Desenvolvimento e Identificação Experimental de Planta Piloto de Dessalinização por Osmose Reversa *

Queiroz D. M. B * Carvalho P. C. M * Nogueira F. G * Torrico B. C. *

* Universidade Federal do Ceará, CE, (e-mail: daysebenevides@dee.ufc.br; carvalho@dee.ufc.br; fnogueira@dee.ufc.br; bismark@dee.ufc.br).

Abstract: This work presents the development and identification tests of a reverse osmosis (RO) desalination pilot plant. The devices that compose the system are: two hydraulic diaphragm pumps, a pre-filtration assembly, pressure and flow sensors, human machine interface (HMI), data acquisition system, and a pair of RO desalination membranes positioned in series. Given the several parametric uncertainties of the system, the experimental identification of dynamic models was performed. Considering one of the pumps as model input, and the pressure at the inlet of the membranes as output. For data acquisition the input and output were correlated with the application of a square wave excitation signal, with the system operating at around 50 psi. There were four different models, 1st order showed performance of 68.92%, 2nd order 72.8%, 3rd order 74.6%, and 4th order 73.3%. The models were also validated through residual analysis

Resumo: Este trabalho apresenta desenvolvimento e testes de identificação de uma planta piloto de dessalinização por osmose reversa (OR). Os dispositivos que compõem o sistema são: duas bombas hidráulicas do tipo diafragma, um conjunto de pré-filtragem, sensores de pressão e vazão, sistema de aquisição de dados de interface homem máquina (IHM), um par de membranas de dessalinização por osmose reversa posicionadas em série. Dadas as diversas incertezas paramétricas do sistema, foi realizada a identificação experimental de modelos dinâmicos. Considerando-se uma das bombas como entrada do modelo, e a pressão na entrada das membranas como saída. Para a aquisição da dados correlacionou-se a entrada e a saída com a aplicação de sinal excitação de onda quadrada, com o sistema operando em torno de 50 psi. Foram quatro diferentes modelos, 1ª ordem apresentou desempenho de 68,92%, o de 2ª ordem de 72,8%, o de 3ª ordem de 74,6% e o de 4ª ordem 73,3%. Os modelos foram validados também através de análise de resíduos.

Keywords: Reverse Osmosis Desalination, Real System Modeling, Non Recursive Least Squares Method.

Palavras-chaves: Dessalinização por Osmose Reversa, Modelagem de sistemas reais, Método mínimos quadrados não recursivo.

1. INTRODUÇÃO

A osmose reversa (OR) é o processo inverso ao que ocorre naturalmente em meios aquosos com níveis de salinidade distintos (Qasim et al., 2019). Ao encontrarem-se separados por uma membrana semipermeável, ambientes com alta salinidade e baixa salinidade, chegam ao equilíbrio através da passagem da água até atingirem pressão osmótica estável como(de Carvalho et al., 2004).

Para realizar a dessalinização por OR, segundo da Silva et al. (2018) é necessário uma pressão superior à pressão osmótica em equilíbrio que force o fluxo contrário, fazendo com que a água seja direcionada do meio mais concentrado para o menos concentrado, resultando em um lado com rejeito, com alto valor de sólidos totais dissolvidos (STD),

e outra de permeado, com elevado grau de pureza, ambos de acordo com o grau de rejeição da membrana utilizada.

A eficiência de processos de dessalinização baseados em OR tem forte dependência com as condições de temperatura e pressão de operação. Em KL McMordie Stoughton (2013) observa-se que a temperatura é determinada pelo meio ambiente, enquanto a pressão de operação pode ser controlada pelo uso de bombas e válvulas em conjunto com sistemas de controle automático. Segundo Subramani and Jacangelo (2015) os valores de pressão adequados dependem do tipo de membrana de OR utilizada, sendo estabelecidos em documentação disponibilizada pelo fabricante.

Desta forma, estudos relacionados a modelagem e controle de sistemas de dessalinização são essenciais para uma operação segura e eficiente. Alatiqi et al. (1989) conseguiu um modelo dinâmico relacionando entradas e saídas, Abbas

ISSN: 2525-8311 DOI: 10.20906/CBA2022/3315

 $^{^{\}star}$ Reconhecimento do suporte financeiro deve vir nesta nota de rodapé.

(2006) utilizou Dynamic Matrix Control para controlar pressão nominal e pH de sistemas multivariáveis, Bartman et al. (2009) utilizou algoritimos baseados em modelos simulados de dessalinização em malha aberta e fechada, nas quais demonstrou estratégias de controle não lineares de um modelo preditivo.

Neste âmbito surgem vários desafios, dentre eles, a dificuldade de se encontrar modelos matemáticos baseados em abordagem fenomenológica (Bartman et al., 2009) (Dayse M. Benevides de Queiroz, 2020), na qual é necessário o conhecimento de valores de parâmetros físicos do sistema. Dentre as causas, pode-se listar a ocorrência de incertezas paramétricas e variação com o tempo dos componentes de uma planta de dessalinização OR, conforme apresentado em Sobana and Panda (2014) e em He et al. (2022).

Uma alternativa interessante é o uso de técnicas de identificação de sistemas que permitem a obtenção de modelos através da coleta de dados de entrada e saída na planta real (Aguirre, 2015). Tais técnicas são definidas também como métodos caixa preta, onde parâmetros e equações físicas ficam implícitos no modelo e são representadas graficamente descrevendo assim a dinâmica do sistema, como uma resposta ao impulso. Um requisito para a obtenção de modelos não-paramétricos é o uso de dados com significativa correlação entre entrada e saída.

Neste trabalho é apresentado o desenvolvimento e modelagem experimental de uma planta de dessalinização por OR piloto em escala de laboratório. A planta possui estrutura modular, com duas bombas de diafragma com acionamento CC, duas membranas OR, sistema de préfiltragem e sistema de sensoriamento e instrumentação de pressão e vazão. Conta também com um sistema de aquisição de dados e interface IHM (interface homemmáquina) de operação.

A modelagem aqui apresentada foi realizada com uma abordagem de identificação experimental apresentada em Antonio Augusto Rodrigues Coelho (2016) e em Aguirre (2015), utilizando o método dos mínimos quadrados não recursivos no qual destaca-se a relevância do número de observações necessárias para determinação dos parâmetros desconhecidos a fim de garantir que a diferença entre observação e modelo estimado seja mínima. Os modelos foram validados através da comparação das simulações, autocorrelação dos resíduos e correlacionando vetor de resíduos com sinal de entrada.

2. DESCRIÇÃO DA PLANTA DE DESSALINIZAÇÃO POR OR

Esta seção apresenta o processo de montagem do sistema de OR, diagrama de blocos onde é possível entender os componentes e funcionamento dinâmico da planta, também é apresentado a interface gráfica utilizada para aquisição de dados e o ponto de operação no qual o present trabalho foi desenvolvido

2.1 Estrutura mecânica e instalação

A planta foi elaborada em uma estrutura com as dimensões de $1,45 \times 1,00 \times 0,48$ m de alumínio modular, escolhida devido à facilidade de instalação, transporte e resistência

que proporciona à planta de dessalinização. Possui dois tanques feitos em acrílico com espessura de 10 mm e aproximadamente 60 L de capacidade, cada recipiente armazena uma etapa da dessalinização como é possível ver na Figura 1.

O primeiro tanque, é onde a água de alimentação fica armazenada, o segundo tanque armazena a água de permeado, as membranas estão instaladas em série, com a finalidade de realizar aproveitamento máximo do concentrado para que finalmente ele seja descartado, ou retorne para o tanque da água de alimentação e possa ser realizado outro ensaio. Os dois tanquesestão constantemente interligados pela tubulação ou equipamentos.

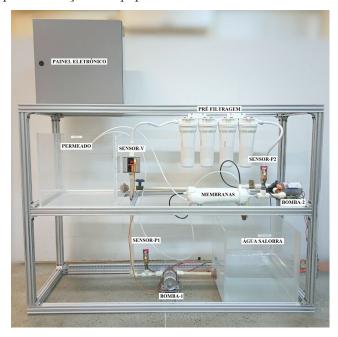


Figura 1. Planta piloto de OR.

2.2 Diagrama geral da planta piloto OR

A instalação do sistema foi baseada na configuração de realimentação de dois estágios, como é possível ver na Figura 2. Essa disposição dos componentes, o concentrado que é expelido pelo primeiro estágio de membrana (M1), serve como água de alimentação para a segunda membrana (M2) no segundo estágio, a fim de ser aproveitado ao máximo. Como a água de alimentação mistura-se ao concentrado da água de alimentação.

O sistema utiliza duas bombas para suprir a demanda do sistema, a primeira bomba (B1) é utilizada para acionar o sistema inicialmente, retirando a água de alimentação do primeiro tanque e impulsionando-a no sistema de préfiltragem, uma segunda bomba (B2) é utilizada para impulsionar a água de Após apresentar uma equação, por exemplo, alimentação vinda dos filtros, nas membranas em serie, os registros (R1) e (R2) estão instaladas ao longo da tubulação para manter a pressão do sistema, são regulados manualmente para manter pressão nominal, o registro (R3) é responsável pelo acionamento da realimentação, o sistema pode funcionar com ou sem realimentação.

Ao longo da tubulação estão instalados um sensor de vazão $(\mathrm{V1})$ e um par de sensores de pressão, que proporcionam

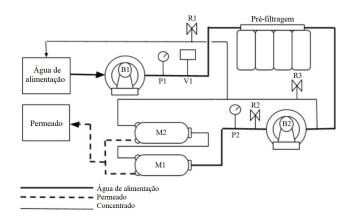


Figura 2. Diagrama simplificado do sistema.

informações necessárias para a operação e controle do sistema. O primeiro sensor de pressão (P1) encontra-se na saída da bomba (B1), o segundo sensor de pressão (P2) está instalado na saída da segunda bomba (B2).

O sensor de vazão (V1) encontra-se antes da entrada dos filtros. Para realizar a aquisição de dados de pressão e vazão gerados pelos sensores, é utilizado um dispositivo de aquisição de dados, com 13 entradas e saídas digitais, 2 saídas analógicas (5 kS/s/canal), 8 entradas analógicas (14 bits, 20 kS/s).

Foi desenvolvida uma interface gráfica para operação e aquisição de dados utilizando a plataforma Labview, ilustrada na Figura 3. A programação é realizada em linguagem G (programação gráfica), possui comunicação com a placa de aquisição de dados e permite a visualização em tempo real de valores de pressão e vazão na planta.

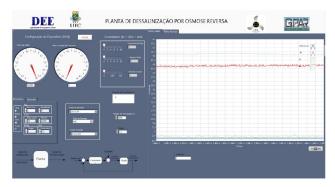


Figura 3. Interface Homem Máquina.

A operação pode ser realizada em 2 modos: malha-aberta e malha-fechada. O primeiro é utilizado prioritariamente para fins de modelagem, enquanto o segundo para ajustar e testar sistemas de controle para regulação de pressão na bomba ou na entrada do conjunto de membranas. Sinais de teste do tipo degrau, rampa e onda quadrada podem ser parametrizados e utilizados para aplicação na planta durante testes de identificação e de controle.

$2.3\ Ponto de operação do sistema de dessalinização$

Durante os ensaios iniciais, constatou-se que valores que inferiores a 50 psi, valor nominal de operação, não são suficientes para reduzir o nível de concentração da água de alimentação. Desta forma, a pressão mínima de operação

é um fator que é determinado pelo do conjunto de membranas, enquanto o valor máximo é definido pela máxima pressão suportada pelas bombas, valor limite 60 psi, foi determinado pelo sistema de proteção de desarmamento da bomba.

A fim de evitar atuação da proteção, os três ensaios foram realizados com tensões constantes nas 2 bombas do sistema a fim de gerar 55 psi na entrada do conjunto de membranas. Também foram mantidas constantes as aberturas dos registros (R1) e (R2). A tabela 1 apresenta as condições de tensão nas bombas e as pressões médias resultantes iniciais em que os três ensaios foram realizados.

Tabela 1. Condições de operação da planta OR.

	Bomba 1	Bomba 2
Tensão (V)	3,6	3,28
Corrente (A)	3,45	1,1
Pressão Média (psi)	45	50,4
Potência (W)	9	3

3. RESULTADOS DA IDENTIFICAÇÃO DE MODELOS DINÂMICOS

Nesta seção são apresentados os resultados de identificação experimental de modelos dinâmicos para a malha de pressão de entrada do conjunto de filtros e de membranas. Vale-se destacar que tais modelos são essenciais para o projeto de sistemas para uma análise de controle da planta desenvolvida.

3.1 Aquisição de dados

Para realizar a identificação de modelos foram realizados ensaios de aquisição de dados na planta desenvolvida. A fim de obter dados com significativa correlação entre entrada e saída, foi aplicada um sinal de onda quadrada, Figura 4, foi somada a um valor constante, que manteve a pressão na entrada do conjunto de membranas em torno de 50 psi.

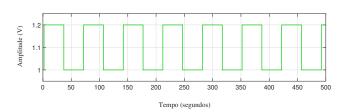


Figura 4. Sinal de onda quadrada para excitação do sistema .

Os ensaios foram realizados com o intervalo de amostragem de $T_s=10ms$, sob as mesmas condições. Na Figura 5, são apresentados os resultados das variações das pressões e da vazão ao longo do tempo, os sinais foram coletados através da interface IHM, as pressões em psi, e vazão em L/m. Após o sinal de onda quadrada ser aplicado, nota-se que a pressão 1, correspondente à pressão no início do sistema, apresenta menores variações de pressão (55 - 58 psi), e uma maior quantidade de ruídos se comparada à pressão 2, isto deve-se à proximidade do sensor P1 da bomba B1. O sinal

de pressão 2, apresenta maior variação de pressão (54,8 – 57,8 psi) e menores ruídos, devido à queda de pressão que a unidade OR sofre após a passagem pela etapa de pré-filtragem. Os valores da aquisição de P2 é o parâmetro essencial para o funcionamento e eficiência do sistema OR, desta forma, foi o sinal utilizado para identificação do modelo matemático.

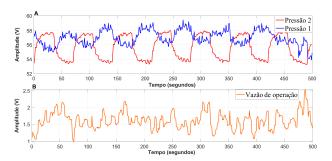


Figura 5. A - Sinal de saída de pressão. B - Sinal de saída de vazão.

Os dados coletados foram processados a fim de remover valores de regime que não possuem correlação entre entrada e saída. Desta forma, os valores resultantes de saída são apenas os desvios devido à onda quadrada de entrada. A sequência de dados processados foi dividida em 2 subconjuntos, sendo um utilizado para identificação e outro para validação, conforme a Figura 6.

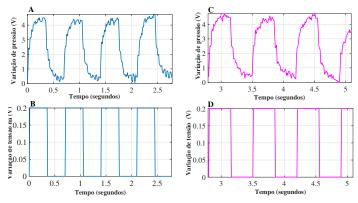


Figura 6. A - Dados de P1 para identificação. B - Sinal de excitação de identificação. C - Dados de P1 para validação. D - Sinal de excitação para validação.

3.2 Identificação de modelos da malha de pressão de entrada das membranas

Através do algoritmo dos mínimos quadrados não recursivo (Aguirre, 2015) e do conjunto de dados coletados apresentados na Figura 26, foram identificados 4 modelos ARX, de $1^{\rm a}, 2^{\rm a}, 3^{\rm a}$ e $4^{\rm a}$ ordem.

A identificação paramétrica consiste em ajustar os valores dos parâmetros de um modelo até que sua resposta se aproxime da resposta de um sistema real, quando esse modelo é estimado em torno de um ponto de operação com dados amostrados. Pode-se utilizar um modelo linear discreto, tal como o modelo autorregressivo com entradas externas (ARX) apresentado na equação (3.1) expresso no domínio do tempo discreto, segundo (Aguirre, 2015):

$$A(z) = 1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2} + \dots + a_1 n^{-na}$$
 (1)

$$B(z) = 1 + b_1 z^{-1} + b_2 z^{-2} + \dots + b_1 n^{-nb}$$
 (2)

Onde $a_1, ..., a_{na}z^-$ e $b_1z^{-1}, ..., b_1z^{-nb}$ são os parâmetros do modelo a serem identificados e n_a e n_b são as constantes que definem respectivamente a ordem dos polinômios A(q) e B(q).

Para todos os modelos foi utilizado o intervalo de amostragem Ts= 10ms. A equação (3) corresponde ao modelo de 1^{0} ordem, a equação (4) ao modelo de 2^{a} ordem, a equação (5) de 3^{a} ordem e por fim a equação (6) do modelo de 4^{a} ordem. O termo n_{k} referente ao atraso de transporte discreto, que para o intervalo de amostragem utilizado na identificação considerou-se 1 amostra.

Modelo de 1^a ordem FPE: 0,07487 MSE: 0,07328

$$n_a = 1, n_b = 1, n_k = 1$$

$$\frac{B(z)}{A(z)} = \frac{3,711z^{-1}}{1 - 0,825z^{-1}} \tag{3}$$

Modelo de $2^{\underline{a}}$ ordem FPE: 0,05877 MSE: 0,0563

$$n_a = 2, n_b = 2, n_k = 1$$

$$\frac{B(z)}{A(z)} = \frac{7,094z^{-1} - 4,126z^{-2}}{1 - 0,6719z^{-1} - 0,1912z^{-2}} \tag{4}$$

Modelo de 3ª ordem FPE: 0,05657 MSE: 0,05303

$$n_a = 3, n_b = 3, n_k = 1$$

$$\frac{B(z)}{A(z)} = \frac{7,26z^{-1} - 2,927z^{-2} - 0,4331z^{-3}}{1 - 0,6148z^{-1} + 0,0158^{-2} - 0,4331z^{-3}} \quad (5)$$

Modelo de $4^{\underline{a}}$ ordem FPE: 0,05659 MSE: 0,05192

$$n_a = 4, n_b = 4, n_k = 1$$

$$\frac{B(z)}{A(z)} = \frac{7,091z^{-1} - 3,401z^{-2} - 1,436z^{-3} + 1,39z^{-4}}{1 - 0,6432z^{-1} - 0,06431^{-2} - 0,2016z^{-3} + 0,07693z^{-4}} \quad (6)$$

O amortecimento e frequência natural dos polos dos modelos de 1 ª,2 ª, 3ª e 4ª ordem são apresentados nas Tabelas 2 à 5

Tabela 2. Polos do modelo de 1 ^a ordem.

Polos	Amortecimento	Frequência (rad/s)
0,825	1,0	19,2

Tabela 3. Polos do modelo de 2 $^{\underline{a}}$ ordem.

Polos	Amortecimento	Frequência (rad/s)
0,87	1,0	12,0
-0,21	4,39	350,0

Tabela 4. Polos do modelo de 3 $^{\underline{a}}$ ordem.

Polos	Amortecimento	Frequência (rad/s)
0,83	1,0	12,4
-0.134 + 0.0485	0,350	197,0
-0,134+0,485	0,350	197,0

ISSN: 2525-8311 DOI: 10.20906/CBA2022/3315

Tabela 5. Polos do modelo de 4 $^{\underline{a}}$ ordem.

Polos	Amortecimento	Frequência (rad/s)
0,867	1,0	14,2
-0,264+0,4,70	0,284	217,0
-0,264+0,4,70	0,284	217,0
0,305+4	1,0	219,0

É possível observar na Figura 7 os polos e zeros dos modelos identificados, em rosa o modelo de 1^{a} ordem, em roxo do modelo de 2^{a} ordem, em laranja de 3^{a} ordem em azul modelo de 4^{a} ordem.

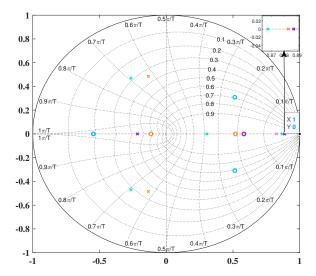


Figura 7. Mapa de polos e zeros.

3.3 Validação dos modelos

Os modelos identificados foram validados através de simulação com um conjunto de dados diferente dos dados utilizados para identificação, mas coletado no mesmo ensaio que gerou os dados para identificação, para que fosse possível observar se o modelo reproduz, ao longo do tempo, o comportamento realizado a princípio, confirmando a capacidade de generalização do modelo.

Conforme a Figura 8 apresenta, o modelo de 1^{a} ordem apresentou desempenho de 68,92%, o de segunda ordem de 72,8%, o de 3^{a} ordem de 74,6% e o de 4^{a} ordem 73,3%. Desta forma, nota-se que o modelo de 3^{a} ordem obteve um melhor desempenho e capacidade de generalização. No índice de desempenho utilizado 100% é equivalente a um erro de estimação nulo.

Os modelos identificados também foram validados através da análise de resíduos, abordagem que permite avaliar o desempenho e a generalidade do modelo estimado. O vetor de resíduos é definido como a diferença entre o vetor de saídas estimadas e as saídas medidas. Na Figura 9, são apresentados os gráficos de autocorrelação dos resíduos para os quatro modelos.

Conforme o resultado, percebe-se que os modelos capturaram a informação da dinâmica da planta contida nos dados de entrada, pois ao sobrepor os sinais de ruídos percebese que não há relação entre eles, são independentes, desta forma, o vetor de resíduos apresenta um comportamento predominantemente aleatório. De forma complementar,

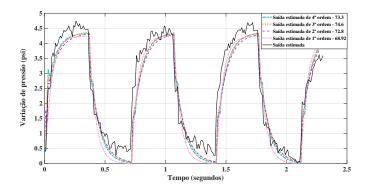


Figura 8. Validação dos modelos identificados.

ainda na Figura 9, é apresentada a correlação cruzada entre o vetor de resíduos e o sinal de entrada. Como o gráfico apresenta um padrão próximo de zero para diversos valores, confirma que o modelo possui generalidade para um novo conjunto de dados.

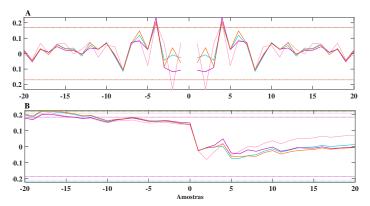


Figura 9. A - Autocorrelação dos resíduos. B - Correlação cruzada entre o vetor de resíduos e o sinal de entrada.

4. CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou o desenvolvimento, instalação e funcionamento de uma planta piloto de dessalinização por osmose reversa. O modelo concebido propôs o diferencial de possuir configuração e estrutura modulares, oferecendo ampla possibilidades de instalação, essa singularidade proporciona diversas abordagens para o método de osmose reversa e amplas aplicações de práticas de controle. Além do processo de desenvolvimento criativo e mecânico do sistema, apresentou-se também a modelagem matemática do sistema, processo essencial para aplicação de métodos de controle e análise de eficiência do projeto

A identificação e validação foram realizadas através de um ensaio de aquisição de realizado com aplicação de sinal de onda quadrada somada a um valor constante, que relaciona entrada e saída do sistema mantendo a pressão no valor nominal de 50 psi, e tempo de amostragem de 10 ms. Dentre os quatro modelos identificados, o de melhor desempenho e que melhor descreve o sistema de dessalinização OR, foi o modelo de 3ª ordem, que com a validação de simulação demonstrou capacidade de generalização. Além disso, com a validação de autocorreação de ruídos, pode-se concluir que o vetor de resíduos dos modelos paramétricos estimados, apresentaram um comportamento predominantemente aleatório, os significa que não há informação relevante no

vetor de ruídos e o modelo foi eficiente na identificação do sistema.

A partir disso, pretende-se otimizar as características do sistema, realizar a aplicação de sistemas de controle em malha fechada a fim de evitar flutuações nos valores da pressão de entrada das membranas, realizar a mudança no equipamento de bombeamento para que seja possível aplicar uma maior variação de pressão nas membranas. Além de montar diferentes formas de configurações para as membranas avaliar e comparar suas singularidades, para que também seja possível aplicar diferentes métodos de controle.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro das agências de fomento Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), em especial Edital CNPq 18/2021, Projeto 422633/2021-6 e Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Funcap).

REFERÊNCIAS

- Abbas, A. (2006). Model predictive control of a reverse osmosis desalination unit. *Desalination*, 194(1), 268–280.
- Aguirre, L.A. (2015). Introdução à Identificação de Sistemas. Editora UFMG, Brasil.
- Alatiqi, I., Ghabris, A., and Ebrahim, S. (1989). System identification and control of reverse osmosis desalination. *Desalination*, 75, 119–140.
- Antonio Augusto Rodrigues Coelho, L.d.S.C. (2016). *Identificação de Sistemas Dinâmicos Lineares*. Editora UFSC, Brasil.
- Bartman, A.R., McFall, C.W., Christofides, P.D., and Cohen, Y. (2009). Model-predictive control of feed flow reversal in a reverse osmosis desalination process. Journal of Process Control, 19(3), 433–442.
- da Silva, W.F., dos Santos, I.F.S., de Oliveira Botan, M.C.C., Moni Silva, A.P., and Barros, R.M. (2018). Reverse osmosis desalination plants in brazil: A cost analysis using three different energy sources. Sustainable Cities and Society, 43, 134–143.
- Dayse M. Benevides de Queiroz, Jéssica P. Araújo, F.G.N.B.C.T.P.C.M.C. (2020). Controle de uma planta de dessalinizac, ao por "osmose reversa acionada por sistema fotovoltaico" e banco de baterias. Sociedade Brasileira de Automática, 2, 1–7.
- de Carvalho, P.C.M., Riffel, D.B., Freire, C., and Montenegro, F.F.D. (2004). The brazilian experience with a photovoltaic powered reverse osmosis plant. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12(5), 373–385.
- He, Q., Zheng, H., Ma, X., Wang, L., Kong, H., and Zhu, Z. (2022). Artificial intelligence application in a renewable energy-driven desalination system: A critical review. *Energy and AI*, 7, 100123.
- KL McMordie Stoughton, X Duan, E.W. (2013). Reverse osmosis optimization. *Prepared for the U.S. Department of Energy*, 1, 1–29.

- Qasim, M., Badrelzaman, M., Darwish, N.N., Darwish, N.A., and Hilal, N. (2019). Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review. *Desalination*, 459, 59–104.
- Sobana, S. and Panda, R. (2014). Modeling and control of reverse osmosis desalination process using centralized and decentralized techniques. *Desalination*, 344, 243–251.
- Subramani, A. and Jacangelo, J.G. (2015). Emerging desalination technologies for water treatment: A critical review. *Water Research*, 75, 164–187.