

Sogni e brevetti

La Fotochimica di Ciamician e gli americani

Marco Taddia

Università di Bologna

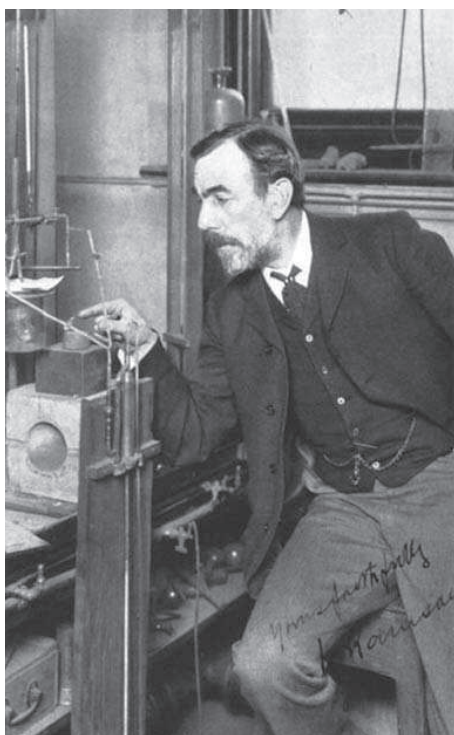
Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician"

Via F. Selmi 2, 40126 Bologna

marco.taddia@unibo.it

Da molto tempo, scienziati e tecnologi s'interrogano su come reperire e sfruttare nuove fonti di energia. Più di recente, l'attenzione si è spostata anche sulla sostenibilità di tali processi per il nostro pianeta. Le proposte sono varie, anche se in molti concordano sulla necessità di evitare gli sprechi, aumentare l'efficienza e dirigersi verso un mix energetico in cui le rinnovabili trovino spazi adeguati. Negli ultimi anni i chimici sono stati in prima linea [1-3] ma non bisogna dimenticare che illustri rappresentanti della categoria hanno partecipato alla discussione fin dagli inizi del secolo scorso. In due importanti convegni che si tennero nell'arco di un solo biennio (1911-12) la questione energetica emerse con grande rilievo proprio per bocca dei chimici. Si cominciò al meeting di Portsmouth della *British Association for the Advancement of Science* (agosto 1911) [4]. L'Associazione Britannica per il Progresso della Scienza era stata fondata nel 1831, un anno dopo la pubblicazione delle celebri *Reflections on the Decline of Science in England, and on Some of Its Causes* di Charles Babbage (1791-1871) [5]. Il discorso inaugurale dal titolo *Sources of Energy* [4] fu tenuto dal chimico scozzese William Ramsay (1852-1916) (Figura 1), che nel 1904 aveva ricevuto il premio Nobel per la Chimica in seguito alla scoperta dei gas nobili.

Figura 1
Sir William Ramsay
(1852-1916)



Ramsay parlò soprattutto del carbone, attribuendo a questa fonte di energia le ragioni della prosperità dei suoi concittadini, e mettendoli in guardia, come massimi consumatori, contro la scarsità delle riserve britanniche e i pericoli di recessione connessi all'aumento dei prezzi. Dopo un'approfondita analisi dei dati e l'esplorazione di altre possibilità, Ramsay concluse che, oltre al carbone, nessun'altra fonte era altrettanto importante perciò bisognava semplicemente risparmiare sulle riserve. Sono, come si vede, considerazioni simili a quelle che oggi si fanno per il petrolio. Nel 1900, il carbone costituiva la fonte del 95% dell'energia commerciale. Ci sono dati abbastanza precisi, secondo i quali a 501 MTPE di carbone si affiancavano soltanto 18 MTEP di petrolio e 9 MTPE di gas naturale [6]. La produzione britannica stava per toccare il massimo storico che sarebbe stato raggiunto nel 1910. Il carbone aveva sostenuto uno sviluppo senza precedenti delle attività produttive, sinteticamente descritto come

rivoluzione industriale, ma i danni all'ambiente erano stati incalcolabili. Nel primo decennio del secolo XX l'inquinamento da carbone si faceva sentire un po' ovunque, come dimostrato anche da studi recenti [7-8] sui depositi nevosi della Groenlandia, laddove si è osservato un impennarsi della concentrazione di *black carbon* (BC) proprio in quel periodo. Gli scienziati si interrogavano sul futuro dell'umanità. Il professor Giacomo Ciamician (Trieste, 1857 – Bologna, 1922) (Figura 2), titolare della cattedra di chimica generale nell'Ateneo bolognese dal 1889 e scienziato di fama internazionale [9], in occasione dell'inaugurazione dell'anno accademico 1903-1904, avvertì che la civiltà moderna non poteva continuare a fare affidamento soltanto sul carbon fossile, cioè su un'infinitesima parte dell'energia solare immagazzinata dalla terra in epoche lontane [10].



Figura 2
Giacomo Ciamician
(1857-1922)

Occorreva, secondo lui, riflettere se non era meglio cercare di imitare le piante, piuttosto che far loro concorrenza con l'industria chimica. Così, imparando da loro, con l'aiuto di un catalizzatore e della luce solare, si sarebbero potuti utilizzare scarichi industriali, come l'anidride carbonica e il vapore acqueo, per produrre metano e ossigeno che, bruciando, avrebbero restituito in forma di calore l'energia acquistata dal sole. Alcuni anni dopo, all'VIII Congresso Internazionale di Chimica Applicata che si tenne a New York e Washington nel 1912, Ciamician denunciò la "crescente avidità e spensierata prodigalità" con cui si ricorreva al carbone e fece un intervento a favore dell'energia solare, seguito da discussione, entrambi fedelmente registrati negli Atti [11] (Figura 3).

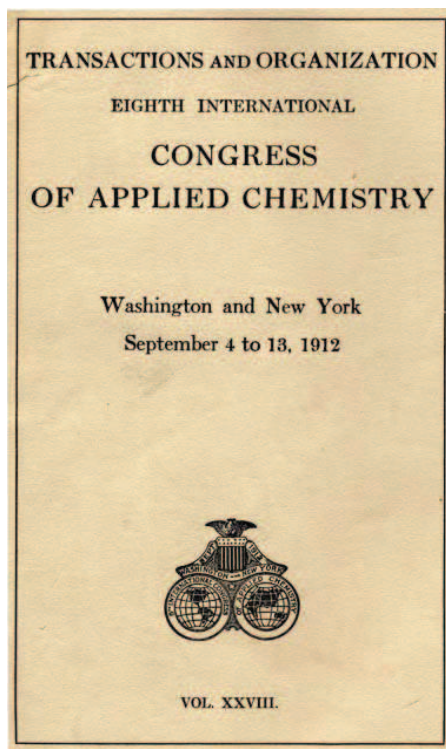


Figura 3
Il volume degli
Atti Congressuali
in cui è riportato
il discorso di
Ciamician

Il primo Congresso Internazionale di Chimica Applicata era stato organizzato dall'Associazione dei Chimici Belgi nel 1894. Quello del 1912 fu l'ultimo della serie con tale denominazione, perché a causa della Prima Guerra Mondiale, il IX, programmato a San Pietroburgo per il 1915, fu annullato [12]. Le quattro lingue ufficiali del Congresso americano erano: francese, tedesco, italiano (*altri tempi...*) e inglese. Giacomo Ciamician faceva parte del ristretto gruppo di relatori invitati a rappresentare le nazioni delle quattro lingue ufficiali. La conferenza plenaria affidata agli italiani fu messa in programma per il pomeriggio di mercoledì 11 settembre. Parlò Ciamician, nella nostra lingua, affrontando il tema "La fotochimica dell'avvenire". Gli era particolarmente congeniale, perché proprio a lui si debbono le prime indagini sistematiche sull'azione chimica della luce [9] (Figura 4). Il suo *address* fu preceduto da un recital organistico

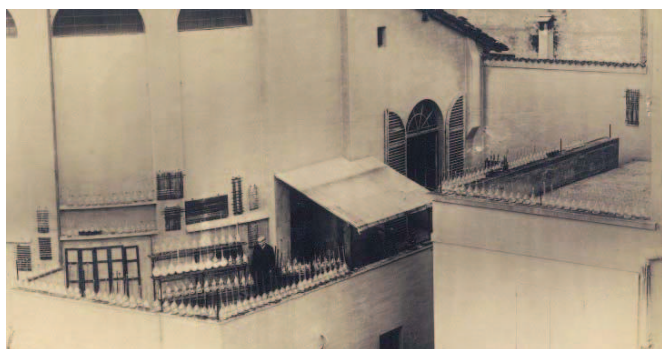


Figura 4
Ciamician
ispeziona i
recipienti di
reazione esposti al
sole sul tetto del
laboratorio

del Prof. Samuel A. Baldwin. Furono eseguiti brani di Marco Enrico Bossi, Luigi Boccherini, Ermanno Wolf-Ferrari e Gioacchino Rossini. Il Relatore formulò ipotesi ardite e proposte originali, enunciando profezie che sembrano sogni.

Dato che i giacimenti di carbone non erano inesauribili, Ciamician si domandò se l'energia solare fossile fosse la sola che potesse giovare alla civiltà moderna o se invece non si dovesse ricorrere ad altre fonti di energia (che oggi diremmo rinnovabili). Secondo i calcoli di Ciamician, un chilometro quadrato di superficie tropicale riceveva, per sei ore di insolazione, una quantità di calore equivalente a quella prodotta dalla combustione di 1000 tonnellate di carbone. Per rimediare a questo enorme spreco, Ciamician propose di aumentare prima di tutto la produzione di materia organica vegetale, migliorare le rese delle industrie di trasformazione ed estendere l'impiego dei materiali di origine vegetale. In secondo luogo, suggerì di trasformare le piante in combustibile gassoso. Disse infatti: "La messe, seccata al sole, dovrebbe venire convertita integralmente nel modo più perfetto in combustibile gassoso, avendo cura di fissare durante questa operazione l'ammoniaca (ad es. col sistema Mond) per restituirla poi al terreno quale concime azotato, assieme a tutte le sostanze minerali delle ceneri". In terzo luogo, sempre secondo Ciamician, occorre valorizzare la capacità delle piante di produrre sostanze preziose per l'industria (alcaloidi, glucosidi, essenze, gomme e coloranti) che, altrimenti, dovevano essere ricavate per sintesi dai derivati del catrame. D'altronde, non mancò di osservare che: "Negli ultimi tempi alcune industrie organiche si sono sviluppate rigogliosamente all'infuori dell'anello benzolico del catrame". Poi, citando i risultati ottenuti nel suo laboratorio di Bologna, ricordò che "si può intervenire direttamente nella vita delle piante e modificare in un certo senso i processi chimici che in esse si compiono". L'ultima prospettiva che indicò riguardava la fotochimica industriale. Secondo Ciamician il problema principale dal punto di vista tecnico era quello di fissare con opportune reazioni fotochimiche l'energia solare. Occorreva imitare il processo di assimilazione delle piante e immaginare pile a base di processi fotochimici. Riferendosi anche alle sue ricerche, immaginava applicazioni industriali degli effetti chimici della luce (polimerizzazioni, isomerizzazioni, idrolisi, ossido-riduzioni ecc...). Citava anche la fotochimica delle materie coloranti e le sue applicazioni in tintoria, suggerendo di trattare le stoffe con sostanze fototropiche. Osservò infatti: "Il vestito di una signora che fosse similmente preparato, cambierebbe di colore a seconda dell'intensità della luce... *le dernier cri de la mode à venir*". Nella sua geografia fotochimica, Ciamician riservava alle zone temperate i processi basati sulle piante e ai deserti le applicazioni della fotochimica industriale, in apposite "colonie industriali" con serre e tubi trasparenti. Terminò il suo intervento con un messaggio di speranza, sostenendo che sulla terra, "v'è largamente posto per tutto e per tutti... quando le colture sieno debitamente perfezionate ed intensificate ed adattate razionalmente alla condizioni del clima e del suolo". Affidarsi alla fotochimica voleva dire, secondo lui, costruire una società più tranquilla, meno frettolosa e più felice.

Quando Ciamician terminò il discorso, chiesero la parola il Prof. W. D. Bancroft e il Dott. Leo H. Baekeland. Il chimico fisico americano Wilder Dwight Bancroft (1867 -1953) (Figura 5) è tuttora ricordato soprattutto per i suoi contributi alla chimica dei colloidii [13]. Bancroft presentò una mozione di ringraziamento per il "Commanditore" Professor Ciamician, facendo inizialmente notare che, proprio al Congresso, erano emerse ripetutamente le meraviglie della moderna chimica di sintesi, capace di ottenere risultati migliori di quelli della natura.

Osservò però che i chimici non potevano ancora rivaleggiare con le piante per quanto riguardava i metodi e, in particolare, la loro equanimità e tranquillità. Le piante erano esperte di fotochimica, mentre gli uomini l'avevano appena sfiorata. Disse che per il momento quello di Ciamician era un bel sogno, destinato però ad avverarsi in futuro e mise in evidenza il fatto che quella conferenza profetica fosse stata tenuta proprio da un italiano. Così come da Galileo si era imparato che la terra era in moto e da Alessandro Volta come si poteva trasformare chimicamente la materia per mezzo dell'elettricità, Ciamician aveva fatto intravedere le meraviglie che ci si potevano aspettare quando si fosse riusciti a convertire l'energia solare in energia chimica. Dopo Bancroft prese la parola il chimico belga Leo H. Baekeland (1863-1944) (Figura 6). Si trattava di colui che aveva dato il nome alla bakelite [14], la prima resina sintetica derivata dalla reazione del fenolo con la formaldeide, con cui era iniziata l'era della plastica. Baekeland aveva depositato la domanda di brevetto nel 1907. Gli fu concesso nel dicembre 1909, ma già nel febbraio, proprio durante un incontro alla sezione di New York dell'American Chemical Society aveva dato l'annuncio della sua invenzione. Il commento di Baekeland fu piuttosto originale.

Disse che per tutto il tempo aveva meditato sui goffi tentativi dei chimici di imitare il lavoro della natura ricorrendo al riscaldamento, all'ebollizione, alla distillazione e a forti correnti elettriche. Era come se si volessero riprodurre le belle melodie dei compositori italiani facendo esplodere un candelotto di dinamite all'interno di un organo. Il collega chimico aveva spiegato quali erano le nuove difficoltà da superare. Secondo Baekeland, il fotochimico di allora procedeva per immagini e teneva sotto controllo la situazione in misura, quasi trascurabile, ma un giorno sarebbe diventato importante, anzi più importante dell'elettrochimico. Terminò il discorso associandosi alla mozione di ringraziamento di Bancroft, che fu accolta all'unanimità, con un grande applauso. Il testo del discorso di Ciamician fu tradotto in più lingue e pubblicato pochi giorni dopo (27 settembre) da *Science* [15] e in Italia da *Scientia* [16] (Figura 7).



Figura 5
Wilder Dwight
Bancroft (1867-
1953)

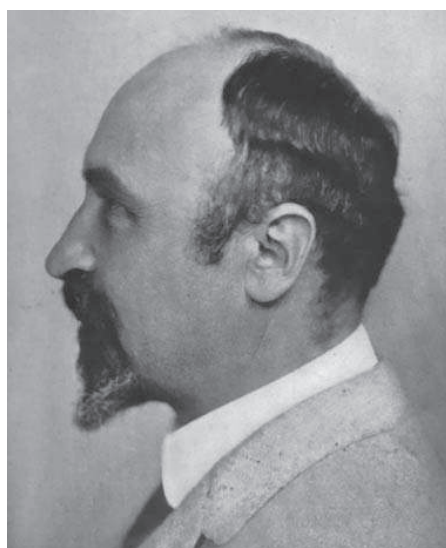


Figura 6
Leo H. Baekeland
(1863-1944)



Figura 7
Estratto dalla
rivista *Scientia*
che contiene
"La Fotochimica"
di Ciamician

Riferendo l'intervento di Ciamician, il *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [17] scrisse: "This lecture, delivered in Italian, was of great practical importance on account of the suggestions it contained in regard to the better utilization of radiant energy". Non fu una lode di circostanza, anche se appare un po' sbrigativa, e con una comprensibile sottolineatura alla lingua in cui fu tenuto il discorso. Certo, ben altro spazio fu assegnato al chimico tedesco Heinrich August Berthsen (Krefeld, 1855 - Heidelberg, 1931) del quale il giornale pubblicò non solo una fotografia ma anche il testo completo dell'intervento. Berthsen aveva parlato della sintesi industriale dell'ammoniaca e, dato il tipo di giornale, era logico che interessasse di più. Ma non fu soltanto la stampa tecnica ad occuparsi dell'evento. Anche i giornali d'opinione e, in particolare, il quotidiano *The New York Times* lo fecero [18]. Il 12 Settembre 1912, sotto il titolo (riferito a Berthsen) "*Ha comunicato i segreti della preparazione dell'ammoniaca*", seguito dal sottotitolo "*Illustra chimico tedesco espone prima del congresso il suo processo di sintesi*", aggiungeva, un po' più in piccolo, i corrispondenti titoli per Ciamician. Scriveva infatti: "*Far fare al sole il lavoro del vapore*" e "*Scienziato italiano prevede che la civiltà nera e nervosa cederà il passo*". Seguiva un riassunto dei due interventi che metteva in rilievo come in sede congressuale, per bocca di Berthsen e Ciamician, fossero emerse due strategie piuttosto differenti per far sì che la terra producesse una maggiore quantità di cibo, capace di sfamare un numero sempre crescente di abitanti. Il tedesco puntava sull'industria dei fertilizzanti che, grazie all'ammoniaca sintetica, si sarebbe sviluppata in maniera tale da soddisfare ogni esigenza, l'italiano invece puntava sull'energia solare. Il giornale non mancava di osservare, con un pizzico d'ironico scetticismo, che Ciamician, come il collega tedesco, sperava in un futuro "latte e miele" per l'umanità ma, diversamente da lui e da altri illustri colleghi, pensava che la felicità futura non potesse derivare dai processi di sintesi ma bensì dalla restituzione alla terra dell'energia che progressivamente andava perdendo. Si trattava, in qualche modo, di due linee strategiche che anche oggi tendono a contrapporsi. Ciamician, non vi è dubbio, aveva stimolato anche la fantasia degli uditori. A proposito di taluni passaggi del suo discorso, in particolare di quello dove evocava "colonie industriali senza fuliggine e senza camini; selve di tubi di vetro e serre di ogni dimensione" per compiere i processi fotochimici, il giornale accostava queste immagini ai regni immaginari dello scrittore Jules Verne. Alcuni anni dopo, un altro giornale specializzato nella divulgazione scientifica [19], si chiedeva, in termini molto più pratici: *Will the Sahara Furnish Power When Coal Gives Out?* Sul fatto che Ciamician avesse fatto abbondantemente ricorso ad immagini poetiche concordarono anche i suoi allievi. Nella commemorazione fatta da Giuseppe Plancher (1870-1929), la conferenza di Ciamician fu confrontata con un articolo di Svante Arrhenius (1859-1927) sulle sorgenti di energia, definendola "molto più immaginosa e poetica" [20]. Ma agli americani, notoriamente pragmatici, la poesia non poteva bastare. Un altro allievo, Mascarelli, che aveva accompagnato Ciamician a New York, scrisse che al Ciamician non erano mancate le interviste e le lettere di congratulazioni ma, insieme a queste, anche richieste di informazioni su quali brevetti avesse già presi per far funzionare "un'officina fotochimica". Mascarelli osserva in proposito [21]:

Brevetti il povero Ciamician non ne aveva certo presi, ma rispondeva che era molto lieto di vedere come le sue idee avessero risvegliato tanto interesse e si augurava che l'intelligenza e l'attività americana sapessero presto risolvere tecnicamente il problema di fissare l'energia solare mediante reazioni fotochimiche opportunamente scelte.

Qui si rivela, purtroppo il limite dell'intervento di Ciamician, profetico fin che si vuole ma carente di proposte tecnicamente realizzabili nel breve e medio periodo. Non aveva ottenuto brevetti fotochimici, anche se non gli erano mancate *nominations* autorevoli pure per il Nobel [9]. D'altronde, sembra tuttora discutibile che inventare molto significativi necessariamente avere un forte impatto sul contesto produttivo. Tornano a proposito alcune recentissime considerazioni di Vittorio Marchis [22], riferite ad Antonio

Meucci che, proprio negli U.S.A., aveva ottenuto una ventina di brevetti ma non si era preoccupato di perfezionare la pratica di quello del “tetrofono”. Ci pensò la Bell e sappiamo come è andata. Ai tempi di Ciamician non si conosceva granché in merito alle soluzioni tecniche per convertire opportunamente l’energia proveniente dal sole in altre forme, come ad esempio quella elettrica. Per limitarsi al fotovoltaico, dopo la scoperta del 1839 ad opera di Alexandre-Edmond Becquerel, furono William G. Adams (1836-1915) e Richard E. Day, nel 1876, i primi a capire che illuminando la giunzione selenio-platino si otteneva l’effetto fotovoltaico, ponendo in questo modo le basi delle moderne celle solari. Il loro articolo “L’azione della luce sul selenio” uscì l’anno dopo sui *Proceedings* [23]. Lo stesso Adams, *deputy registrar* della Corona Britannica in India, mise a punto una macchina a vapore che sfruttava il sole e pubblicò a Bombay quello che può essere considerato il primo libro dedicato allo sfruttamento dell’energia solare [24]. Per quanto riguarda le celle solari, invece, il cammino si annunciava lungo [25-26]. Nel 1883 la cella solare al selenio di Charles Fritts aveva un’efficienza intorno all’1% [27]. A fine secolo fu concesso un certo numero di brevetti e nel 1904 il fisico tedesco Wilhelm Hallwachs, costruì una delle prime celle solari a semiconduttore con ossido rameoso su rame [25]. I tempi per imboccare la via indicata da Ciamician erano quindi tutt’altro che maturi ma, giustamente, i chimici americani seppero vedere in lui soprattutto il ricercatore di valore e non soltanto il sognatore senza brevetti. Nove anni dopo, la sera del 17 marzo 1921 a New York, quando il Chemists’ Club celebrò il decimo anniversario dell’apertura della propria sede, vennero proclamati membri onorari dieci chimici stranieri e dieci americani. Tra loro, accanto ai nomi di H.L. Le Chatelier, Ernest Solvay, Edward Thorpe e Edward Weston, spiccava quello del Professor Giacomo Ciamician dell’Università di Bologna. Lui era assente, perché ammalato, così venne rappresentato dall’ambasciatore italiano Rolando Ricci. La motivazione dell’onorificenza venne illustrata dal chimico industriale Maximilian Toch (1864-1946), il quale riconobbe che le ricerche di chimica organica svolte da Ciamician sulla natura e l’origine dei costituenti di piante ed animali, nonché sull’influenza che la luce esercita su di essi, avevano chiarito molte idee in proposito e posto le basi per ulteriori importanti progressi “in this most intricate field”. Il Club lo eleggeva membro onorario riconoscendo “his eminence in science” e “in appreciation of an associated ally in a holy cause” [28]. Ma si trattava, appunto di “basi”, anche se importanti. Nel frattempo, si era toccato con mano, anche in Italia, cosa comportasse la carenza di energia. Terminata la Grande Guerra, si decise di affrontare il problema delle deficienze di combustibili e la SIPS (Società Italiana per il Progresso delle Scienze), ne discusse durante la riunione di Pisa del 1919. Ciamician intervenne dopo la relazione di Luigi Luiggi, Presidente del Comitato Tecnico per i Combustibili Nazionali. Richiamò le tesi di New York, ma apparve un po’ deluso dallo scarso successo dei tentativi condotti fino ad allora e si augurò che il Governo si decidesse a fare qualcosa nel senso indicato [29].

Per concludere, ci si può chiedere se la via del solare indicata da Ciamician, ecologicamente attraente nel 1912 e divenuta scelta obbligata ai giorni nostri, avrebbe portato, in pochi decenni, allo sviluppo che il mondo ha conosciuto grazie al petrolio, il combustibile fossile che di lì a poco sostituì il vituperato carbone. La sacrosanta denuncia degli effetti sull’ambiente, delle disuguaglianze e anche dei conflitti che, direttamente o indirettamente, l’oro nero e l’industria chimica hanno provocato, anche per mancanza di un’adeguata cultura ambientale, non può far dimenticare i benefici che l’umanità ha ottenuto. Il passaggio dal carbone al petrolio, prima graduale poi, intorno alla metà del secolo, molto più brusco, ha favorito l’aumento della popolazione mondiale avvenuto con un *trend* simile, seppure con velocità diverse [30]. Anche l’ammoniaca sintetica, preziosa materia prima per i fertilizzanti, ha agito nello stesso senso [31]. Senza petrolio, senza ammoniaca sintetica e senza fertilizzanti, saremmo arrivati ai giorni nostri in tanti e davvero più felici?

BIBLIOGRAFIA

- [1] AA.VV., *Chem. World*, **4**(10), 6 e segg. (2007)
- [2] AA.VV., *La Chimica e l'Industria*, **94**(4), 37 e segg. (2011)
- [3] N. Armaroli, V. Balzani, *Energy for a sustainable world*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2010
- [4] *Scottish Geogr. Mag.*, **27**(10), 516 (1911)
- [5] M. Taddia, *La Chimica e l'Industria*, **92**(5), 92 (2010)
- [6] Lester R. Brown (ed.) *State of the World 1999*, Worldwatch Institute State of the World (1999), A Worldwatch Institute Report on Progress Toward a Sustainable Society
- [7] J. R. McConnell, R. Edwards, G. L. Kok, M. G. Flanner, C. S. Zender, E. S. Saltzman, J. R. Banta, D. R. Pasteris, M. M. Carter and J. D. W. Kahl, *Science*, **317**(5843), 1381 (2007)
- [8] S. R. Bieltvedt, T. Berntsen, G. Myhre, C.A. Pedersen, J.Ström, S. Gerland and J. A Ogren, *Atmos. Chem. Phys.* **11**, 6809 (2011)
- [9] M. Taddia, *Sapere*, **73**(4), 44 (2007)
- [10] G. Ciamician, *I problemi chimici del nuovo secolo*, Zanichelli, Bologna, 1904
- [11] Transactions and Organization Eighth International Congress of Applied Chemistry, Washington and New York September 4 to 13, 1912. Vol. **28**, p. 135 e segg.
- [12] D. Thorburn Burns and H. Deelstra, *Microchim. Acta*, **173**(3-4), 277 (2011)
- [13] J.W. Servos, *Wilder Dwight Bancroft (1867-1953)*, National Academy of Sciences, Washington D.C., 1994
- [14] C. B. Kaufmann, *Leo H. Baekeland* in E. Strom et al. (ed.) *100+ Years of Plastics. Leo Baekeland and Beyond*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC, 2011, p. 1
- [15] G. Ciamician, *Science*, **38**, 36 (1912)
- [16] G. Ciamician, *Scientia*, **12**, (26-6), 3-348 (1912)
- [17] *Ind. Eng. Chem.*, **4** (10), 712 (1912)
- [18] *The New York Times*, September 12, (1912)
- [19] *Popular Sci. Monthly*, **93**(2), 275 (1918)
- [20] G. Plancher: *Gazz. Chim. It.*, 1924, 3
- [21] L. Mascarelli, *Giacomo Ciamician*, Tip. Schioppo, Torino, 1922, p.19
- [22] V. Marchis: *La Lettura, Corriere della Sera*, 3 giugno 2012, p. 4
- [23] W.G. Adams and R.E. Day, *Proceedings of the Royal Society*, **A25**, 113 (1877)
- [24] W.G. Adams *Solar Heat: A Substitute Fuel for Tropical Countries*, Bombay, 1878
- [25] G. Nebbia, *Energie & Ambiente*, **1**, (2), 90-92 (2011)
- [26] D. Coiante, http://www.aspoitalia.it/attachments/310_PVnotestoricheCoiante2.pdf (2011)
- [27] C.E. Fritts, *Am. J. of Science* **26**, 465 (1883)
- [28] *Ind. Eng. Chem.*, **13** (4), 355(1921)
- [29] V. Reina, G. Abetti, L. Silla (a cura di), *Atti della Società Italiana per il Progresso delle Scienze, X riunione (Pisa Aprile, 1919)*, SIPS, Roma, 1920, p. 235
- [30] <http://ourfiniteworld.com/2012/03/12/world-energy-consumption-since-1820-in-charts/>
- [31] J. W. Erisman, M. A. Sutton, J. Galloway, Z. Klimont and W. Winiwarter W. *Nature Geosci.* **1** (10), 636 (2008)