as sulfur, nitrogen and oxygen. The geochemistry of the deposits starts from the basic principle that within a deposit where there are no permeability barriers, a compositional homogenization of the crude will occur, so that in any part of the deposit the same composition or "fingerprints" will be presented. For this reason it is necessary to develop a chromatographic method for the analysis of light compounds in samples of crude oil (fraction C15-). Seven light, medium and medium-heavy crude samples were selected. In the geochemical characterization of discontinuities and compartmentalizations in reservoirs, high-resolution gas chromatography is used as a routine technique on total crude oil, the interpretation of the results obtained contributes to reduce the probability of drilling unproductive oil wells, the chromatographic parameters remained invariant in the analysis of the crude oil samples, which facilitated the study of the composition of the molecular species present. The identification of the compounds was based on the retention times and by comparison with reference standards. 100 chromatographic peaks corresponding to the light fraction C15- (cycloparaffins, naphthenes and aromatics) were identified. Of these, 22 were selected and their heights were obtained for each sample. The repeatability and intermediate precision in all cases were less than 3%, which demonstrated the precision of the analytical method developed.

Keywords: Crude oil; deposit; geochemical characterization; chromatography; identification.

INTRODUCCIÓN

El petróleo crudo es una mezcla natural altamente compleja que consiste predominantemente de hidrocarburos [alcanos (parafinas), alquenos (olefinas) y compuestos aromáticos] con otros elementos tales como azufre, nitrógeno y oxígeno. (Oforka, N *et al.*, 2012)

La geoquímica de yacimientos parte del principio básico que dentro de un yacimiento donde no existan barreras de permeabilidad (sellos, fallas, diferencias petrofísicas) ocurrirá una homogeneización composicional de los crudos, de tal forma que en cualquier parte del yacimiento se presentará la misma composición o “fingerprints”. En la medida que exista diferencias composicionales (sutiles o notorias) en los crudos, éstas podrán ser atribuidas al efecto de Compartimentalización el cual evitó la homogeneización del crudo en el yacimiento.

En la caracterización geoquímica de discontinuidades y compartimentaciones en reservorios se utiliza, como técnica de rutina sobre crudo total, la cromatografía de gases de alta resolución la cual facilita el estudio de la composición de las especies moleculares presentes. La metodología clásica consiste en obtener la huella dactilar del crudo (fingerprints) y determinar correlaciones entre las alturas de pares de picos que son representados y comparados en gráficos tipo estrella o radiales, diagramas clúster o dendogramas, mapas de isovalores y gráficos x, y. La interpretación de los resultados que se obtienen contribuye a reducir la probabilidad de perforar pozos petroleros improductivos, lo que a su vez genera beneficios económicos y ecológicos significativos para el país. (Oforka N.; 2003, Nora K.; 2005, WEN Z.; 2012, Yaohui X.; 2012, Kaufman R.; 1987, Kaufman R.; 1990).

En estos estudios de geoquímica de yacimientos, el análisis de los compuestos menores de 15 átomos de carbono (fracción C15-) proporciona la mayor información sobre el crudo (Kaufman R.; 1987, Kaufman R.; 1990). Esta fracción liviana es la más sensible a los efectos de lavado por agua "waterwashing", biodegradación y fraccionamiento por evaporación (Thompson K.; 1983, Mango F.; 1988, Mango F.; 1990, Halpern H.; 1987, Magnier C.; 1995, Mango F.; 1990)

En la literatura especializada no se dispone de un método cromatográfico único para estos fines, la gran mayoría de los reportes no revelan de manera explícita las condiciones cromatográficas (ASTM D 5134-13 y ASTM D 3710-95). En el primer caso, el método se limita a componentes menores a 9 átomos de carbono (nC9), por lo que no es aplicable a una muestra de petróleo total. El segundo, utiliza columnas empacadas, lo que presenta una desventaja en cuanto a resolución comparada con columnas capilares.

Por tal motivo el objetivo de esta investigación es desarrollar un procedimiento analítico aplicado al análisis de petróleo crudo total mediante cromatografía gaseosa de alta resolución para su utilización en estudios geoquímicos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestras

Se seleccionaron siete muestras de crudos ligeros, medianos y mediano-pesados. En la tabla 1 se muestran los códigos de identificación en el laboratorio de Química Analítica, así como la clasificación, grados API (American Petroleum Institute) y procedencia de cada una de ellas.

Reactivos

- Patrón ASTM D3710 Qualitative calibration Mix, SUPELCO.
- Patrón ASTM PS-18-44D, SUPELCO.
- Patrón D-5307-Quantitative paraffins standard, SUPELCO.
- Patrón Alpagaz PIANO calibration standards (PIANO ID Kit), Sigma-Aldrich.
- Solvente Diclorometano grado reactivo.

Análisis cromatográfico

Para el análisis de las muestras se empleó un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890A, con inyector automático G-4513A, y provisto de un detector de ionización a la llama (FID). El procesamiento de los datos se realizó con ayuda del software GC ChemStation, Rev. B.04.02.SP1 (208).

En la Tabla 2 se resumen los parámetros cromatográficos que se mantuvieron invariantes en el análisis de las muestras de petróleo de crudo total. En la Tabla 3 se muestran los parámetros que se optimizarán con la finalidad de cumplir con las exigencias del método de ensayo.

Evaluación de los resultados

La precisión del método se evaluó a través de las medidas de dispersión: repetibilidad y precisión intermedia. Para la repetibilidad se inyectó la muestra M286 por sextuplicado en iguales condiciones experimentales, y para la precisión intermedia de igual manera en días diferentes. Los resultados obtenidos se expresaron como desviación estándar relativa (% DER).

Estadísticos utilizados:

Media.

$$\bar{x} = \sum \frac{x_i}{n} \quad (1)$$

x_i : altura de cada compuesto

n : número de muestras

Desviación estándar.

$$S = \sqrt{\sum \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (2)$$

x_i : altura de cada compuesto

\bar{x} : media de las alturas de los compuestos

n : número de muestras

Desviación estándar relativa.

$$\% DER = \frac{S}{\bar{x}} (100) \quad (3)$$

S : desviación estándar.

\bar{x} : media de las alturas de los compuestos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para asegurar la separación y detección de los compuestos presentes en las muestras de petróleo crudo mediante cromatografía gaseosa, se realizaron varios ensayos con el fin de optimizar las condiciones cromatográficas. Para ello se variaron los parámetros que se encuentran en la tabla 3 y se definieron las siguientes condiciones operacionales: columna capilar DB-Petro (100% metilpolisiloxano) de 50 metros de longitud, 200 micrómetros de diámetro interno y 0.5 micrómetros de espesor de película de fase estacionaria, Helio a 1.2 ml/min como gas portador y 1:200 de relación de Split. Las temperaturas del detector e inyector se mantuvieron a 310 y 300 °C respectivamente y la temperatura del horno se programó desde 35 hasta 310 °C con rampa de calentamiento de 5 °C/min, un tiempo isotérmico inicial de 5 minutos y final de 35 minutos. El volumen de inyección fue de 0.2 microlitros.

La identificación de los compuestos se basó en los tiempos de retención y por la comparación con patrones de referencia.

En el anexo 1 se presentan los cromatogramas de las muestras analizadas (huella dactilar). En ellos se distingue una amplia distribución de compuestos en los que predominan los n-

alcanos de hasta 35 átomos de carbono. Los picos de menor abundancia entre las n-parafinas representan los alcanos cíclicos y ramificados y los compuestos aromáticos.

Se identificaron 100 picos cromatográficos correspondientes a la fracción ligera C15- (cicloparafinas, naftenos y aromáticos) De ellos se seleccionaron 22 y se obtuvieron sus alturas para cada muestra (tablas 4 y 5) (Llabre R. G., *et al.*, 2006, Anyadiegwu C.I.C., Egelle E., Ikpeka P, 2015).

En la Figura 1 se expone, a modo de ejemplo, el perfil cromatográfico de la muestra M186 y la señalización de los componentes inter-parafínicos contenidos en la tabla 4.

En la Tabla 6 se reportan los valores de % DER calculados para cada compuesto. La repetibilidad y la precisión intermedia en todos los casos fueron inferior al 3 %, lo cual demostró la precisión del método analítico desarrollado (Cooles, G. P., O'Brien A.P., Watt J.J., 1991, Holba A.G., *et al.*, 1996, Hwang R.J., Ahmed A.S., Moldowan J.M., 1994).

Una de las aplicaciones de esta metodología es utilizar la información de las alturas de los compuestos de la fracción ligera C15- para la elaboración e interpretación de diagramas estrellas. Para esto se calcularon las composiciones relativas de cada par de compuestos (la proporción de alturas de picos adyacentes o cercanos) y se representaron en gráficos radiales.

En la Tabla 7 se muestran las 12 relaciones de alturas calculadas a partir de los resultados obtenidos de las muestras estudiadas, y en la Figura 2 el diagrama estrella elaborado a partir de estas relaciones. Las muestras M187 y M188 que corresponden al mismo yacimiento, se encuentran representadas en la figura 3.

Tabla 1. Identificación de las muestras de petróleos crudos

Código	Crudo	API	Clasificación	Procedencia
M165	Mesa 30	30,2	mediano	Venezuela
M166	Compósito Cristales	20,6	pesado	Majagua
M167	Ural bajo azufre	30,9	mediano	Rusia
M186	Pina Sur-1 (PS-1)	27,2	mediano	Majagua
M187	Brujo 7	37,7	ligero	Majagua
M188	Brujo 1+5	37,4	ligero	Majagua
M189	Bacuranao-300	22,3	Mediano-pesado	Bacuranao

Tabla 2. Parámetros fijos durante el desarrollo del método cromatográfico.

Parámetro	Valor	Justificación
Tipo de inyector	Split/Splitless	Opción útil cuando los compuestos de interés están en concentraciones elevadas para prevenir la saturación de la columna.
Tipo de detector	FID	Eficiente detector universal.
Tipo de columna	Capilar DB-Petro (100% metilpolisiloxano) de 50 m de longitud 200µm de diámetro interno 0.5 µm de espesor	Permite la mejor separación de los compuestos
Temperatura del inyector	300 °C	Condición utilizada para analizar petróleo total.
Temperatura del detector	310°C	Condición utilizada para analizar petróleo total.
Flujo de los gases para el detector	Aire=450 mL/min H ₂ =40 mL/min N ₂ =30 mL/min	Relación recomendada en manual de operación.
Modo de inyección	Automática	Ofrece mayor reproducibilidad.
Tipo de inyección	Con divisor (Split)	Evita saturación de la columna.
Temperatura final del horno	310 °C	Condición utilizada para analizar petróleo total.
Fase móvil	Helio	Recomendación del manual de operación.

Tabla 3. Parámetros variables en el desarrollo del método cromatográfico

Parámetro	Efecto deseado
Temperatura inicial	Separar los compuestos más ligeros.
Tiempo isoterma inicial	
Gradientes de temperatura	Mejorar la separación en menores tiempos.
Velocidad del gas portador	Reducir tiempo de análisis.
Relación de divisor (split)	Evitar saturación de la columna.
Volumen de muestra inyectada	
Longitud de columna	Mejorar la separación de los compuestos de interés.

Tabla 4. Compuestos identificados seleccionados.

No. Pico	Compuesto	Abreviatura
37	Tolueno	t
39	2-metilheptano	2-MH
41	1-trans,2-etil-2-metilciclopentano	t-1,2,2EMCP
42	1-trans,2-dimetilciclohexano	t-1,2DMCHex
44	n-propilciclopentano	n-PCP
45	1-metil,4-etilciclopentano	1-M,4-ECP
46	2,6-dimetilheptano	2,6-DMH
47	2,5 y 3,5 dimetilheptano	2,5 y 3,5 DMH
48	Etilbenceno	Etbz
49	1,2,4-trimetilciclohexano	1,2,4TMCHex
50	meta+paraXileno	m+p Xileno
52	3-metiloctano	3-MOct
53	orto-xileno	o-xil
55	Metiletilciclohexano	MECHex
56	Iso-propilciclohexano	Iso-PCHex
57	2,2-dimetiloctano	2,2-DMOct

59	n-butilciclopentano	n-BCP
60	3,6-dimetiloctano	3,6-DMOct
62	5-metilnonano	5-MNon
65	1,2,4-trimetilbenceno	1,2,4-TMB
70	5-metildecano	5-MDec
71	1,4-dimetil-2-etilbenceno	1,4DM-2EB

Tabla 5. Alturas reportadas de las muestras analizadas.

Compuesto	Alturas						
	M165	M166	M167	M186	M187	M188	M189
t	24,879	38,430	28,198	15,297	27,219	2,548	17,236
2-MH	48,973	78,133	66,810	14,927	20,148	4,731	29,986
t-1,2,2EMCP	4,735	11,971	9,531	3,065	4,017	1,313	9,888
t-1,2DMCHex	12,333	23,704	21,954	3,824	5,697	3,773	8,075
n-PCP	3,788	7,968	7,134	1,834	1,938	1,298	3,247
1-M,4-ECP	20,487	37,117	35,435	8,808	13,061	6,053	17,050
2,6-DMH	18,705	37,024	37,131	7,923	8,601	4,781	14,362
2,5 y 3,5 DMH	18,872	36,892	35,661	9,026	16,896	6,913	15,775
Etbz	9,598	20,072	18,872	6,742	6,939	1,872	11,206
1,2,4TMCHex	7,109	13,779	14,823	2,100	3,370	3,748	3,809
m+p Xileno	23,013	49,317	51,002	18,973	21,643	3,563	13,971
3-MOct	25,700	49,441	51,650	12,399	10,240	3,496	18,203
o-xil	11,819	27,811	28,803	14,499	9,264	1,569	8,187
MECHex	2,627	4,059	4,129	2,608	1,557	1,270	2,557
Iso-PCHex	2,132	1,138	7,921	1,475	2,280	1,047	3,710

2,2-DMOct	5,357	12,924	13,128	4,447	4,931	2,748	7,860
n-BCP	3,366	7,375	7,907	2,285	1,673	1,589	4,760
3,6-DMOct	20,383	41,280	42,673	10,612	11,684	5,204	15,869
5-MNon	4,981	10,274	11,370	2,667	2,039	1,707	3,429
1,2,4-TMB	12,430	36,564	41,354	19,306	13,292	3,442	10,764
5-MDec	9,432	20,995	23,306	6,235	3,708	1,491	7,043
1,4DM-2EB	3,925	9,629	10,547	4,235	1,716	1,546	3,486

Tabla 6. Resultados estadísticos de repetibilidad y precisión intermedia.

Compuestos	% DER	
	Repetibilidad	Precisión intermedia/día
t	2,24	2,38
2-MH	1,61	1,73
t-1,2,2EMCP	2,17	2,26
t-1,2DMCHex	1,42	1,51
n-PCP	1,67	2,05
1-M,4-ECP	1,70	1,78
2,6-DMH	1,41	1,48
2,5 y 3,5 DMH	1,81	1,91
Etbz	2,32	2,49
1,2,4TMCHex	1,52	1,74
m+p Xileno	2,42	2,54
3-MOct	1,55	1,64
o-xil	2,45	2,64
MECHex	1,63	1,60
Iso-PCHex	2,00	1,66
2,2-DMOct	1,24	1,33

n-BCP	1,97	2,27
3,6-DMOct	1,53	1,61
5-MNon	2,32	2,43
1,2,4-TMB	1,77	1,85
5-MDec	1,72	1,78
1,4DM-2EB	1,69	1,72

Tabla 7. Relaciones de alturas calculadas a partir del análisis cromatográfico en las muestras estudiadas.

No.	Relaciones de alturas	M165	M166	M167	M186	M187	M188	M189
1	t / 2-MH	1,35	0,54	0,57	0,51	0,49	0,42	1,02
2	t-1,2,2EMCP/t-1,2DMCHex	0,70	0,35	1,22	0,38	0,50	0,43	0,80
3	n-PCP / 1-M,4-ECP	0,15	0,21	0,19	0,18	0,21	0,20	0,21
4	2,6-DMH / 2,5 y 3,5 DMH	0,51	0,69	0,91	0,99	1,00	1,04	0,88
5	2,5 y 3,5 DMH / EtBz	2,43	3,69	1,41	1,97	1,84	1,89	1,34
6	EtBz / 1,2,4TMCHex	2,06	0,50	2,94	1,35	1,46	1,27	3,21
7	m+p Xileno / 3-MOct	2,11	1,02	0,77	0,89	0,99	0,99	1,53
8	o-xil / MECHex	5,95	1,23	3,20	4,50	6,85	6,98	5,56
9	2,2-DMOct / Iso-PCHex	0,46	0,38	0,47	0,40	0,09	0,60	0,33
10	n-BCP / 3,6-DMOct	0,14	0,30	0,30	0,16	0,18	0,18	0,21
11	5-MNon / 1,2,4-TMB	0,15	0,49	0,32	0,40	0,28	0,27	0,14
12	5-MDec / 1,4DM-2EB	2,16	0,96	2,02	2,40	2,18	2,21	1,47

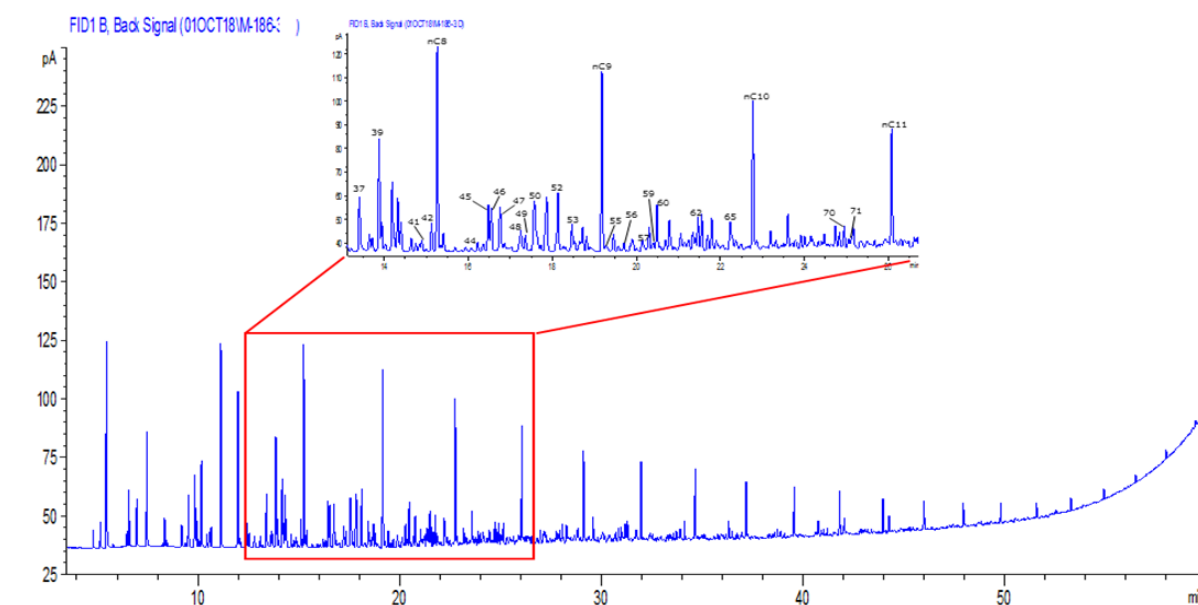


Fig.1. Cromatograma de la muestra de petróleo crudo M186.

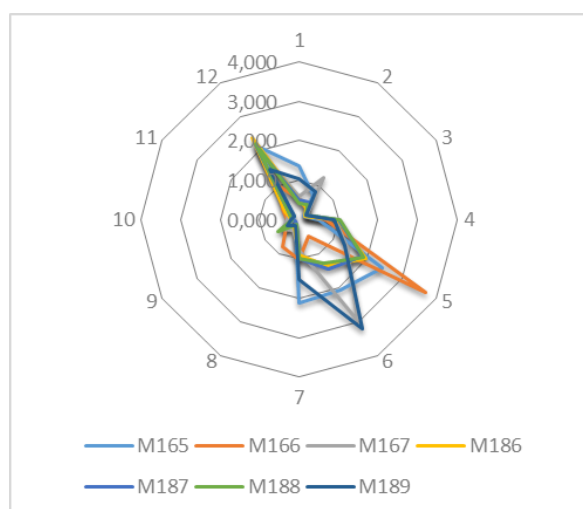


Fig. 2. Diagrama estrella para la comparación de cada muestra de crudo analizada

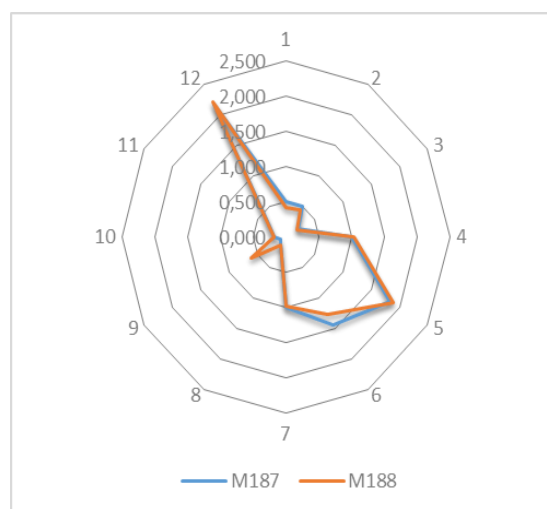


Fig. 3. Diagrama estrella de las muestras M187 y M188

CONCLUSIONES

El método desarrollado puede emplearse adecuadamente para las mediciones de rutina de muestras de petróleo crudo mediante cromatografía gaseosa de alta resolución. Brinda información de gran importancia para la geoquímica, pues con los datos y relaciones se pueden tomar decisiones que benefician los trabajos de producción y exploración de los pozos de petróleo. Es una herramienta económica, confiable y valiosa en la exploración, desarrollo y producción de hidrocarburos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Oforika, N. C., Osuji, L. C., & Onojake, M. C. Petroleum hydrocarbon fingerprinting of crude oils from umutu/bomu oil fields in Niger Delta, Nigeria. *Archives of Applied Science Research*, 4 (1):246-253. (<http://scholarsresearchlibrary.com/archive.html>), 2012.
- Nora K., Cañipa-Morales, Carlos A. Galán-Vidal, José A. Pérez Ortiz y Mario Guzmán-Vega. Clasificación de petróleos mexicanos mediante cromatografía de gases y análisis de componentes principales. *Revista de la Sociedad Química de México*, 47 (3), 2003.
- WEN Z., ZHU D., TANG Y., LI Y., ZHANG G. The application of gas chromatography fingerprint technique to calculating oil production allocation of single layer in the commingled well, *Chinese Journal of Geochemistry*, 24 (3), 2005.
- Yaohui X., Xianda S., Nengxue C., Cuimin Y. and Qiaoli W. Evaluation of reservoir connectivity using whole-oil gas chromatographic fingerprint technology: A case study from the Es₃³ reservoir in the Nanpu Sag. *Chinese Petroleum Science*, 9:290-294,2012.
- Kaufman R.L., Ahmed A.S., and Hemphins W. B., A New Technique for the Analysis of Commingled Oils and its Application to Production Allocation Calculations. *Proceedings Indonesian Petroleum Association Sixteenth Annual Convention*, 247-267,1987.
- Kaufman R.L., Ahmed A.S., Elsinger R. J., Gas Chromatography as a Development and Production Tool for Fingerprinting Oils from Individual Reservoirs: Applications in the Gulf of Mexico. *Proceedings of the 9th Annual Research Conference of the SEPM*, 263- 282,1990.
- Thompson K.F.M. Classification and Thermal History of Petroleum based on Light Hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochim Acta*, 47 (2) 303-316, 1983.
- Thompson K.F.M. Gas-Condensate Migration and Oil Fractionation in Deltaic Systems. *Marine and Petroleum Geology*, 237-246, 1988.
- Mango, F. D. The Light Hydrocarbons in Petroleum: a Critical Review. *Organic Geochemistry*, 26 (7-8), 417-440, 1990.
- Mango F.D. An Invariance in the Isoheptanes of Petroleum. *Science*, 273 (4814), 514-517, 1987.
- Halpern H. Development and Application of Light-Hydrocarbon-based Star Diagrams. *AAPG Bulletin*, 79 (6), 801-815, 1995.

- Magnier C., Trindade L.A.F. Light Hydrocarbon Analyses in Reservoir Geochemistry. *Revista Latinoamericana de Geoquímica Orgánica*, 5, 25-37, 1999.
- Mango F. D. The Origin of Light Hydrocarbons in Petroleum: A Kinetic Test of the Steady State Catalytic Hypothesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 (5), 1315-1323, 1990.
- ASTM D 5134-13 “Detailed analysis of petroleum naphth has through n-nonane by capillary Gas chromatography”, (2017).
- ASTM D 3710-95 “Boiling range distribution of gasoline and gasoline fractions by gas chromatography”, (2009).
- Llabre R. G., Prado G. I., Pascual F. O., Gutiérrez R. A., Barreras V., López Q. J. O. High Resolution Gas Chromatography: Fingerprint of Cuban Oils from Pina and Puerto Escondido Fields. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 37 (1), 35-39, 2006.
- Cooles, G. P., O'Brien A.P., Watt J.J. Quality Control Procedure for the Gas Chromatographic Determination of Light Hydrocarbons in Petroleum Liquid. *Journal of Chromatography*, 588 (47), 259-264, 1991.
- Holba A.G., Dzou L. I. P., Hickey J.J., *et al.* Reservoir Geochemistry of South Pass 61 Field, Gulf of México: Compositional Heterogeneities Reflecting Filling History and Biodegradation. *Organic Geochemistry*, 24, 1179-1198, 1996.
- Hwang R.J., Ahmed A.S., Moldowan J.M. Oil Composition Variation and Reservoir Continuity: Unity Field, Sudan. *Organic Geochemistry*, 21, 171-188, 1994.
- Anyadiegwu C.I.C., Egelle E., Ikpeka P. Suitability of Gas Chromatography Flame Ionization Detector (GC-FID) for Fingerprinting Reservoir Fluids in Mature and Marginal Fields of Niger Delta. *International Journal of Scientific Engineering and Applied Science*, 1 (5), 2015.