
Simulación de procesos químicos mediante algoritmos evolutivos: aplicación al ajuste de parámetros de impedancia en sistemas electroquímicos

F. González¹, D. Greiner¹, J. J. Aznárez^{1*}, V. Mena², R.M. Souto^{3,4}, J.J. Santana^{2,*}

¹Instituto Universitario de Sistemas Inteligentes y Aplicaciones Numéricas en Ingeniería (SIANI), Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, España. ²Departamento de Ingeniería de Procesos, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, España.

³Departamento de Química, Universidad de La Laguna, 38200 La Laguna, Tenerife, España. ⁴Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, 38200 La Laguna, Tenerife, España

Chemical process simulation using evolutionary algorithms: application to the analysis of impedance parameters of electrochemical systems

Simulació de processos químics mitjançant algoritmes evolutius: aplicació a l'ajust de paràmetres d'impedància en sistemes electroquímics

Recibido: 14 de abril de 2015; aceptado: 19 de mayo de 2015

RESUMEN

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, de sus siglas en inglés) es una potente herramienta para el análisis de sistemas metal-recubrimiento orgánico ya que proporciona información acerca del comportamiento del sistema estudiado tanto a nivel cualitativo como cuantitativo. A través del ajuste de los datos de impedancia obtenidos experimentalmente a un circuito eléctrico equivalente adecuado, se puede obtener información directamente relacionada con la resistencia y durabilidad del recubrimiento analizado. Para el análisis paramétrico de estos datos se han venido empleando tradicionalmente algoritmos de regresión no lineal que presentan el inconveniente de que para una correcta estimación se han de proporcionar parámetros de partida que favorezcan una rápida y buena convergencia en este proceso de ajuste. Como método alternativo a estos algoritmos, en este artículo se plantea el uso de algoritmos evolutivos (más concretamente algoritmos de evolución diferencial), como estrategia para la búsqueda de los parámetros del circuito que permitan realizar este ajuste. Para testear y validar el procedimiento que se propone, se emplea software comercial de uso habitual (ZSimpWin). Los resultados obtenidos muestran un mejor grado de ajuste en la totalidad de los casos estudiados.

Palabras clave: algoritmos evolutivos, evolución diferencial, EIS, sistemas metal-pintura, ajuste de parámetros, simulación curvas impedancia, circuito equivalente.

SUMMARY

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) is a powerful tool in the characterization of organic coated metal systems because the method can give both qualitative

and quantitative information regarding their behavior. Impedance data are fitted to a relevant electrical equivalent circuit in order to evaluate parameters directly related to the resistance and the durability of coated metal systems. The parametric analysis of the measured data is usually performed using non-linear regression algorithms, though they present the major disadvantage that correct fitting requires introduction of initial values for the parameters adequate to produce a quick and good convergence of the fitting process. An alternate method to regression algorithms for the analysis of measured impedance data in terms of equivalent circuit parameters is provided by evolutionary algorithms, more especially the differential evolution algorithms. The applicability of this method was tested by comparison with the results produced using a commercial fitting software (namely, ZSimpWin). In all the cases, better fitting results were obtained using the differential evolution algorithm.

Keywords: evolutionary algorithms; differential evolution; Electrochemical Impedance Spectroscopy; metal/coating systems; parameter estimation; simulation of impedance diagrams; equivalent circuit.

RESUM

La Espectroscòpia d'Impedància Electroquímica (EIS, de les seves sigles en anglès) és una potent eina per a l'anàlisi de sistemes metall-recobriments orgànics ja que proporciona informació sobre el comportament del sistema estudiat tant a nivell qualitatiu com quantitatiu. A través de l'ajust de les dades d'impedància obtingudes experimentalment

*Corresponding authors: juanjose.aznarez@ulpgc.es; juan.santana@ulpgc.es

a un circuit elèctric equivalent adequat, es pot obtenir informació directament relacionada amb la resistència i durabilitat del recobriment analitzat. Per a l'anàlisi paramètric d'aquestes dades s'han emprat tradicionalment algorismes de regressió no lineal que presenten l'inconvenient que per a una correcta estimació s'han de proporcionar paràmetres de partida que afavoreixin una ràpida i bona convergència en aquest procés d'ajust. Com a mètode alternatiu a aquests algorismes, en aquest article es planteja l'ús d'algorismes evolutius (més concretament algorismes d'evolució diferencial), com a estratègia per a la recerca dels paràmetres del circuit que permetin realitzar aquest ajust. Per provar i validar el procediment que es proposa, s'utilitza software comercial d'ús habitual (ZSimpWin). Els resultats obtinguts mostren un millor grau d'ajust en la totalitat dels casos estudiats.

Paraules clau: algorismes evolutius, evolució diferencial, EIS, sistemes metall-pintura, ajust de paràmetres, simulació corbes impedància, circuit equivalent.

INTRODUCCIÓN

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) es una técnica de análisis electroquímico ampliamente empleada en el campo de la corrosión. Entre sus aplicaciones más destacadas se encuentra la caracterización de sistemas metal/recubrimientos orgánicos para protección anticorrosiva, siendo el sistema más frecuente metal/pintura. Los datos experimentales obtenidos dan cuenta de los procesos fisicoquímicos que tienen lugar en el sistema y sus constantes de tiempo, y para su análisis es habitual su ajuste en términos de un circuito eléctrico equivalente que permita determinar parámetros eléctricos (resistencias, capacidades, etc.). El análisis posterior de estos parámetros y su evolución en el tiempo permiten caracterizar cualitativa y cuantitativamente el sistema estudiado. Por lo general, la interpretación de los datos de EIS incluye tres pasos. Una vez adquiridos los datos experimentales, éstos se representan en forma de diagrama de Nyquist o Bode. A partir de la forma de los diagramas obtenidos, el investigador obtiene información cualitativa sobre el comportamiento del sistema, apoyado en su experiencia en el campo de trabajo en cuestión. Para obtener información cuantitativa, estos datos se ajustan a un circuito eléctrico (circuito eléctrico equivalente), compuesto por resistencias y elementos capacitivos, fundamentalmente. Para modelar los datos se escoge, en primer lugar, el modelo de circuito equivalente dependiendo del problema estudiado. En segundo lugar se escoge algún método de ajuste de curvas y se aportan valores de partida para los parámetros de todos los componentes contenidos en el circuito. Finalmente, se recalculan los valores de dichos parámetros en sucesivas iteraciones hasta alcanzar un grado de ajuste que se considere satisfactorio.

Para el modelado de los datos experimentales existen diversos softwares comerciales, entre los que destacamos EQUIVCRT desarrollado por Boukamp [1], ZSimpWin [2] y otros incorporados en el propio software de adquisición de datos experimentales, como es el caso de Nova [3]. El procedimiento de ajuste de los datos experimentales se basa en algoritmos de regresión no lineal tales como el método Gauss-Newton (GN) y su variante modificada (GNM) y el método Levenberg-Marquardt (LM), ambos am-

pliamente utilizados en el análisis de datos de espectroscopía de impedancia [4-6]. Los ajustes encontrados son muy precisos, con el inconveniente de que para una correcta operación se precisa de una buena estimación inicial de los parámetros de ajuste, y muchas veces es difícil para estos algoritmos converger en el mínimo [7]. Aunque dichos programas pueden hacer estimaciones iniciales de los parámetros de forma adecuada, es un problema que no ha sido resuelto a plena satisfacción, especialmente en el caso de que existan más de dos constantes de tiempo operando en el sistema y el número de datos experimentales en los que predomine cada una de ellas sea muy distinto.

Desde la segunda mitad del siglo XX se viene desarrollando un tipo de algoritmo denominado algoritmo evolutivo (EA, de sus siglas en inglés) [8-11] que está siendo empleado en múltiples campos de investigación de las ciencias e ingenierías [12-17]. Los algoritmos evolutivos constituyen una técnica poderosa de búsqueda y optimización con un comportamiento altamente paralelo, inspirado en el principio darwiniano de selección natural y reproducción genética. Incluyen los algoritmos genéticos, estrategias de evolución y otras metaheurísticas.

Dichos algoritmos son optimizadores globales debido a su búsqueda poblacional [10, 18-21] y pueden abordar la búsqueda de soluciones óptimas mono y multi-objetivo. Tienen grandes ventajas sobre los métodos tradicionales para resolver problemas, ya que se pueden aplicar simultáneamente con variables enteras, discontinuas o discretas; asimismo, han cobrado gran importancia por su potencial como una técnica para la solución de problemas complejos, siendo aplicados constantemente en muchos campos de la ingeniería [22]. Las aplicaciones de los algoritmos evolutivos han sido muy conocidas en áreas como diseño de circuitos, cálculo de estrategias de mercado, reconocimiento de patrones, acústica, ingeniería aeroespacial, astronomía y astrofísica, ingeniería estructural, química, juegos, programación y secuenciación de operaciones, contabilidad lineal de procesos, programación de rutas, interpolación de superficies, tecnología de grupos, transporte de materiales y muchos otros problemas que involucran de alguna manera procesos de optimización. Entre ellas se incluye igualmente, la ingeniería química y de procesos [23].

Una variante de los algoritmos evolutivos es la evolución diferencial. El algoritmo de Evolución Diferencial (DE, de sus siglas en inglés) fue desarrollado por Rainer Storn y Kenneth V. Price en 1995 [24]. Formando parte del paradigma de los algoritmos evolutivos, DE se inspira en procesos de la naturaleza (bioinspirados) y ha mostrado su buen rendimiento y calidad en problemas de ajuste de parámetros con variables de tipo real, similares al abordado en esta propuesta frente a otros tipos de algoritmos evolutivos [25-27].

En este artículo se propone el uso de la evolución diferencial para el ajuste de parámetros en la modelización de la impedancia electroquímica en sistemas metal-pintura, como método de optimización global con mejoras frente a los métodos empleados en software comercial. En la sección 2 se muestra el procedimiento de ajuste de parámetros de impedancia electroquímica. Los principios fundamentales y aspectos más destacados del algoritmo DE para la búsqueda del óptimo se desarrollan en la sección 3. En la secciones 4 y 5 se presentan los resultados, discusión y conclusiones al aplicar el algoritmo DE al ajuste de datos de impedancia obtenidos de un sistema real metal/pintura ensayado en el laboratorio.

AJUSTE DE PARÁMETROS DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Los circuitos equivalentes empleados en los ajustes de parámetros de impedancia consisten, básicamente, en elementos de circuito comunes tales como resistencias (R), condensadores (C) e inductancias (L), aunque en muchos casos también es necesario incluir elementos distributivos, entre los que se encuentran elementos de fase constante (Q) que sustituyen a los condensadores para dar cuenta de las heterogeneidades superficiales de los materiales que forman los electrodos en una celda electroquímica (porosidad, rugosidad, variaciones de espesor, heterogeneidades cristalográficas, etc.), y la dinámica de transporte de especies químicas en fases condensadas por difusión (que pueden presentar simetría infinita –elemento de Warburg (W)- o finita –cinética de Gerischer (G)) [28]. Estos elementos pueden estar conectados en paralelo o en serie. Como es conocido, la impedancia equivalente de estos circuitos es un número complejo que depende de sus parámetros (R, C, L, Q, W, G) además de la frecuencia de excitación que intentaremos ajustar a los valores de impedancia obtenidos experimentalmente del sistema electroquímico en estudio. En el caso concreto del modelado de sistemas metal-pintura, en los que la película polimérica actúa como barrera física que separa el metal del ambiente aunque siendo permeable a algunas especies químicas como el agua o el oxígeno [29], está bien establecido que el circuito que mejor describe dicho sistema es el del tipo $R(C(R(CR)))$ [30], mostrado en la figura 1.

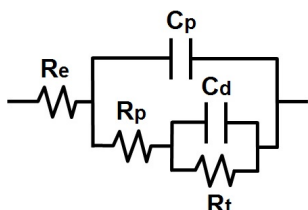


Figura 1. Circuito equivalente empleado en la simulación y ajuste de datos de impedancia para sistemas metal/pintura.

En este circuito, R_e se identifica con la resistencia no compensada entre el electrodo auxiliar y el electrodo de trabajo y C_p es la capacidad del recubrimiento polimérico el cual viene dado por la siguiente ecuación:

$$C_p = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot A/d \quad (1)$$

donde ε es la constante dieléctrica del polímero, ε_0 es la constante dieléctrica del vacío ($8,85 \cdot 10^{-14}$ F/cm), A es el área expuesta del electrodo de trabajo y d es el espesor del recubrimiento. R_p es la resistencia de poro la cual es debida a la formación de caminos iónicos conductores a través del recubrimiento. R_t es la resistencia de polarización del área en la interfase metal/recubrimiento en la cual tiene lugar la corrosión y C_d es la capacitancia correspondiente. Para un correcto ajuste de los elementos capacitivos, se ha introducido un elemento constante de fase (CPE, por sus siglas en inglés), definido como

$$Z = \frac{(j\omega)^m}{Y_0} \quad (2)$$

donde Z es la impedancia del CPE, j es la unidad imaginaria, ω es la frecuencia angular (rad s^{-1}), m es el ángulo constante de fase del CPE (rad), e Y_0 es la magnitud del CPE (mho). Adoptando la notación de Q para el CPE, el circuito equivalente pasa a tener la forma $R(Q(R(QR)))$.

Al ajustar los datos experimentales con el circuito anteriormente descrito se busca minimizar el error entre éstos y los simulados con el circuito equivalente. Matemáticamente, la cuantificación del error se realiza a través de la función objetivo (FO) mostrada en la ecuación (3).

$$FO = \sum_{i=1}^{n^{\text{freq}}} \left[\left(\overline{Z}_{re_i} - Z_{re_i} \right)^2 + \left(\overline{Z}_{im_i} - Z_{im_i} \right)^2 \right] \quad (3)$$

donde \overline{Z}_{re_i} y \overline{Z}_{im_i} son los valores ajustados para la componente real e imaginaria del circuito simulado, respectivamente, y Z_{re_i} , Z_{im_i} son los valores experimentales obtenidos para una frecuencia determinada y el sumatorio se extiende a la totalidad de las frecuencias analizadas. Un valor nulo de FO implicaría un perfecto ajuste entre ambos. La principal aportación de este trabajo consiste en aplicar un procedimiento que nos permita encontrar mejores soluciones para este ajuste. Para ello, a diferencia de lo que se realiza de forma habitual, haremos uso de un algoritmo de evolución diferencial para encontrar dichas soluciones. Sin ánimo de ser exhaustivos y en aras de acercar al lector este procedimiento, grosso modo se describen sus aspectos básicos en el siguiente apartado.

FUNDAMENTOS DEL ALGORITMO DE EVOLUCIÓN DIFERENCIAL

DE es un algoritmo evolutivo, y como tal está fundamentado en la analogía con los principios de la evolución natural. El algoritmo emplea una población de NP individuos (NP determina el tamaño de la población) que permite optimizar funciones en un dominio continuo n -dimensional. Así, cada individuo de la población es un vector n -dimensional que representa una posible solución candidata al problema que queremos optimizar. Las componentes del vector mencionado son cada una de las n variables del problema cuyos valores deseamos encontrar correspondientes a la solución óptima. En la terminología de los algoritmos evolutivos, estos vectores son denominados cromosomas, y las variables contenidas en ellos también son denominadas genes. Dichos cromosomas, como componentes de la población, son sometidos a un proceso de sucesivas iteraciones (o generaciones, en terminología de algoritmos evolutivos), donde sucesivamente se aplican los operadores evolutivos (matemáticos / computacionales) de mutación, cruce y selección.

Se destaca del algoritmo DE como particularidad que lo diferencia de otros algoritmos evolutivos, su característico operador de mutación (operador que altera los genes de un cromosoma). Se basa en la idea de tomar el vector diferencia entre dos cromosomas escogidos aleatoriamente, y añadir una versión escalada de ese vector diferencia a un tercer cromosoma (que puede ser uno escogido aleatoriamente: $DE/rand$ o el mejor cromosoma encontrado hasta el momento: $DE/best$), creando así una nueva solución candidata. El parámetro que define la magnitud del escalado lo denominaremos F en adelante. Si bien existen versiones de DE con adición de más de un vector diferencia, en este artículo se empleará una sola adición. Este operador mutación así formulado permite que las perturbaciones asociadas a este proceso: a) disminuyan a medida que la población se acerca a la solución del problema pues los individuos de la población van convergiendo a valores similares; b) se adapten en cada dimensión (cada gen), teniendo en cuenta la mayor o menor cercanía a la convergencia de la misma,

y c) estén correlacionadas entre dimensiones de las variables lo que hace la búsqueda eficiente incluso en problemas no-separables. Todo ello redundando en un algoritmo que tiende a adaptarse a la forma de la función objetivo.

El operador de cruce tiene la función de mezclar el material genético de dos cromosomas para formar una nueva solución; en el caso de *DE*, mediante el cruce se mezclan los genes de un cromosoma determinado con una solución generada mediante el operador mutación descrito con anterioridad. Cada gen se cruza o no dependiendo de una variable de probabilidad establecida a la entrada denominada probabilidad de cruce (CR, en sus siglas en inglés).

Finalmente, mediante el operador selección (que permite que los individuos mejor adaptados -aquellos con mejores valores de la FO- tengan más probabilidades de supervivencia, y de trasmisión de sus genes a las siguientes generaciones), se comparan los valores de las funciones objetivo del cromosoma obtenido tras la mutación y el cruce con el cromosoma de referencia, escogiendo aquel con mejor valor de FO para incluirlo en la población de la siguiente generación, y descartando el otro.

Este proceso se repite en sucesivas generaciones, hasta alcanzar el criterio de parada, frecuentemente regido por un número máximo de generaciones o evaluaciones de FO, momento en el cual la mejor solución obtenida hasta el momento es considerada como solución óptima.

En la figura 2 se muestra un diagrama de bloques del proceso del algoritmo de evolución diferencial. En las siguientes líneas intentamos facilitar al lector su seguimiento. Así, se parte de una población inicial formada por *NP* individuos "*X_i*". Cada individuo está formado por tantos valores como variables del circuito eléctrico equivalente empleado en el modelado y simulación de los datos de impedancia electroquímica. Inicialmente se eligen valores aleatorios para cada una de estas variables, generándose así la población inicial, que será la población progenitora o de padres, en la primera generación. Posteriormente, a cada uno de estos individuos se le hace corresponder una mutación, es decir, un vector mutante "*V_i*".

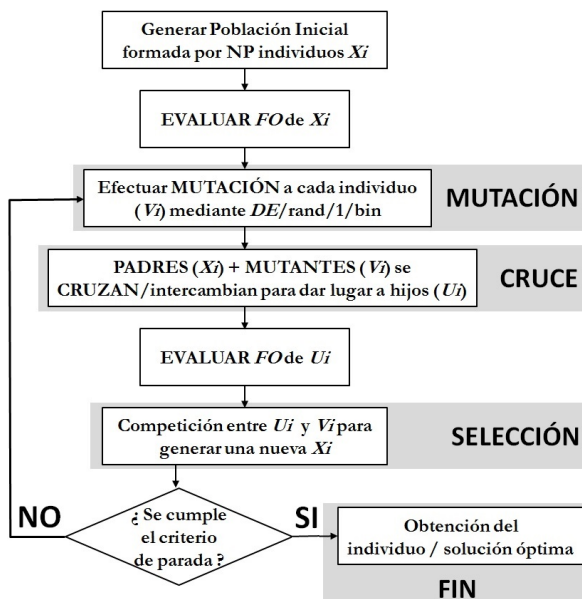


Figura 2. Diagrama de bloques del proceso del algoritmo de evolución diferencial (DE).

Existen infinitas formas de crear este vector mutante, la más clásica de todas ellas se denomina *DE/rand/1/bin*

[24]. Padres y mutantes se combinan para crear los descendientes o hijos "*U_i*", regidos por el parámetro de tasa de cruce "CR". Una vez tengamos los hijos "*U_i*", estos compiten con los padres "*X_i*" para determinar cuál mejor se adapta al medio, es decir, aquel que nos proporcione un mejor valor de la función objetivo FO, que se transmite a la siguiente generación de la población, mientras que el otro es desechado.

Los parámetros que rigen el comportamiento del método *DE* descrito anteriormente, son: el tamaño de la población (NP), el factor de escala (F) y la probabilidad de cruce (CR). La convergencia de *DE* es sensible a la elección adecuada de dichos parámetros, que son dependientes del problema en cuestión.

El parámetro *NP* tiene un papel crucial en el mantenimiento del equilibrio entre la exploración y la explotación en el proceso de búsqueda del óptimo, ya que una población con un excesivo número de individuos podría dar lugar a una convergencia muy lenta, y una población con un número de individuos demasiado pequeño podría dar lugar a un estancamiento prematuro, convergiendo a un óptimo local. Para este trabajo se han realizado múltiples ensayos variando este parámetro, y de los mismos se deduce que, para este problema electroquímico en cuestión, los valores óptimos del número de individuos están comprendidos entre 160 y 200. Se ha considerado en los resultados de la siguiente sección el valor de *NP* = 200.

Además, con respecto a los parámetros F y CR, valores adecuados se encuentran en los siguientes rangos típicos: F ∈ [0,4; 1,0] y CR ∈ [0,1; 1], [11,27]. El valor óptimo de F generalmente decrece según la raíz cuadrada del tamaño de la población *NP*. El valor óptimo de CR generalmente decrece con la separabilidad / desacoplamiento de la función objetivo [11], si bien el valor CR = 0,9 es recomendable en el caso de funciones dependientes de parámetros [31]. Tras algunas pruebas de ensayo, los valores F = 0,5 y CR = 0,9 han sido los adoptados para obtener los resultados que se muestran en la siguiente sección.

Cabe aclarar aquí, que siendo los algoritmos evolutivos métodos estocásticos que dependen de una población aleatoria inicial, así como de operadores (mutación, cruce) basados en eventos probabilísticos, a la hora de poder comparar el comportamiento de los parámetros de un mismo algoritmo (evolución diferencial en nuestro caso), e incluso el comportamiento de diferentes algoritmos evolutivos entre sí, se hace necesario ejecutar no un único ensayo sino varios ensayos independientes, y realizar comparativas mediante métodos estadísticos de los resultados obtenidos con esos distintos parámetros / algoritmos. El lector interesado en profundizar en este aspecto, puede consultar, por ejemplo [32]. Los resultados de la siguiente sección han sido obtenidos sobre un conjunto de cinco ejecuciones independientes.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para validar las posibilidades del procedimiento, los datos de impedancia reales empleados en el análisis se corresponden con un sistema metal-pintura compuesto por un recubrimiento epoxi-poliamina de 100 μm de espesor aplicado sobre una placa de acero al carbono. El barrido de frecuencia se tomó entre 10 mHz hasta 100 kHz, con distribución logarítmica tomando 10 puntos por década. En la figura 3 se muestra la evolución de convergencia del

DE para este problema de la forma habitual a través de 2 curvas. La discontinua representa la evolución de la FO de menor valor de entre todos los individuos de cada generación (eje ordenadas) a lo largo del proceso para aquella ejecución (en este caso se realizaron 5 ejecuciones) que aportó la mejor solución. La continua, representa el valor medio en cada generación de las menores FO obtenidas en las 5 ejecuciones realizadas. Se incluye también (recta horizontal de puntos) el valor obtenido utilizando la expresión (3) de FO para los valores de los parámetros de este circuito que aporta ZSimpWin. A la vista de estas curvas puede concluirse: 1.) El alto grado de semejanza entre los valores óptimos obtenidos de cada ejecución del algoritmo propuesto. Esto permite suponer que el valor final obtenido debe encontrarse muy cercano al óptimo global. 2.) La importante mejora en el ajuste de la curva respecto del software comercial empleado para la comparación. En este sentido, el programa ZSimpWin obtiene una solución al problema con un valor de FO = $1,0333 \cdot 10^5$, frente al menor valor obtenido de la aplicación del algoritmo DE, FO = $9,8082 \cdot 10^4$. Como dato adicional, cada una de las ejecuciones realizadas con DE (criterio de parada = 10000 generaciones) supuso un coste computacional de 407 segundos en un ordenador Intel Core i7-2670QM-2,20GHz con memoria RAM de 4Gb y sistema operativo de 64 bits.

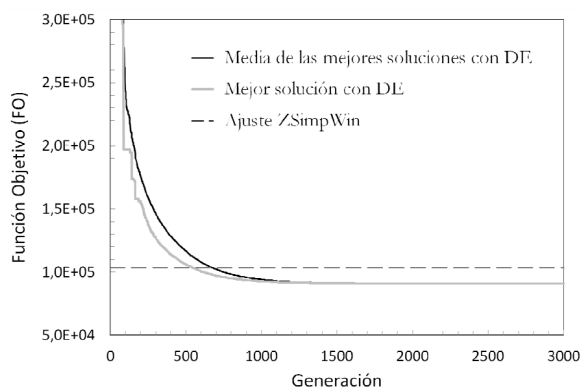


Figura 3. Evolución de la convergencia obtenida con el algoritmo propuesto y solución obtenida a partir del software comercial ZSimpWin.

Asimismo, en la figura 4 se muestra el diagrama de Nyquist donde se han superpuesto los datos experimentales con los obtenidos de ambos procesos de ajuste (ZSimpWin y DE). También en esta figura se puede observar como el algoritmo DE presenta un mejor ajuste cualitativo en comparación con el software comercial (zoom tramo inicial de altas frecuencias). Por último, en la tabla 1 se muestran los valores de los parámetros del circuito obtenidos tanto con el software comercial como con el algoritmo evolutivo.

A la luz de esta Tabla, no sólo el ajuste global se ha mejorado con el procedimiento propuesto, sino también el sentido y realidad física de alguno de los parámetros calculados. Así, debe observarse especialmente la diferencia entre los valores obtenidos por los dos métodos para el parámetro R_t , $1,29 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}^2$ según ZSimpWin y $8,639 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ con DE, pues mientras el primero es una imposibilidad física (el dispositivo instrumental no puede resolver medidas de impedancia en exceso de $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ debido a sus características de impedancia de entrada), el procedimiento DE suministra un valor físicamente aceptable.

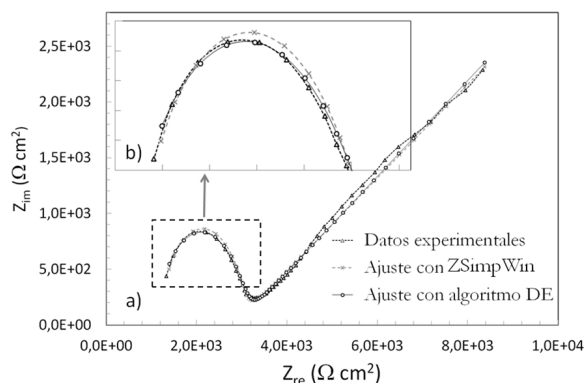


Figura 4. Diagrama Nyquist del sistema estudiado (gráfica a)). Se ha ampliado la zona de altas frecuencias (gráfica b)) para una mejor visualización de las diferencias entre los distintos tipos de ajustes efectuados.

Tabla 1. Valores de los parámetros de ajuste empleando el software comercial ZSimpWin y el algoritmo de evolución diferencial.

	ZSimpWin	DE
$R_c (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	1206,0	1114,0
$R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	1649,0	1793,0
$R_t (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$1,29 \cdot 10^{13}$	$8,639 \cdot 10^6$
Q_p		
$Y_p (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	$5,13 \cdot 10^{-10}$	$1,220 \cdot 10^{-9}$
m_2	0,9715	0,9031
Q_d		
$Y_d (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	$1,658 \cdot 10^{-4}$	$1,666 \cdot 10^{-4}$
m_1	0,2528	0,2587
FO	$1,0333 \cdot 10^5$	$9,8082 \cdot 10^4$

CONCLUSIONES

En este artículo se presenta una estrategia numérica novedosa para el modelado de medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) empleando un algoritmo de evolución diferencial aplicado a un sistema descrito por un circuito equivalente del tipo $R(Q(R(QR)))$. Se ha diseñado, programado y probado dicho algoritmo en un sistema metal-pintura epoxi-poliamina de $100 \mu\text{m}$ de espesor aplicado sobre una placa de acero al carbono. Los resultados alcanzados, muy prometedores, han mejorado los proporcionados por la simulación y ajuste del mismo sistema empleando el software comercial ZSimpWin.

Como líneas futuras se pretende aplicar esta metodología a otros casos experimentales, así como tratar de mejorar la eficacia del procedimiento para reducir el tiempo de cálculo requerido en la obtención del diseño final.

REFERENCIAS

1. B.A. Boukamp, A nonlinear least squares fit for procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems, *Solid State Ionics* **20** 31-44 (1986).
2. B. Yeum, Electrochemical Impedance Spectroscopy: Data Analysis Software. Echem Software, Ann Arbor (2001).
3. NOVA Impedance Data Analysis Tools, Autolab® Nova, Metrohm Autolab B.V., 2005-2015

4. J.R. Macdonald, and J.A. Garber, Analysis of impedance and admittance data for solids and liquids, *J. Electrochem. Soc.* **124** 1022-1030 (1977).
5. J.R. Macdonald, J. Schoonman, and A.P. Lehnen, Applicability and power of complex nonlinear least squares for the analysis of impedance and admittance data, *J. Electroanal. Chem.* **131** 77-95 (1982).
6. J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy: old problems and new developments, *Electrochim. Acta* **35** (10) 1483-1492 (1990).
7. D.A. Ratkowsky, Nonlinear Regression Modeling, Marcel Dekker, New York, 1983.
8. J.H. Holland, Adaptation in Natural and Artificial Systems, The University of Michigan Press, Ann Arbor, MI, 1975.
9. J. Holland, Genetic algorithms, *Sci. Am.* **267** 44-50 (1992).
10. D.E. Goldberg, Genetic Algorithms for Search, Optimization, and Machine Learning, Addison Wesley, Reading, MA, 1989.
11. D. Simon, Evolutionary Optimization Algorithms, Wiley, New Jersey, 2013.
12. C.B. Lucasius, and G. Kateman, Understanding and using genetic algorithms: Part 1: Concepts, properties and context, *Chemometr. Lab. Syst.* **19** (1) 1-33 (1993).
13. D.B. Hibbert, Genetic algorithms in chemistry, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* **19** 277-293 (1993).
14. D.B. Hibbert, A hybrid genetic algorithm for the estimation of kinetic parameters, *Chemometrics Intell. Lab. Syst.* **19** 319-329 (1993).
15. T.J. VanderNoot, and I. Abrahams, The use of genetic algorithms in the non-linear regression of immittance data, *J. Electroanal. Chem.* **448** 17-23 (1998).
16. J.X. Yu, H. Caob, Y. Chena, L. Kangb, and H. Yanga, A new approach to the estimation of electrocrystallization parameters, *J. Electroanal. Chem.* **474** 69-73 (1999).
17. L. C. Wrobel, and P. Miltiadou, Genetic algorithms for inverse cathodic protection problems, *Eng. Anal. Bound. Elem.* **28** 267-277 (2004).
18. K. Deb, S. Bandaru, D. Greiner, A. Gaspar-Cunha, and C. Celal Tutum, An integrated approach to automated innovization for discovering useful design principles: Case studies from engineering, *Appl. Soft Comput.* **15** 42-56 (2014).
19. G. Winter, B. Galvan, S. Alonso, B. Gonzalez, J.I. Jimenez, and D. Greiner, A Flexible Evolutionary Agent: cooperation and competition among real-coded evolutionary operators, *Soft Computing* **9** (4) 299-323 (2005).
20. D. Greiner, and P. Hajela, Truss topology optimization for mass and reliability considerations - co-evolutionary multiobjective formulations, *Struct. Multidiscip. Optim.* **45** (4) 589-613 (2012).
21. R. Toledo, J.J. Aznarez, O. Maeso, and D. Greiner, Optimization of thin noise barrier designs using Evolutionary Algorithms and a Dual BEM Formulation, *J. Sound Vib.*, **334** 219-238 (2015).
22. D. Greiner, B. Galvan, J. Periaux, N. Gauger, K. Gianakoglou, and G. Winter, Advances in Evolutionary and Deterministic Methods for Design, Optimization and Control in Engineering and Sciences, Computational Methods in Applied Sciences **36**, Springer, Cham, 2015.
23. J. Valadi, and P. Siarry, Applications of Metaheuristics in Process Engineering, Springer, Cham, 2014.
24. R. Storn, and K.V. Price, Differential evolution-A simple and efficient heuristic for global optimization over continuous Spaces, *J. Global Optim.* **11** 341-359 (1997).
25. E. César Trejo-Zúñiga, I. Lorenzo López-Cruz, and Agustín Ruiz-García, Estimación de parámetros para un modelo de crecimiento de cultivos usando algoritmos evolutivos y bio-inspirados, *Agrociencia* **47** (7) 671-682 (2013).
26. B. Peng, B. Liu, F.-Y. Zhang, and L. Wang, Differential evolution algorithm-based parameter estimation for chaotic systems, *Chaos, Solitons & Fractals* **39** (5) 2110-2118 (2009).
27. C.K. Chong, M.S. Mohamad, S. Deris, S. Shamsir, Abdullah and Y.W., Choon. Using an improved Differential Evolution algorithm for parameter estimation to simulate glycolysis pathway. En: Distributed Computing and Artificial Intelligence, Advances in Intelligent and soft Computing, Eds: L. En Chai, and S. Omatu. Springer, Berlin, **151** 709-716 (2012)
28. V.F. Lvovich, Impedance Spectroscopy, with Application to Electrochemical and Dielectric Phenomena. John Wiley & Sons, Hoboken, 2012.
29. J.E.O. Mayne, The mechanism of the protective action of paints. En: Corrosion - Vol. 2: Corrosion Control, Eds: L.L. Shreir, R.A. Jarman, and G.T. Burstein. Butterworth-Heinemann, Oxford 14:22-14:38 (1994).
30. F. Mansfeld, Models for the impedance behavior of protective coatings and cases of localized corrosion. *Electrochim. Acta*, **38** 1891-1897 (1993).
31. K. Price, Differential Evolution, Handbook of Optimization: From Classical to Modern Approach, Eds: I. Zelinka, V. Snasel, and A. Abraham. Springer, Cham 187-214 (2013).
32. J. Derrac, S. Garcia, D. Molina, F. Herrera. A practical tutorial on the use of nonparametric statistical tests as a methodology for comparing evolutionary and swarm intelligence algorithms, *Swarm Evol. Comput.* **1** 3-18 (2011).