

54_63

construção em madeira

constituição e mecanismos de degradação biológica de um material orgânico: a madeira

Helena Pala
Escola superior de Tecnologia e Gestão de Leiria
helenads@estg.iplleiria.pt

A madeira é constituída por celulose, hemiceluloses, lenhina e extractivos. A variação da composição e da organização destes componentes na ultra-estrutura da madeira justifica a diversidade das características morfológicas e mecânicas do material. Sendo um material orgânico e heterogéneo, a madeira é muito susceptível a danos causados por um conjunto variado de agentes biológicos, tais como bactérias, fungos, insectos e xilófagos marinhos. Os fungos da podridão são provavelmente uma das formas de degradação da madeira mais comuns que resulta na destruição acentuada do material e conseqüente perda de resistência. As alterações causadas dependem do tipo de madeira, do microorganismo envolvido e das condições ambientais e estão associadas a um conjunto de mecanismos, enzimáticos e/ou não-enzimáticos, cujo entendimento requer ainda um esforço de investigação acentuado. O conhecimento das causas de desenvolvimento e do modo de acção dos fungos e uma análise detalhada da podridão/modificação da madeira são essenciais ao desenvolvimento de metodologias mais adequadas para a prevenção, controlo e remediação da degradação biológica na madeira. Este conhecimento permitirá ainda a utilização destes microorganismos (ou das suas enzimas) no contexto da produção de novos materiais e da reciclagem de madeira em fim de vida, conduzindo a vantagens adicionais no âmbito da construção sustentável, já que permite a substituição dos produtos químicos convencionais por outros ambientalmente mais favoráveis, e garante um destino final mais adequado a este tipo de resíduos.

1. INTRODUÇÃO: A MADEIRA COMO MATERIAL DE CONSTRUÇÃO

Face ao crescente aumento da utilização/exploração do meio ambiente pelo Homem, o desenvolvimento sustentável surge como uma das principais metas da actualidade. Interessa minimizar o consumo de recursos, maximizar a sua reutilização, promover a utilização de recursos renováveis e recicláveis, minimizar a produção de resíduos, garantir a preservação do ambiente natural, criar um ambiente construído saudável e confortável, maximizar a durabilidade dos edifícios e planear a sua conservação e manutenção. A indústria da construção desempenha um papel

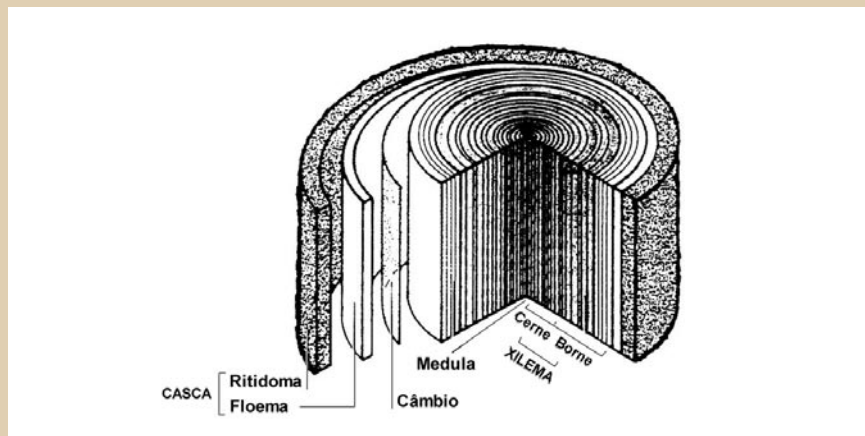


fundamental no cumprimento desse objectivo, interferindo directamente nas suas vertentes económica, social e ambiental. A madeira, pelas suas características, integra-se no conjunto de materiais, denominados eco-eficientes, que contribui para a construção sustentável. De facto, trata-se de um recurso renovável, reutilizável e reciclável, associado a um processo de transformação de baixo consumo energético relativamente a outros materiais, tais como o betão e o aço. Como elemento estrutural, apresenta um comportamento interessante em termos de resistência mecânica e de resistência ao fogo, proporcionando um espaço interior nobre e confortável. Os problemas que surgem nos elementos em madeira estão, entre outros, associados à deterioração biológica que, quando ocorre em larga extensão, afecta as propriedades físicas e mecânicas da madeira, e reduz a sua durabilidade. Assim, a utilização destes elementos exige um estudo cuidadoso das alterações ocorridas, de modo a desenvolver procedimentos capazes de prevenir a deterioração ou de reparar os efeitos por ela causados, contribuindo para o aumento do tempo de serviço do material.

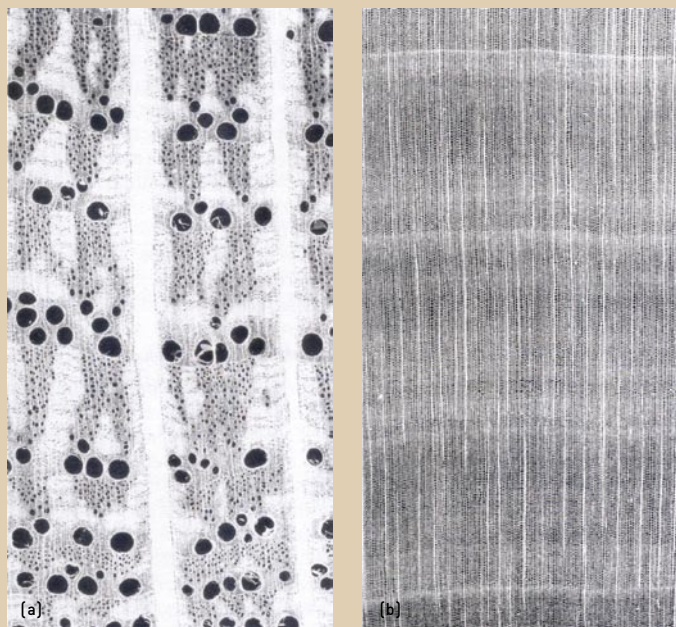
Ainda sob o ponto de vista ambiental, interessa dar aos resíduos de madeira (gerados durante a sua aplicação em obra ou terminado o seu período de utilização) o destino mais adequado, devendo ser privilegiada a sua valorização. Nesta situação, o conhecimento do material e da sua susceptibilidade a agentes externos também é um contributo importante para o desenvolvimento das técnicas utilizadas.

2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA DA MADEIRA

As espécies madeireiras são correntemente denominadas de folhosas e resinosas. As folhosas, de crescimento lento e folha caduca, permitem obter madeiras duras. As resinosas, de crescimento rápido e folha perene, permitem obter madeiras macias. São exemplo de madeiras duras, o carvalho e o castanho, e de



> 1



> 2

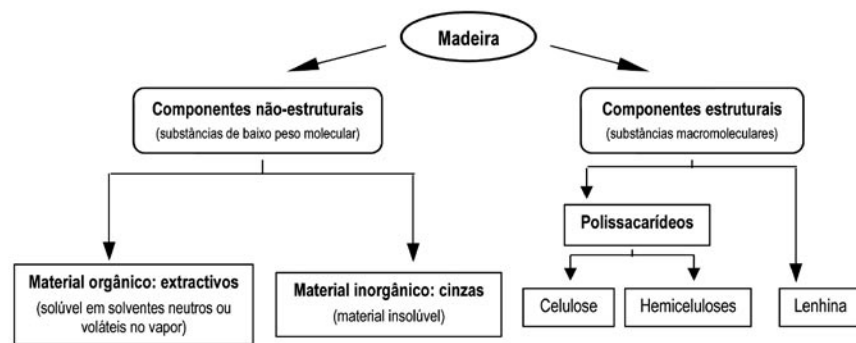
madeiras macias, o pinho e o eucalipto. As características químicas e estruturais da madeira são de grande importância uma vez que determinam as suas propriedades mecânicas, a sua trabalhabilidade, durabilidade e estética. A madeira é um material químico e estruturalmente muito heterogéneo, dependendo de factores como a espécie, as condições ambientais durante o crescimento do indivíduo (por exemplo, as características

do solo e o clima), o estado de maturação e a localização no tronco.

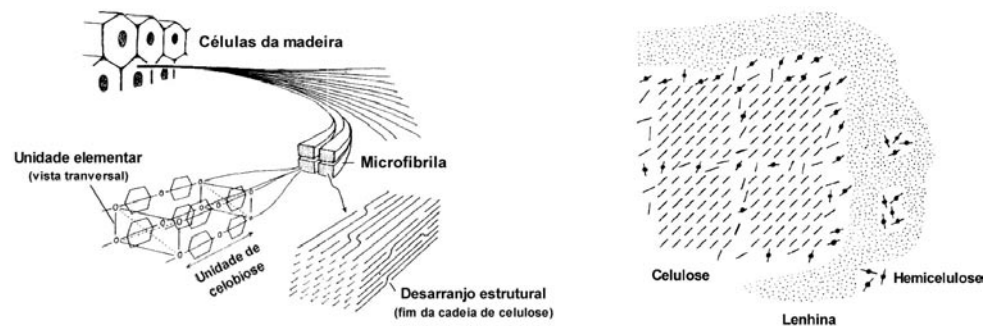
A observação da madeira no tronco das árvores permite desde logo a definição de zonas com diferentes características e funções (Figura 1). A casca é constituída pelo floema (região onde são transportados os nutrientes sintetizados nas folhas) e pelo ritidoma (estrutura de protecção formada por tecidos mortos). O xilema (ou lenho) é formado pelo cerne (zona central,

> Figura 1: Secção transversal do tronco.

> Figura 2: (a) Estrutura celular de uma espécie folhosa (b) e de uma espécie resinosa.



> 3



> 4

> 5

sem seiva, de cor escura) e pelo borne (região exterior, de cor clara, fisiologicamente activa e que contém água e substâncias dissolvidas provenientes do solo). A medula é a parte central do tronco, constituída por tecido formado no primeiro ano de crescimento da planta. No câmbio são produzidas células que, ao longo do tempo, se diferenciam de acordo com as suas funções, passando a integrar o xilema ou o floema.

A caracterização das madeiras faz-se fundamentalmente pela observação do lenho. Nesta região, conta-se com células para transporte de fluidos e nutrientes, de armazenamento de reservas, de actividade metabólica ou de secreção e células de suporte. A presença de cada tipo de células marca a organização da estrutura anatómica de cada espécie e contribui diferentemente para as propriedades de resistência da madeira (Figura 2). São as células de suporte, correntemente designadas por fibras, que conferem resistência e rigidez ao material.

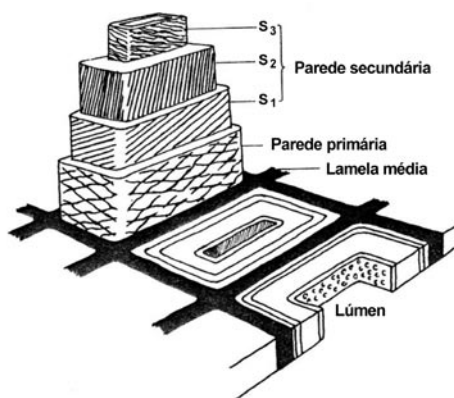
Apesar de distintas, as células lenhosas são formadas por uma estrutura de natureza comum, composta por celulose, hemiceluloses e lenhina. Além destes, a madeira inclui componentes não-estruturais, nomeadamente compostos de baixo peso molecular, como os extractivos (material orgânico) e as cinzas (material inorgânico) (Figura 3). Geralmente, apontam-se valores para a composição relativa destes componentes da ordem de 40 – 55% (celulose), 25 – 40% (hemiceluloses) e 18 – 33% (lenhina). A percentagem de material não-estrutural é, em média, 3 – 4%.

A organização interna da parede celular é complexa uma vez que os componentes químicos presentes na madeira se associam do mais variado modo (qualitativa e quantitativamente), para formar as células vegetais. São vários os modelos propostos para o arranjo dos diferentes componentes. De um modo geral, aceita-se que as moléculas de celulose se agrupam em feixes altamente organizados, constituindo unidades estruturais

> Figura 3: Componentes da madeira.

> Figura 4: Diagrama representativo da constituição das células da madeira.

> Figura 5: Representação esquemática da associação entre a celulose, hemiceluloses e lenhina na parede celular.



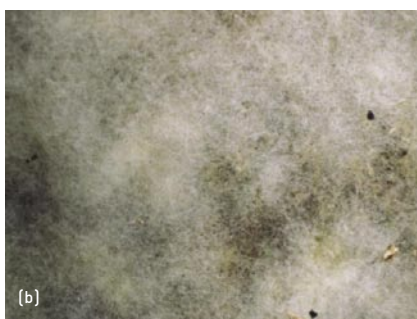
> 6

sucessivamente maiores, que formam o esqueleto da parede celular (Figura 4); o agrupamento em microfibrilas é geralmente utilizado para descrever a organização estrutural da parede celular das fibras. A lenhina e as hemiceluloses existem como material envolvente desse esqueleto (Figura 5).

A parede celular compreende duas regiões, a primária e a secundária (que se divide em 3 sub-camadas: S1, externa; S2, intermédia; S3, interna) (Figura 6). O arranjo estrutural de cada camada é significativamente diferente: na parede primária, as microfibrilas encontram-se bastante afastadas, formando uma rede de malha pouco apertada e organizada. Na parede secundária (camadas S1, S2 e S3), as microfibrilas orientam-se paralelamente ao eixo longitudinal da fibra, num arranjo helicoidal; o ângulo de orientação das microfibrilas relativamente ao eixo longitudinal é maior na camada S2 (10° – 30°), permitindo a formação de uma rede de malha fina e muito resistente. Além disso, o facto de ocupar entre 70 – 80% da



> 7



> 8

parede total, faz com que a camada S2 seja a que mais contribui para as características da fibra. As células de suporte, dispostas maioritariamente na posição axial, são ligadas pela lamela média (região de carácter amorfo, formada por lenhina e pectina). No lúmen (região oca, no interior das fibras), podem acumular-se substâncias, como o amido, gorduras e ceras.

3. MODIFICAÇÃO BIOLÓGICA DA MADEIRA

Sendo um material orgânico heterogéneo, a madeira é muito susceptível a danos causados por um conjunto variado de agentes biológicos, tais como bactérias, fungos, insectos e xilófagos

marinhos (Figura 7).

Os fungos são, provavelmente, uma das formas mais comuns de degradação da madeira. São organismos heterotróficos, ou seja, utilizam compostos orgânicos como fonte de energia. Alimentam-se pela secreção de enzimas extracelulares que digerem o substrato (fonte de alimento) e disponibilizam nutrientes solúveis capazes de serem absorvidos pelas células fún-

> Figura 6: Esquema da organização das células vegetais na madeira.

> Figura 7: (a) Fungo (*Serpula lacrymans*) (b) Insecto (*Phymatodes testaceus*) (c) Xilófago marinho (*Teredo sp.*).

> Figura 8: *Serpula lacrymans* (a) Hifas (X 1000) (b) Micélio (c) Corpo frutífero.



> 9



> 10

gicas. São constituídos por um corpo vegetativo (talo), composto por filamentos (hifas) que formam uma rede microscópica junto ao substrato (micélio), através da qual são absorvidos os nutrientes. Na fase reprodutiva, produzem esporos, que são dispersos através do ar, da água ou dos insectos. Alguns fungos, nomeadamente os pertencentes à classe dos basidiomicetes, formam estruturas reprodutoras visíveis a olho nu, denominadas de corpo frutífero (Figura 8). A parede celular das hifas é constituída fundamentalmente por quitina, o que lhe confere grande resistência; as hifas podem ser modificadas para produzir estruturas altamente especializadas, de modo a maximizar a interacção com o substrato disponível.

Em função dos efeitos exercidos sobre a madeira, os fungos podem ser classificados em fungos de acção cromogénica e em fungos de acção destruidora. O primeiro grupo inclui os bolores e os fungos de azulamento. Uma vez que estes microorganismos se alimentam de reservas de componentes não-estruturais disponíveis nas células da madeira, afectam essencialmente o seu aspecto visual, não tendo impacto significativo sobre as suas propriedades mecânicas (Figura 9).

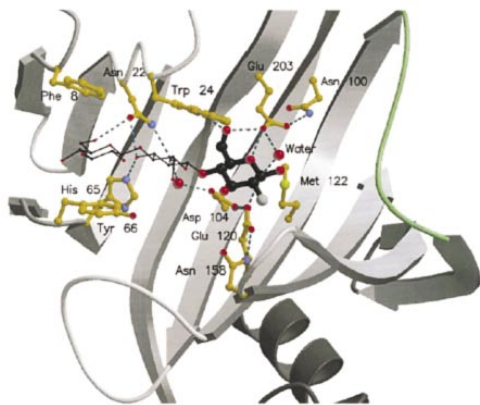
O segundo grupo inclui os fungos da podridão, nomeadamente da podridão castanha, branca e mole, capazes de degradar os constituintes estruturais da madeira, com conseqüente perda de resistência mecânica. As modificações sofridas pela madeira dependem do microorganismo envolvido, podendo ser produzidos diferentes padrões de podridão (Figura 10).

Os fungos da podridão são muitas vezes impedidos de colonizar a madeira por competição com outros microorganismos, tais como os fungos de acção cromogénica. A vantagem destes no processo está relacionada com uma colonização acelerada e com a capacidade de consumirem rapidamente o substrato. Em alguns casos, produzem antibióticos que inibem o desenvolvimento dos outros fungos. Quando as reservas de alimento se esgotam, deixam de crescer e os fungos da podridão podem tomar o seu lugar. Assim, quando detectados, os fungos cromogénicos devem ser encarados como um indício provável do desenvolvimento de fungos da podridão.

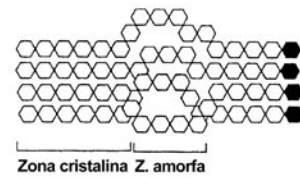
O desenvolvimento dos fungos da podridão depende de vários factores, nomeadamente: (i) da fonte de

> Figura 9: (a) Bolor (*Aspergillus niger*) (b) Fungo do azulamento (*Leptographium sp.*).

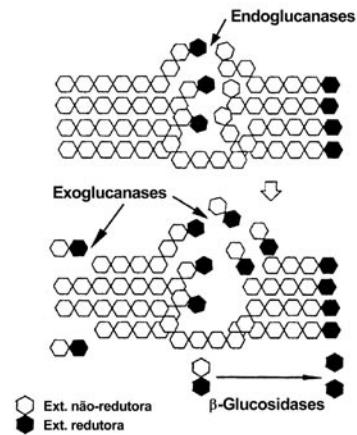
> Figura 10: (a) Podridão castanha (*Coniophora puteana*) (b) Podridão branca (*Phellinus contiguus*).



> 11

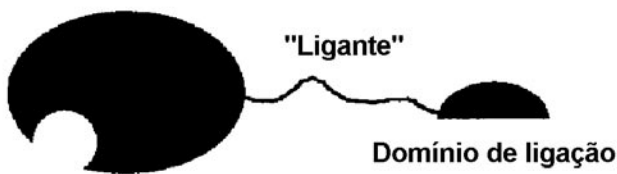


↳ ADSORÇÃO DE CELULASES



> 12

Domínio catalítico



> 13

alimento; (ii) da temperatura; (iii) do oxigénio; e (iv) da humidade e da capacidade de adsorção da madeira.

A fonte de alimento natural a considerar é certamente a madeira, no entanto, dependendo da sua composição química e morfológica, esta pode apresentar diferente susceptibilidade ao ataque dos microorganismos. Geralmente, a presença de concentrações mais elevadas de extractivos (ex. substâncias fenólicas, taninos, resinas, ceras, gorduras) assegura maior durabilidade. Estes componentes podem ser tóxicos para os microorganismos, inibitórios do processo degradativo, exercer um efeito antioxidante e/ou reduzir a permeabilidade da madeira à água, ao ar ou às hifas.

As temperaturas consideradas ideais em termos de conforto são geralmente as mais apropriadas para o crescimento de fungos da podridão. Fora do intervalo óptimo, variável entre 20° e 30° C, há um decréscimo na taxa de crescimento. Para temperaturas inferiores a 0o C e superiores a 45° C o crescimento cessa e os fungos ficam adormecidos. Acima dos 60° C prevê-se a ocorrência de morte.

Apesar da degradação biológica ser um processo oxidativo, a concentração de oxigénio no meio raramente é um factor limitante. De facto, os fungos são bastante tolerantes a concentrações de oxigénio baixas e a sua taxa de crescimento dos fungos só diminui para concentrações inferiores a 1- 2%.

Pelo contrário, a presença de água é essencial ao seu desenvolvimento, constituindo um factor chave para aumentar a durabilidade das madeiras em serviço. O limite mínimo para que ocorra colonização por fungos é o ponto de saturação das fibras (PSF), correspondente a um teor de água próximo de 20%. Nestas condições, os fungos crescem em substratos com conteúdos de água superiores e a colonização é promovida pela proliferação do micélio (ex. *Serpula lacrymans*). Acima de 30% pode ocorrer a colonização por esporulação uma vez que se garante a presença de água em quantidade suficiente para ser absorvida pelos esporos e assegurar a germinação. A gama óptima para o crescimento varia entre 40 – 80% pois a presença de água livre favorece a abertura dos

> Figura 11: Estrutura molecular de uma endoglucanase de *Rhodothermus marinus* Cel12A com uma molécula de celulose ligada ao seu domínio de ligação.

> Figura 12: Mecanismo de degradação enzimática da celulose – sinergia entre endo- e exoglucanases.

> Figura 13: Esquema representativo da estrutura geral das celulases.

capilares e facilita a penetração, a difusão e as reacções dos agentes responsáveis pela degradação na parede celular. A partir dos 80%, os problemas de difusão interna de oxigénio são importantes, tornando-o um factor limitante. Para teores de humidade inferiores (12 - 15%) ou superiores (100 - 250%), os fungos podem deixar de crescer mas não são eliminados, podendo voltar a desenvolver-se desde que as condições ambientais sejam propícias. Na prática, a degradação só se torna significativa sob condições ambientais que garantam o contacto directo da madeira com a água, nomeadamente pelo efeito da precipitação, condensação ou pelo contacto directo com o solo. A partir do momento em que o fungo está instalado, a conversão dos constituintes da madeira a moléculas mais simples, nomeadamente, dióxido de carbono e água, também contribui para o aumento do teor de humidade no material.

4. MECANISMOS DE ACÇÃO DOS FUNGOS DA PODRIDÃO

A modificação da madeira pela acção dos fungos da podridão está associada a mecanismos não enzimáticos e/ou enzimáticos. Os mecanismos não enzimáticos estão relacionados fundamentalmente com reacções químicas de oxidação. Os enzimáticos, com a acção de biocatalisadores de natureza proteica (Figura 11), as enzimas, que promovem as reacções de conversão dos constituintes da madeira noutras substâncias, utilizando um caminho molecular próprio. A heterogeneidade do substrato e a elevada especificidade das enzimas exigem a utilização de sistemas multi-enzimáticos complexos, constituídos por celulases, hemicelulases, lacases, peroxidases, etc. Cada uma destas famílias engloba um conjunto variado de actividades que actuam sinergeticamente de modo a promover a solubilização dos substratos. A Figura 12 dá o exemplo das enzimas hidrolíticas necessárias à modificação da celulose. As endoglucanases, efectivas na degradação de celulose amorfa, atacam aleatoriamente as ligações glicosídicas no interior da cadeia celulósica e aumentam o número de sítios disponíveis para a intervenção das exoglucanases; conduzem a uma despolimerização rápida do substrato. As exoglucanases degradam eficazmente as regiões cristalinas da celulose mediante a clivagem de dímeros de celobiose nas extremidades (reduzora ou não-reduzora) das cadeias celulósicas; o seu modo de acção está associado a uma despolimerização lenta do substrato. As β -glucosidases hidrolisam a celobiose a glucose, minimizando a acção inibitória que a presença de celobiose exerce sobre as actividades endo- e exo-glucanolíticas.

Apesar de todas apresentarem especificidade para hidrolisar as ligações β (1→4)glicosídicas, o modo de acção destas enzimas sobre a celulose é variável, provavelmente devido a diferentes arranjos estruturais. A Figura 13 traduz a organização estrutural (geral) da maioria das celulases. O domínio catalítico, responsável pela actividade hidrolítica, liga-se ao domínio de ligação (CBD), responsável pela ligação da enzima ao substrato, através de um péptido relativamente longo e flexível.

Os fungos da podridão castanha são os que causam maior grau de destruição no material uma vez que, desde o início da colonização, despolimerizam rapidamente os polissacarídeos da madeira, nomeadamente a celulose e a hemicelulose, deixando um resíduo de lenhina, castanho e com aparência oxidada. Em consequência, a madeira sofre uma perda de resistência significativa, antes de ser detectada uma alteração do peso no material e/ou do efeito da degradação ser visualmente evidente. A podridão castanha promove predominantemente a degradação de madeiras macias.

As modificações causadas pelos fungos da podridão castanha são iniciadas por um mecanismo não enzimático, responsável pela erosão da microestrutura da madeira e consequente aumento da porosidade, permitindo a penetração das enzimas que promovem a degradação. Como resultado da despolimerização e da remoção da celulose, a madeira tende a encolher, formando fendas nas direcções longitudinal e perpendicular ao grão, que dão origem ao padrão cúbico característico da podridão castanha (Figura 7 e 10).

O mecanismo não enzimático consiste na invasão das células da madeira pelas hifas, durante a fase inicial de

colonização, que segregam agentes oxidantes capazes de atacar os componentes estruturais da madeira. Este mecanismo ainda não é totalmente conhecido, mas são vários os autores que consideram que a produção de radicais livres hidróxilo via reacção de Fenton e de ácido oxaloacético têm um papel importante na degradação inicial da madeira. No entanto, é o sistema enzimático dos fungos o que contribui de modo mais acentuado para a degradação e para a modificação da madeira. A evolução detectada no padrão de degradação pode ser muito variável uma vez que a actividade do sistema enzimático envolvido depende tanto do tipo de fungo como das características do substrato. Irbe et al. (2006) detectaram um diferente desempenho em duas espécies de fungos da podridão castanha, *Postia placenta* e *Coniophora puteana*, justificado provavelmente pelo facto da primeira espécie produzir apenas endoglucanases e β -glicosidasas e a segunda, o sistema enzimático completo.

Os mecanismos que os fungos da podridão castanha utilizam na acção sobre a madeira garantem-lhes alguma tolerância a alguns agentes de preservação. Hastrup et al. (2005) verificaram que o fungo *Serpula lacrymans* é tolerante a concentrações moderadas de cobre, provavelmente devido à formação de ácido oxaloacético que promove a precipitação do metal.

Os fungos da podridão branca tendem a atacar madeiras duras, degradando celulose, hemicelulose e lenhina. A sua capacidade para remover os polímeros estruturais é muito variável: algumas espécies removem preferencialmente lenhina, outras removem simultaneamente lenhina e (hemi)celulose. Em qualquer dos casos, a degradação promove o branqueamento da madeira, resultando num resíduo (de celulose) branco, que justifica a designação dada (podridão branca). O material degradado adquire uma textura fibrosa devido à remoção da lenhina, não abre fendas e não encolhe. A perda de resistência, relativamente à promovida pelos fungos da podridão castanha, é lenta.

Tal como no caso da podridão castanha, ainda existe um grande desconhecimento relativamente aos mecanismos responsáveis pela modificação das células da madeira. O papel das enzimas no início da degradação é incerto uma vez que, pelo seu peso molecular, não é possível a sua difusão no interior da parede celular. Só depois de um desarranjo acentuado (químico e morfológico) na estrutura é que as enzimas conseguem aceder à parede celular secundária e à lamela média. As alterações, que resultam essencialmente numa difusão mais fácil dos agentes degradativos ao longo da superfície do lúmen e num aumento da porosidade da madeira ao longo do processo, poderão ser causados pela produção de substâncias extracelulares pelos fungos (muito frequentemente, β -1,3-glucanos).

Muitos dos fungos da podridão branca são tolerantes a agentes de preservação orgânicos, provavelmente devido à acção enzimática ou não-enzimática dos sistemas que utilizam para degradar a lenhina.

Os fungos da podridão mole são capazes de degradar lenhinocelulose. O processo é relativamente lento, ocorre da superfície para o interior da madeira e causa o amolecimento do material e a obtenção de um aspecto esponjoso. Uma vez que os danos causados são detectados essencialmente na superfície da madeira, este tipo de podridão prejudica essencialmente os elementos mais finos. Tipicamente, estes fungos atacam madeira que esteja permanentemente exposta à humedificação. Embora nestas condições possam causar grandes danos, nomeadamente uma perda de resistência acentuada, nos casos de menor humedificação, os fungos da podridão mole são rapidamente substituídos por fungos da podridão branca ou castanha. De um modo geral, os fungos da podridão mole são menos sensíveis aos agentes de preservação do que os fungos da podridão branca e castanha.

A perda de actividade em fungos da podridão pode ser justificada pela presença de outros agentes biológicos. Highley (1998) verificou a possibilidade de reduzir a actividade de diferentes espécies de fungos da podridão branca e castanha mediante a inoculação da madeira com o fungo *Trichoderma virens*. A justificação deste facto é ainda incerta: o *T. virens* produz metabolitos tóxicos para os fungos da podridão, mas a sua adição, sem a presença do organismo produtor não é suficiente para evitar a acção dos fungos de acção destruidora.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS: A BIOTECNOLOGIA NA INDÚSTRIA DA MADEIRA

O conhecimento dos sistemas biológicos que actuam sobre a madeira resulta na possibilidade de definir novas estratégias de preservação e controlo da degradação na madeira, e de identificar um potencial de aplicação tecnológica alargado. São exemplos, a utilização de microorganismos antagonistas para protecção da madeira, a aplicação de fungos ou das suas enzimas na modificação das propriedades da madeira, permitindo por exemplo, melhores condições de aplicação de produtos preservadores e a produção de novos materiais, e a valorização dos resíduos de madeira tratada. Indirectamente, orienta a investigação na área da engenharia genética, com o objectivo principal de aumentar a resistência das espécies arbóreas à degradação biológica e, consequentemente, da madeira em serviço.

O interesse nesta área científico-tecnológica deve-se fundamentalmente à crescente preocupação com o impacto ambiental causado pelas técnicas tradicionais de preservação e produção e pela necessidade de definir um destino final mais adequado para os resíduos de madeira (principalmente a tratada). É ainda necessário um grande esforço de investigação para atingir os objectivos propostos: é fundamental conhecer o modo de acção (de uma grande variedade de espécies de fungos),

caracterizar os sistemas de acção química, os sistemas enzimáticos lenhinocelulolíticos e analisar detalhadamente a relação podridão/modificação (química, física, morfológica e mecânica) da madeira.

A primeira aplicação dos fungos de degradação (ou das suas enzimas) na indústria teve lugar no sector papelero; actualmente, são vários os processos que podem decorrer por via biológica nomeadamente, a desfibracção, o branqueamento, a destintagem, o tratamento das águas residuais, etc. Este conhecimento será muito útil aos estudos de aplicação no âmbito da indústria da construção.

REFERÊNCIAS

- [1] CARVALHO A., "Madeiras Portuguesas – Estrutura Anatómica, Propriedades, Utilizações", ed. Instituto Florestal, Lisboa, 1996.
- [2] EATON R. A., HALE M. D. C., "Wood – Decay, Pest and Protection", ed. Chapman & Hall, London, 1993.
- [3] PEREIRA H., "Structural Anatomy and Chemical Composition of Wood", Curso COMETT Ca 8490 – Pulp and Paper Biotechnology, FORBITEC – Associação para a Formação Técnica em Biotecnologia, Portugal, 1995.
- [4] MARK R. E., "Handbook of Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard" ed. Richard E. Mark & Koji Murakami, Marcel Dekker Inc., NY, Vol. 2 (28), p. 445-484, 1984.
- [5] MEIER H., "Chemical and Morphological Aspects of the Fine Structure of Wood", Proc. of Wood Chemistry Symposium, Montreal, Canada, p. 37-52, 1961.
- [6] KERR A. J., GORING D. A. I., "The Ultrastructural Arrangement of the Wood Cell Wall", Cellulose Chemistry and Technology 9 (6), p. 563-573, 1975.
- [7] FENGEL D., WEGENER G., "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions", ed. Walter de Gruyter, Berlin, 1989.
- [8] SALMÉN L., "The Cell Wall as a Composite Structure". In Paper – Structure and Properties", ed. J. Anthony Bristow & Petter Kolseth, International Fiber Science and Technology Series/8, Marcel Dekker Inc., NY., p. 51-73, 1986.
- [9] COLEMAN G. R., "The Concise Guide to the Identification of Insect Attack and Fungal Decay of Timber", Remedial Technical Services, 2004.
- [10] MORRIS P. I., "Understanding Biodeterioration of Wood in Structures", Forintek Canada Corporation, Vancouver BC, 1997.
- [11] HIGHLEY T. L., "Biodeterioration of Wood". In Wood Handbook – Wood as an Engineering Material, ed. USDA Forest Service, 1999.
- [12] HARJU A. M., VENÄLÄINEN M., ANTTONEN S., VIITANEN H., KAINULAINEN P., SARANPÄÄ P., VAPAAVUORI E., "Chemical Factors Affecting the Brown-Rot Decay Resistance of Scots Pine Heartwood", Trees 17, p. 263-268, 2003.
- [13] CARLL C. G., HIGHLEY, T. L., "Decay of Wood and Wood-based Products Above Ground in Buildings", Journal of Testing and Evaluation 27 (2), p. 150-158, 1999.
- [14] VENÄLÄINEN M., HARJU, A. M., KAINULAINEN P., VIITANEN H., NIKULAINEN H., "Variation in the Decay Resistance and its Relationship with other Wood Characteristics in Old Scots Pines", Ann. For. Science 60, p. 407-417, 2003.
- [15] VENÄLÄINEN M., HARJU A. M., SARANPÄÄ P., KAINULAINEN P., TIITTA M., VELLING P., "The Concentration of Phenolics in Brown-rot Decay Resistance and Susceptible Scots Pine Heartwood", Wood Science Technology 38, p. 109-118, 2004.
- [16] OLIVEIRA J. T. S., SOUZA L. C., LUCIA R. M. D., SOUZA JÚNIOR W. P., "Influência dos Extractivos na Resistência ao Apodrecimento de Seis Espécies de Madeira", Revista Árvore 29 (5), p. 819-826, 2005.
- [17] MORRIS P. I., WINANDY J. E., "Limiting Conditions for Decay in Wood Systems", The International Research Group on Wood Protection – 33rd Annual Meeting, Cardiff, South Wales, UK, 12-17 May 2002.
- [18] ESPEJO E., AGOSIN E., "Production and Degradation of Oxalic Acid by Brown Rot Fungi", Applied and Environmental Microbiology 57 (7), p. 1980-1986, 1991.
- [19] JENSEN JR K. A., HOUTMAN C. J., RYAN Z. C., HAMMEL K. E., "Pathways for Extracellular Fenton Chemistry in the Brown Rot Basidiomycete *Gloeophyllum Trabeum*", Applied and Environmental Microbiology 67 (6), p. 2705-2711, 2001.
- [20] MAI C., KÜES U., MILITZ, H., "Biotechnology in the Wood Industry", Applied Microbial Biotechnology 63, p. 477-494, 2004.
- [21] BLANCHETTE R. A., KRUEGER E. W., HAIGHT J. E., AKHTAR M., AKIN D. E., "Cell Wall Alterations in Loblolly Pine Wood Decayed by the White-rot Fungus, *Ceriporiopsis Subvermispora*", Journal of Biotechnology 53, p. 203-213, 1997.

- [22] HENRISSAT B., "Cellulases and their Interaction with Cellulose", *Cellulose*, 1, 1994, p. 169-196.
- [23] BÉGUIN P., AUBERT J. -P., "The Biological Degradation of Cellulose", *FEMS Microbiology Reviews* 13, p. 25-58, 1994.
- [24] TUULA T. T. "Fibre Modification in Nature: Modes of Action of Cellulolytic Enzymes", 7th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, p. A171-A174, 1998.
- [25] CRENNELL S. J., HREGGVIDSSON G. O., KARISSON E. N., "The Structure of *Rhodothermus Marinus* Cel12A, A Highly Thermostable Family 12 Endoglucanase, at 1.8Å Resolution", *Journal of Molecular Biology* 320, p. 883-897, 2002.
- [26] CURLING S. F., CLAUSEN C. A., WINANDY, J. E., "Experimental Method to Quantify Progressive Stages of Decay of Wood by Basidiomycete Fungi", *International Biodeterioration & Biodegradation* 49, p. 13-19, 2002.
- [27] IRBE I., ANDERSONE I., ANDERSONS B., CHIRKOVA J., "Use of ¹³C NMR, Sorption and Chemical Analyses for Characteristics of Brown-rotted Scots Pine", *International Biodeterioration & Biodegradation* 47, p. 37-45, 2001.
- [28] IRBE I., ANDERSONS B., CHIRKOVA J., KALLAVUS U., ANDERSONE I., FAIX O., "On the Changes of Pinewood (*Pinus Sylvestris* L.) Chemical Composition and Ultrastructure During the Attack by Brown-rot Fungi *Postia Placenta* and *Coniophora Puteana*", *International Biodeterioration & Biodegradation* 57, p. 99-106, 2006.
- [29] HASTRUP A. C. S., GREEN III F., CLAUSEN C., JENSEN B., "Serpula Lacrymans, The Dry Rot Fungus and Tolerance Towards Copper-Based Wood Preservatives", The International Research Group on Wood Protection – 36th Annual Meeting, Bangalore, India, 24-28 April 2005.
- [30] BLANCHETTE R. A., ABAD A. R., FARRELL R. L., LEATHE T. D., "Detection of Lignin Peroxidase and Xylanase by Immunocytochemical Labeling in Wood Decayed by Basidiomycetes", *Applied and Environmental Microbiology* 55 (6), p. 1457-1465, 1989.
- [31] HIGHLEY T. L., "Control of Wood Decay by *Trichoderma* (*Gliocladium*) *Virens*. I. Antagonistic Properties", 1998.
- [32] BAJPAL, P., "Application of Enzymes in the Pulp and Paper Industry", *Biotechnology Progress* 15, p. 147-157, 1999.