



Sulfur doses and pH on the dynamics of S in the soil labile reserve

Doses de enxofre e pH na dinâmica do S na reserva lábil do solo

Heloisa Kelly Santos Moreira*¹; Sandra Cátia Pereira Uchôa²; Victor Hugo Alvarez Venegas^{3†}; Carlos Henrique de Lima Matos⁴; Valdinar Ferreira Melo²; José Maria Arcanjo Alves²; Armando José Silva⁵

Abstract: The study of sulfur (S) forms in the soil is relevant, and its availability depends on pH. The aim was to investigate how pH affects the balance between labile and non-labile sulfur reserves. The randomized block design with four replications was used. The treatments were: 1) soil incubated without pH correction; 2) pH corrected to 6.0 before incubation; 3) pH corrected to 6.0 after incubation. An anionic resin membrane was used to determine labile S. The S extracted in 48 hours was readily labile sulfur (RLS), and that extracted after 48 hours was slowly labile and non-labile sulfur (SLS+NLS), obtained from the difference between soil S (after calcination) and RLS. The data was submitted for analysis of variance, and the contrasts were tested (significance at 5%). Hierarchical cluster analysis with complete linkage and Mojena criterion ($k=1.25$) was also used. The pH correction affected the RLS reserve, increasing its concentration compared to the non-corrected treatment and, consequently, affecting the soil balance between RLS and SLS+NLS. The pH affects the dynamics of the RLS and SLS+NLS reserves, favoring the RLS reserve. There was little influence from the time of correction on these dynamics. Variations influenced the grouping of these soils in texture, mineralogical composition, and organic carbon content. The pH correction before incubation increases sulfate release, especially in soils rich in goethite and gibbsite, affecting the S adsorption according to the soil characteristics.

Key words: Soil acidity. S availability. Labile and non-labile sulfur.

Resumo: O estudo das formas de enxofre (S) no solo é relevante e sua disponibilidade depende do pH. Assim, objetivou-se investigar como o pH afeta o equilíbrio entre as reservas de enxofre lábil e não-lábil. Os tratamentos foram dispostos em blocos casualizados com quatro repetições: 1) solo incubado sem correção do pH; 2) pH corrigido para 6,0 antes da incubação; 3) pH corrigido para 6,0 após incubação. Utilizou-se membrana de resina aniônica para determinar o S lábil. O S extraído em 48 h foi o enxofre rapidamente lábil (SRL) e o extraído após 48 h foi o enxofre lentamente lábil e não-lábil (SLL+SNL), obtido pela diferença entre S do solo (após calcinação) e SRL. Os dados foram submetidos a análise de variância e foram testados ($p \leq 0,05$). Utilizou-se, ainda, análise de agrupamento hierárquico com ligação completa e critério de Mojena ($k=1,25$). A correção do pH afetou a reserva do SRL, elevando sua concentração em relação ao tratamento sem correção e, conseqüentemente, afetando o equilíbrio entre o SRL e SLL+SNL do solo. O pH afeta a dinâmica das reservas SRL e SLL+SNL, favorecendo a do SRL. Verificou-se pouca influência da época da correção nessa dinâmica. O agrupamento desses solos foi influenciado pela variação na textura, composição mineralógica e teores de carbono orgânico. A correção do pH antes da incubação aumenta a liberação de sulfato, especialmente em solos ricos em goethita e gibbsita, afetando a adsorção de S conforme as características do solo.

Palavras-chave: Acidez do solo. Disponibilidade de S. Enxofre lábil e não-lábil.

*Corresponding author

† In Memoriam

¹ Mestranda. Programa de Pós-graduação em Agronomia - POSAGRO, Universidade Federal de Roraima. E-mail: hheloisakelli@gmail.com

² Docentes. Programa de Pós-graduação em Agronomia - POSAGRO, Universidade Federal de Roraima. E-mails: sandra.uchoa@ufr.br; valdinar@yahoo.com.br; josemariaarcanjoalves@gamil.com

³ Universidade Federal de Viçosa. E-mail: victorhugo@ufv.br

⁴ Doutorando. Programa de Pós-graduação em Agronomia - POSAGRO, Universidade Federal de Roraima. E-mail: carlos.matos@ifrr.edu.br

⁵ Docente. Graduação em Agronomia - Universidade Federal de Roraima. E-mails: armando.silva@ufr.br

INTRODUCTION

Studying the forms of sulfur (S) in the soil is important for optimizing agricultural yield and guaranteeing plant health, considering that this element synthesizes amino acids, proteins, and enzymes and contributes to defense against pathogens. Its availability in the soil depends on the interaction with other elements and the forms in which it is present, varying between labile and non-labile forms.

The mineralization and immobilization of S are influenced by various factors such as pH, temperature, and microbial biomass. Understanding the dynamics of these forms, including mineralization and immobilization processes, is fundamental for fertility management and agricultural sustainability.

Recent studies have advanced research into the dynamics of S in the soil. Some authors have used biological and genomic approaches to understand the action of S. Other research focuses on different land use and nutrient management practices, evaluating their effects on the forms and bioavailability of S in the soil. However, most studies focus on the isolated effects of S influencing factors or only on fertilizer management, without considering the transformation and availability of its different forms.

The availability of S for plant uptake depends on soil attributes such as pH, organic carbon content, clay content, and the presence of Fe and Al oxides, which regulate S dynamics in the system and the soil native S reserve. Studies on the influence of soil pH and incubation on S dynamics are crucial to understanding its behavior at different levels. Zoa *et al.* (2024) demonstrated that modifying soil pH, especially by its reduction due to organic additives, can significantly improve S adsorption and mineralization capacity.

Several researchers have observed the dependence of sulfate retention on pH. According to Uchôa *et al.* (2013), the increase in incubation time and the addition of sulfur to the soil in the form of calcium sulfate also influence the dynamics between reserves, favoring the movement of S towards the reserve of non-labile forms. In this sense, the knowledge generated in this study may highlight the need to adjust soil pH to maximize the availability and absorption of S, resulting in more efficient and sustainable management of soil nutrients.

INTRODUÇÃO

O estudo das formas de enxofre (S) no solo é importante para otimizar a produtividade agrícola e garantir a sanidade das plantas, já que esse elemento está envolvido na síntese de aminoácidos, proteínas e enzimas, e contribui com a defesa contra patógenos (KOPRIVA *et al.*, 2019). Sua disponibilidade no solo depende da interação com outros elementos e das formas em que está presente, variando entre formas lábeis e não-lábeis (UCHÔA *et al.*, 2003).

A mineralização e imobilização do S são influenciadas por diversos fatores como pH, temperatura e biomassa microbiana (HEINZE *et al.*, 2021; ZHOU *et al.*, 2024). Compreender a dinâmica dessas formas, incluindo processos de mineralização e imobilização, é fundamental para o manejo da fertilidade e a sustentabilidade agrícola (HEINZE *et al.*, 2021).

A pesquisa sobre a dinâmica do S no solo tem avançado por meio de estudos recentes. Alguns autores têm utilizado abordagens biológicas e genômicas para entender melhor a atuação do S (KOPRIVA *et al.*, 2019). Outras pesquisas focam nas diferentes práticas de uso da terra e gestão de nutriente, avaliando seus efeitos sobre as formas do S e sua biodisponibilidade (PADHAN *et al.*, 2023). Entretanto, a maioria dos estudos se concentra nos efeitos isolados dos fatores de influência do S ou apenas no manejo de fertilizantes, sem considerar a transformação e disponibilidade das suas diferentes formas (ZENDA *et al.*, 2021).

A disponibilidade de S para absorção pelas plantas depende dos atributos do solo como pH, teor de carbono orgânico, teor de argila e presença dos óxidos de Fe e Al, os quais regulam a dinâmica do S no sistema, além da reserva nativa de S do solo (XIAO *et al.*, 2015). Estudos sobre a influência do pH e incubação do solo sobre a dinâmica do S são cruciais para entender o seu comportamento em diferentes níveis. Zhou *et al.* (2024) demonstraram que a modificação do pH do solo, especialmente a redução promovida por aditivos orgânicos, pode melhorar significativamente a capacidade de adsorção e mineralização do S.

A dependência da retenção de sulfato ao pH foi observada por diversos pesquisadores (COURCHESNE; HENDERSHOT, 1989; KOPRIVA *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2024). Segundo Uchôa *et al.* (2013), o aumento do tempo de incubação e a adição de enxofre ao solo, na forma de sulfato de cálcio também influenciam na dinâmica entre as reservas, favorecendo o movimento do S em direção à reserva de formas não-lábeis. Nesse sentido, o conhecimento gerado no presente estudo pode evidenciar a necessidade de ajustar o pH do solo para maximizar a disponibilidade e a absorção de S, resultando em uma gestão mais eficiente e sustentável dos nutrientes do solo.

The premise of this study is that increasing pH favors the dynamics of S towards the labile reserve, converting non-labile forms and increasing availability to plants. The aim was, therefore, to investigate the effect of increasing the pH, before and after incubating the soil with calcium sulfate, on the balance between labile and non-labile sulfur reserves.

MATERIAL AND METHODS

The experiment was set up under greenhouse conditions, using ten soils classified according to the Brazilian Soil Classification System. Samples of soils from the surface layer (0-20 cm deep) were collected in regions of the states of Minas Gerais and Espírito Santo. They were dried and passed through 2 mm mesh sieves. These samples were characterized in terms of their chemical, physical, physicochemical, and mineralogical attributes, according to Embrapa (2017). The experiment was conducted in a randomized block design with four replications. The treatments were arranged in a 10x3 factorial scheme by combining ten types of soil and three pH conditions: 1) soil incubated without pH correction, 2) soil with pH corrected to 6.0 before incubation, and 3) soil with pH corrected to 6.0 after incubation.

Samples of the ten soils, with a volume of 500 cm³, were incubated in plastic bags with a dose of 80 mg dm⁻³ of calcium sulfate for 60 days. The amounts of CaCO₃ applied in the treatments with pH correction to 6.0 were defined by incubating the soils with increasing doses of this corrective.

During the CaSO₄ incubation phase, the humidity of the samples was maintained at close to 60% of field capacity by weighing them weekly. After this phase, the samples were dried in the open air for seven days and passed through a 2 mm mesh sieve.

A premissa desse estudo é que o aumento do pH favorece a dinâmica do S em direção à reserva lábil, convertendo formas não-lábeis e aumentando a disponibilidade para as plantas. Assim, objetivou-se investigar o efeito do aumento do pH, antes e após a incubação do solo com sulfato de cálcio, no equilíbrio entre as reservas de enxofre lábil e não-lábil.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi montado em condições de casa de vegetação, empregando-se dez solos classificados de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2018): Neossolo Quartzarênico (AQ-CV); Latossolo Vermelho-Amarelo (LV-TM; LV-U1; LV-U2; LV-PR e LV-PA) Latossolo Vermelho (LE-CV; LE-TM; LE-SL) e Latossolo Amarelo (LA-AR). As amostras dos solos da camada superficial de 0-20 cm de profundidade foram coletadas em regiões dos estados de Minas Gerais e Espírito Santo, sendo posteriormente secas e passadas em peneiras de 2 mm de malha. Essas amostras foram caracterizadas quanto aos atributos químicos, físicos, físico-químicos e mineralógicos de acordo com Embrapa (2017). O experimento foi conduzido no delineamento em blocos casualizados, com quatro repetições, em esquema fatorial. Os tratamentos foram obtidos pela combinação dos fatores (10 x 3), sendo dez tipos de solos e três condições de pH: 1) solo incubado sem correção do pH; 2) solo com pH corrigido para 6,0 antes da incubação; 3) solo com pH corrigido para 6,0 após incubação.

As amostras dos dez solos, com volume de 500 cm³, foram incubadas em sacos plásticos, com uma dose 80 mg dm⁻³ de sulfato de cálcio por 60 dias. As quantidades de CaCO₃ aplicadas nos tratamentos com correção de pH para 6,0 foram definidas pelo método de incubação dos solos com doses crescentes desse corretivo.

A umidade das amostras, na fase de incubação com CaSO₄, foi mantida próxima à 60% da capacidade de campo, por meio de pesagens semanais. Após essa fase, procedeu-se à secagem das amostras ao ar livre por sete dias e, posteriormente, à passagem dessas amostras em peneira com malha de 2 mm.

The readily labile sulfur (RLS) and slowly labile sulfur plus non-labile sulfur (SLS+NLS) were assessed to determine the effect of pH on the balance between S reserves. RLS and SLS+NLS were defined using the methods recommended by UCHÔA *et al.* (2003), in which a stirring time of 48 h and using an anion exchange membrane for RLS extraction were defined. Slowly labile S plus non-labile S (SLS+NLS) were obtained from the difference between soil S (S-so), established by calcination (BARDSLEY; LANCASTER, 1960), and readily labile S (RLS). An anion-exchange resin membrane type AR 103 QDP (Ionics, Watertown, MA) was used in the form of a 0.57 mm thick sheet made from a reinforced vinyl copolymer mesh and soaked in quaternary ammonium for the determination of labile S (IONICS, 1987). The membrane preparation, preconditioning, and recovery procedures followed those recommended by UCHÔA *et al.* (2003).

Within each treatment, the RLS and SLS+NLS contents were assessed. The data collected was submitted to analysis of variance (ANOVA) to identify significant differences between the treatments. Specific contrasts were made to compare the conditions without pH correction and with pH correction before and after incubation at the 5% probability level. Hierarchical cluster analysis was employed using the complete linkage method and Mojena fusion criterion with $k=1.25$ (HAIR *et al.*, 2009).

RESULTS AND DISCUSSION

Soil characterization

The chemical, physical, physicochemical, and mineralogical characterization of the soils in the 0-20 cm layer and the methods used can be found in Tables 1 and 2. Generally, the soil samples used in the study are acidic and have high potential acidity, with a pH of less than 5.34 (Table 1). The sum of bases is low, and the soils are very dystrophic ($V\% < 10.50\%$) and have high aluminum saturation. There is a wider range for organic carbon (OC), with values between 0.51 and 3.67 dag kg^{-1} , which, together with textural variation, impacts the CEC and Maximum Sulfur Adsorption Capacity (MSAC) of the soils in the study. The biggest differences between the soils are in the texture and mineralogical composition of the clay. In the study, there are soils with low clay content (RQoCV = 12%) and high clay content (LE-SL = 72%), with the textural group varying from sandy to very clayey (Table 1).

Para determinar o efeito do pH no equilíbrio entre as reservas de S, foram avaliados o S rapidamente lábil (SRL) e o enxofre lentamente lábil mais o enxofre não-lábil (SLL+SNL). O SRL e SLL+SNL foram definidos por meio de métodos preconizados por UCHÔA *et al.* (2003), em que se definiu tempo de agitação de 48 h e emprego de membrana de troca aniônica na extração do SRL. O S lentamente lábil mais o não-lábil (SLL+SNL) foram obtidos pela diferença entre o S do solo (S-so), estabelecido por calcinação (BARDSLEY; LANCASTER, 1960), e o S rapidamente lábil (SRL). Na determinação do S lábil, utilizou-se membrana de resina de troca aniônica do tipo AR 103-QDP (Ionics, Watertown, MA) na forma de lâmina com 0,57 mm de espessura, fabricada com malha reforçada de copolímeros de vinil e embebida em amônio quaternário (IONICS, 1987). Os procedimentos de preparo, pré-condicionamento e recuperação da membrana seguiram os recomendados por UCHÔA *et al.* (2003).

Dentro de cada tratamento, foram avaliados os teores de SRL e SLL+SNL. Os dados coletados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) para identificar diferenças significativas entre os tratamentos. Foram realizados contrastes específicos para comparar as condições sem correção de pH, com correção antes da incubação e com correção após a incubação ao nível de 5% de probabilidade. Foi empregada a análise de agrupamento hierárquico utilizando o método de ligação completa (complete linkage) e o critério de fusão de Mojena com $k=1,25$ (HAIR *et al.*, 2009).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos solos

A caracterização química, física, físico-química e mineralógica dos solos na camada de 0 a 20 cm, bem como os métodos empregados, encontram-se nas Tabelas 1 e 2. De maneira geral, as amostras dos solos utilizados no estudo são ácidos e com elevada acidez potencial, possuindo pH inferior a 5,34 (Tabela 1). A SB é baixa, sendo solos muito distróficos ($V\% < 10,50\%$) e com elevada saturação por alumínio. Observa-se um maior intervalo para CO, com valores entre 0,51 e 3,67 dag kg^{-1} , que, conjuntamente a variação textural, impacta a CTC e CMAS dos solos do estudo. As maiores diferenças entre os solos estão na textura e na composição mineralógica da argila. No estudo, há solos com baixo teor de argila (AQ-CV = 12%) e elevado teor de argila (LE-SL = 72%), variando o grupo textural de arenoso a muito argiloso (Tabela 1).

Table 1 - Chemical, physical, and physicochemical attributes of the soils studied

Tabela 1 - Atributos químicos, físicos e físico-químicos dos solos estudados

Attributes	Soil									
	AQ-CV ^{1/}	LV-TM ^{2/}	LE-CV ^{3/}	LA-AR ^{4/}	LE-TM ^{5/}	LV-U1 ^{6/}	LV-U2 ^{7/}	LE-SL ^{8/}	LV-PR ^{9/}	LV-PA ^{10/}
pH (1:2,5)	5.05	4.64	4.97	4.40	4.99	5.00	5.34	4.38	4.70	4.64
P (mg dm ⁻³) ^{11/}	2.90	0.70	1.30	0.30	0.20	0.20	0.20	1.30	0.50	0.20
S-Solo (mg dm ⁻³) ^{12/}	24.90	28.73	50.73	72.15	19.13	96.75	72.53	113.70	72.98	98.40
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{13/}	1.13	0.75	1.41	1.50	0.75	1.08	0.90	1.74	0.89	0.52
H+Al (cmol _c dm ⁻³) ^{14/}	4.64	3.17	5.22	3.64	2.48	8.28	7.89	12.84	7.89	8.66
SB (cmol _c dm ⁻³)	0.48	0.09	0.78	0.32	0.06	0.14	0.25	1.17	0.24	0.54
CTC efetiva (cmol _c dm ⁻³)	1.61	0.84	2.19	1.82	0.08	1.22	1.15	2.91	1.13	1.06
CTC pH 7 (cmol _c dm ⁻³)	6.25	4.01	7.41	5.46	3.29	9.50	9.04	15.75	9.02	9.72
V (%)	7.68	2.24	10.50	5.86	1.82	1.47	2.77	7.44	2.66	5.56
CO (dag/kg) ^{15/}	0.51	0.91	0.82	0.43	0.52	2.13	2.28	3.67	2.11	2.85
CMAS (mg/cm ³ S) ^{16/}	0.01	0.01	0.06	0.06	0.07	0.19	0.19	0.20	0.22	0.28
CMAS (mg/cm ³ S) ^{17/}	-	0.01	0.01	0.11	0.02	0.20	0.16	0.08	0.20	0.35
Areia (%) ^{18/}	87.00	86.00	75.00	63.00	81.00	21.00	17.00	15.00	11.00	22.00
Silte (%) ^{18/}	1.00	2.00	2.00	2.00	3.00	19.00	16.00	13.00	21.00	24.00
Argila (%) ^{18/}	12.00	12.00	23.00	35.00	16.00	60.00	67.00	72.00	68.00	54.00

^{1/}Neossolo Quartzarênico - Campina Verde; ^{2/}Latossolo Vermelho-Amarelo - Três Marias; ^{3/}Latossolo Vermelho - Campina Verde; ^{4/}Latossolo Amarelo - Aracruz; ^{5/}Latossolo Vermelho-Escuro - Três Marias; ^{6/}Latossolo Vermelho-Amarelo - Uberaba (Sample 1); ^{7/} Latossolo Vermelho-Amarelo - Uberaba (Sample 2); ^{8/}Latossolo Vermelho-Amarelo - Sete Lagoas; ^{9/}Latossolo Vermelho - Paracatu; ^{10/}Latossolo Vermelho-Amarelo - Patrocínio; ^{11/}Extrator Mehlich -1 (DEFELIPO; RIBEIRO, 1981); ^{12/}Soil S obtained by calcination (BARDSLEY; LANCASTER, 1960); ^{13/}Extractor KCl 1 mol L⁻¹ (DEFELIPO; RIBEIRO, 1981); ^{14/}Extractor Ca(OAc)2 0,5 mol L⁻¹, pH 7,0 (DEFELIPO; RIBEIRO, 1981); ^{15/}Walkley-Black Method (DEFELIPO; RIBEIRO, 1981); ^{16/}Maximum Sulfate Adsorption Capacity (ALVAREZ *et al.*, 2001); ^{17/}Maximum Sulfate Adsorption Capacity in Soils After Treatment with 30-volume H₂O₂ (ALVAREZ *et al.*, 2001); ^{18/}Pipette Method (MOURA FILHO, 1964).

Table 2 - Mineralogical composition (MINcom) of the clay fraction (kaolinite (Ct), gibbsite (Gb) and goethite (Gt)), calculated from the oxide levels obtained by sulfuric attack (ATTsulf), Ki and Kr values and oxide ratios (MOLrel) in the samples studied soils

Tabela 2 - Composição mineralógica da fração argila (caulinita (Ct), gibbsita (Gb) e goethita (Gt)), calculada a partir dos teores de óxidos obtidos pelo ataque sulfúrico, valores de Ki e de Kr e relação molecular dos óxidos nas amostras dos solos estudados

Solo	ATTsulf ^{11/}					MINcom ^{12/}			Ki	Kr	MOLrel	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	Ct	Gb	Gt			Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃
AQ-CV ^{1/}	4.62	3.57	2.69	0.54	0.02	8.6	-	3.7	2.2	1.48	2.08	4.56
LV-TM ^{2/}	3.84	8.16	2.5	0.99	0.01	9.8	1.6	2.8	1.52	1.18	3.47	5.29
LE-CV ^{3/}	7.72	6.63	6.89	2.3	0.06	16.5	-	6.7	1.97	1.18	1.51	2.9
LA-AR ^{4/}	13.86	12.23	2.99	1.93	0.01	29.8	1.4	2.2	1.83	1.6	6.94	12.69
LE-TM ^{5/}	4.58	5.1	2.3	0.88	0.01	8.3	7.3	2.9	0.8	0.67	5.11	4.08
LV-U1 ^{6/}	8.82	36.32	5.89	2.25	0.07	35.4	35.4	9.6	0.85	0.73	5.83	4.98
LV-U2 ^{7/}	16.48	32.75	8.78	1.88	0.08	19	19	5.5	0.41	0.37	9.66	3.98
LE-SL ^{8/}	24.76	27.78	11.68	1.03	0.21	14.3	10.1	14.3	1.51	1.19	3.72	5.63
LV-PR ^{9/}	23.58	36.07	8.18	1.23	0.06	50.7	24.3	9.7	1.11	0.97	6.9	7.66
LV-PA ^{10/}	6.02	28.93	13.67	0.78	0.09	14.4	30.4	17.7	0.44	0.33	2.85	1.26

^{1/}Neossolo Quartzarênico - Campina Verde; ^{2/}Latossolo Vermelho-Amarelo - Três Marias; ^{3/}Latossolo Vermelho - Campina Verde; ^{4/}Latossolo Amarelo - Aracruz; ^{5/}Latossolo Vermelho-Escuro - Três Marias; ^{6/}Latossolo Vermelho-Amarelo - Uberaba (Sample 1); ^{7/}Latossolo Vermelho-Amarelo - Uberaba (Sample 2); ^{8/}Latossolo Vermelho-Amarelo - Sete Lagoas; ^{9/}Latossolo Vermelho - Paracatu; ^{10/}Latossolo Vermelho-Amarelo - Patrocínio; ^{11/}Sulfuric attack (EMBRAPA, 1997); ^{12/}Mineralogic composition - Allocation method (RESENDE *et al.*, 1987).

The mineralogical composition of the clay fraction of the soils studied shows ranging contents of SiO₂, Al₂O₃, and Fe₂O₃, indicating different degrees of weathering and specific characteristics (Table 2). The molecular ratios Ki (SiO₂/Al₂O₃) and Kr (Al₂O₃/Fe₂O₃) provide information on the degree of weathering and soil mineralogy. The SiO₂ content ranges from 3.84 dag kg⁻¹ in LV-TM to 24.76 dag kg⁻¹ in LV-SL, while the Al₂O₃ content ranges from 3.57 dag kg⁻¹ in RQoCV to 36.32 dag kg⁻¹ in LV-U1. Soils like LV-U1, with high Al₂O₃ contents, are highly weathered and rich in secondary minerals like gibbsite, while soils like LE-SL, with high SiO₂ contents, may contain more primary minerals. Higher Kr values, such as 1.60 in LA-AR, indicate a higher proportion of aluminum concerning iron.

Sulfur and pH - Contrast Analysis

Table 3 shows the RLS and SLS+NLS levels as a function of pH correction. Table 4 shows the analysis of variance comparing the RLS levels in the different soil types subjected to the treatments.

A composição mineralógica da fração argila dos solos estudados apresenta teores variados de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, indicando diferentes graus de intemperismos e características específicas (Tabela 2). As relações moleculares Ki (SiO₂/Al₂O₃) e Kr (Al₂O₃/Fe₂O₃) fornecem informações sobre o grau de intemperismo e mineralogia do solo. Os teores de SiO₂ vão de 3,84 dag kg⁻¹ em LV-TM a 24,76 dag kg⁻¹ em LE-SL, enquanto os teores de Al₂O₃ vão de 3,57 dag kg⁻¹ em AQ-CV a 36,32 dag kg⁻¹ em LV-U1. Assim solos como o LV-U1, com altos teores de Al₂O₃, são altamente intemperizados e ricos em minerais secundários como gibbsita, enquanto solos como LE-SL, com altos teores de SiO₂, podem conter mais minerais primários. Valores mais altos de Kr, como 1,60 em LA-AR, indicam uma maior proporção de alumínio em relação ao ferro.

Enxofre e pH – Análise de contraste

Na Tabela 3, são apresentados os teores de SRL e SLL+SNL em função da correção do pH. Por sua vez, a Tabela 4 apresenta a análise de variância comparando os teores de SRL nos diferentes tipos de solos submetidos aos tratamentos.

Table 3 - RLS and SLS+NLS contents according to the pH correction (without and with pH correction, before and after incubation with 80 mg dm⁻³ of S) in the soils studied

Tabela 3 - Teores de SRL e SLL+SLL em função da correção do pH (sem e com correção do pH, antes e após a incubação com 80 mg dm⁻³ de S) nos solos estudados

pH correction	Soil									
	AQ-CV ^{1/}	LV-TM ^{2/}	LE-CV ^{3/}	LA-AR ^{4/}	LE-TM ^{5/}	LV-U1 ^{6/}	LV-U2 ^{7/}	LE-SL ^{8/}	LV-PR ^{9/}	LV-PA ^{10/}
	RLS (mg dm ⁻³)									
Without	71.96	67.31	76.2	121.08	75.78	60.46	83.09	88.88	74.02	62.16
Before	82.00	79.22	83.82	144.43	87.68	80.31	105.25	113.35	99.08	82.66
After	84.55	70.49	84.28	146.02	92.18	79.10	102.11	123.79	103.19	80.14
	SLS+NLS (mg dm ⁻³)									
Without	32.94	41.42	54.53	31.07	23.35	116.29	69.44	104.82	78.96	116.24
Before	20.35	29.51	46.91	7.72	11.45	96.44	47.28	80.35	53.9	95.74
After	22.9	38.24	46.45	6.13	6.95	97.65	50.42	69.81	49.07	98.26

^{1/}Neossolo Quartzarênico - Campina Verde; ^{2/}Latossolo Vermelho-Amarelo - Três Marias; ^{3/}Latossolo Vermelho - Campina Verde; ^{4/}Latossolo Amarelo - Aracruz; ^{5/}Latossolo Vermelho-Escuro - Três Marias; ^{6/}Latossolo Vermelho-Amarelo - Uberaba (Amostra 1); ^{7/}Latossolo Vermelho-Amarelo - Uberaba (Amostra 2); ^{8/}Latossolo Vermelho-Amarelo - Sete Lagoas; ^{9/}Latossolo Vermelho - Paracatu; ^{10/}Latossolo Vermelho-Amarelo - Patrocínio.

Table 4 - Analysis of variance of RLS contents extracted with anion exchange membrane (mg dm⁻³) according to the pH correction (without and with pH correction, before and after incubation with 80 mg dm⁻³ of S) in the soils studied

Tabela 4 - Análise de variância dos teores de SRL extraídos com membrana de troca aniônica (mg dm⁻³), em função da correção do pH (sem e com correção do pH, antes e após a incubação com 80 mg dm⁻³ de S) nos solos estudados

Source of variations	GL	Mean Square	Source of variations	GL	Mean Square
Block	3	26.57	Without and with correction d / LV-U1	1	741.25**
Soil	9	3.647.99***	Correction before vs correction after d / LV-U1	1	2.19
Without and with correction d / AQ-CV	1	255.98**	Without and with correction d / LV-U2	1	847.62**
Without and with correction após d / AQ-CV	1	9.73	Correction before vs correction after d / LV-U2	1	14.85
Without and with correction d / LV-TM	1	113.70*	Without and with correction d / LE-SL	1	1763.39**
Correction before vs correction after d / LV-TM	1	114.41*	Correction before vs correction after d / LE-SL	1	163.70*
Without and with correction d / LE-CV	1	124.25*	Without and with correction d / LV-PR	1	1470.80**
Correction before vs correction after d / LE-CV	1	0.41	Correction before vs correction after d / LV-PR	1	25.34
Without and with correction d / LA-AR	1	1146.41**	Without and with correction d / LV-PA	1	740.00**
Correction before vs correction after d / LA-AR	1	3.76	Correction before vs correction after d / LV-PA	1	9.55
Without and with correction d / LE-TM	1	412.04**	Residue	58	22.2
Correction before vs correction after d / LE-TM	1	30.38	Coefficient of variation	-	5.23%

*, ** e *** = significativo a 5, 1 e 0,1% de probabilidade, respectivamente.

*, ** e *** = significant at 5, 1 and 0.1% probability, respectively.

The effect of the pH correction before and after incubation with 80 mg dm⁻³ of S was only observed in the LV-TM and LV-SL soils; in the other soils, there were no significant differences between pH correction before and after incubation (Table 4). In general, the addition of sulfur initially mobilized part of the RLS into the SLS+NLS in the treatment without pH correction. For all the soils, pH correction reversed the direction of movement from SLS+NLS to RLS (Table 3).

The origin of the amphoteric nature of the materials lies in the presence of chemical bonds on the surface, where metal atoms at the solid liquid interface coordinate with water molecules, losing or gaining protons depending on the pH of the solution. As the pH increases, OH⁻ ions progressively displace the adsorbed sulfate from the coordination sites, increasing its concentration in the soil solution.

Several researchers have observed the dependence of sulfate retention on pH. The increase in sulfate adsorption at low pH values is related to the amorphous and crystalline Fe and Al protonation. As the pH of oxidic soils is normally below the zero charge point, goethite has a predominance of positive charges (anion exchange capacity AEC), which facilitates the complexation of the outer sphere of phosphates and sulfates, passing these ions on to less labile or non-labile forms. Padhan *et al.* (2023) justify using alkaline S extractants such as NaHCO₃ 0.5 mol L⁻¹ (pH 8.5) as it favors the solubilization of labile S bound to organic matter.

The LV-U1 and LV-PA soils had the greatest mobilization of sulfate from the RLS reserve to the SLS+NLS reserve due to the addition of 80 mg dm⁻³ of S in the treatment without pH correction (Tables 3 and 4). These results can be explained by the high levels of goethite and gibbsite present in these soils, similar to what was observed by Liu *et al.* (2023), who detailed the importance of pH in the efficiency of sulfate adsorption by aluminum oxides.

O efeito da correção do pH antes e após a incubação com 80 mg dm⁻³ de S foi observado apenas nos solos LV-TM e LE-SL, nos demais solos não houve diferenças significativas entre corrigir antes ou após a incubação (Tabela 4). De modo geral, a adição de enxofre proporcionou, a princípio, a mobilização de uma parte do SRL para o SLL+SNL no tratamento sem correção do pH. Para todos os solos, a correção do pH inverteu o sentido do movimento, que passou do SLL+SNL para o SRL (Tabela 3).

A origem do caráter anfótero dos materiais está na presença de ligações químicas na superfície, onde os átomos metálicos na interface sólido-líquido coordenam com moléculas de água, perdendo ou ganhando prótons conforme o pH da solução. Com o aumento do pH, íons OH⁻ deslocam progressivamente o sulfato adsorvido dos sítios de coordenação, aumentando a sua concentração na solução do solo (THOMPSON; GOYNE, 2012).

A dependência da retenção de sulfato ao pH foi observada por diversos pesquisadores (COURCHESNE; HENDERSHOT, 1989; KOPRIVA *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2024). O aumento da adsorção do sulfato em baixos valores de pH está relacionado com a protonação de Fe e Al amorfos e cristalinos. Como o pH dos solos oxidicos, normalmente, está abaixo do ponto de carga zero, a goethita tem predominância de cargas positivas (capacidade de troca aniônica - CTA), o que facilita a complexação da esfera externa de fosfatos e sulfatos (GÉRARD, 2016; ZHAO *et al.*, 2017; ESSINGTON; STEWART, 2018; STOLZE *et al.*, 2019), passando esses íons para formas menos lábil ou não-lábil. Padhan *et al.* (2023) justificam o uso de extratores de S alcalino como o NaHCO₃ 0,5 mol L⁻¹ (pH 8,5) pois favorece a solubilização do S lábil ligado a matéria orgânica.

Os solos LV-U1 e LV-PA foram os que tiveram a maior mobilização de sulfato da reserva do SRL para a reserva do SLL+SNL, pela adição de 80 mg dm⁻³ de S no tratamento sem correção do pH (Tabelas 3 e 4). Esses resultados podem ser explicados pelos elevados teores de goethita e gibbsite presentes nestes solos, similarmente ao que foi observado por Liu *et al.* (2023), que detalharam a importância do pH na eficiência de adsorção de sulfato por óxidos de alumínio.

The pH correction in LV-U1 and LV-PA favored the recovery of the added sulfur (Table 4). However, the reversibility of SLS+NLS for RLS was lower than that observed for the other soils with high MSAC values, indicating that, even under high pH conditions, there were not enough anions to compete with sulfate for adsorption sites or even that SLS+NLS was specifically adsorbed to the exchange sites of goethite and RLS, that SLS+NLS was specifically adsorbed to the exchange sites of goethite and gibbsite, and the presence of anions that also had specific bonds, such as phosphate, was necessary to force sulfate out of these adsorption sites.

In the LV-TM soil, it was observed that even when the pH was corrected, part of the added sulfur was not recovered, especially when it was corrected after incubation with sulfur (Table 3). In this soil, there was a significant effect of the time of pH correction concerning the incubation period, with pH correction before the incubation period determining a greater sulfate release than pH correction after the incubation period.

It was expected, however, that the release of sulfate would not vary according to the time of correction but that there would be a higher concentration of sulfate in the pH correction treatment after incubation, as occurred in the LV-SL soil, since, over the incubation period, the released sulfate could once again compete for adsorption sites. The pH correction after incubation may have altered the soil adsorption capacity, releasing previously adsorbed sulfate since increasing the pH can reduce the adsorption of sulfate, increasing its availability in the soil. This dynamic varies according to the specific characteristics of each soil.

The LA-AR, LV-U2, and LV-SL soils showed complete recovery of the sulfur added to the soil and part of the native sulfur in the treatment without pH correction. Among these soils, LA-AR had the highest RLS content and the greatest reversibility of SLS+NLS to RLS, although there was no effect of the time of pH correction on the balance between RLS and SLS+NLS (Tables 3 and 4). The probable reason for this high reversibility is that most of the adsorption sites in this soil are due to kaolinite, which, as well as having a low adsorption capacity, has a lower specific surface area. Raising the pH further reduced the number of adsorption sites for sulfate, which passed into the soil solution, making it more susceptible to loss through leaching or more available to plants.

A correção do pH em LV-U1 e LV-PA favoreceu a recuperação do enxofre adicionado (Tabela 4). Entretanto, a reversibilidade do SLL+SNL para o SRL foi menor que a observada para os outros solos com valores elevados de CMAS, indicando que, mesmo sob condição de pH elevado, não houve ânions suficientes para competir com o sulfato pelos sítios de adsorção, ou, ainda, que o SLL+SNL encontrava-se especificamente adsorvido aos sítios de troca da goethita e da gibbsite, sendo necessária a presença de ânions que também apresentassem ligações específicas, como o fosfato, para forçar a saída do sulfato desses sítios de adsorção.

No solo LV-TM observou-se que, mesmo fazendo a correção do pH, parte do enxofre adicionado não foi recuperada, principalmente quando a correção do pH foi feita após a incubação com enxofre (Tabela 3). Neste solo ocorreu efeito significativo da época de correção do pH em relação ao período de incubação, com a correção do pH antes do período de incubação determinando maior liberação do sulfato do que a correção do pH após o período de incubação.

Esperava-se, no entanto, que a liberação do sulfato não variasse em função da época de correção, mas que houvesse maior concentração de sulfato no tratamento correção do pH após a incubação, como ocorreu no solo LE-SL, já que, ao longo do período de incubação, o sulfato liberado poderia voltar a competir, novamente, pelos sítios de adsorção. A correção do pH após a incubação pode ter alterado a capacidade de adsorção do solo, liberando sulfato anteriormente adsorvido, já que o aumento do pH pode reduzir a adsorção de sulfato, aumentando sua disponibilidade no solo. Essa dinâmica varia conforme as características específicas de cada solo.

Os solos LA-AR, LV-U2 e LE-SL apresentaram completa recuperação do enxofre adicionado ao solo e parte do enxofre nativo no tratamento sem correção do pH. Dentre estes solos, o LA-AR apresentou maior teor de SRL e a maior reversibilidade de SLL+SNL para SRL, embora não se tenha verificado o efeito da época de correção do pH no equilíbrio entre o SRL e o SLL+SNL (Tabela 3 e 4). A razão provável dessa elevada reversibilidade é que a maior parte dos sítios de adsorção deste solo se deve à caulinita, que, além de apresentar reduzida capacidade de adsorção, possui menor superfície específica. Com a elevação do pH, reduziu-se ainda mais o número de sítios de adsorção de sulfato que passou para a solução do solo, tornando-o mais susceptível às perdas por lixiviação ou mais disponível para as plantas.

In the LV-U2 and LV-SL soils, it was observed that a large part of the RLS was maintained after pH correction (Table 3). Both soils contain gibbsite, goethite, and kaolinite, which generate positive charges. Consequently, the effect of pH correction did not reduce positive charges as much as in LA-AR, where kaolinite predominated, thus favoring the reservation of RLS.

The RQoCV and LV-CV soils, despite having low MSAC, had little SLS+NLS to RLS reversibility with pH correction (Tables 3 and 4). It was found that the differences in their chemical, physical, and mineralogical characteristics meant that LV-CV maintained a greater balance between RLS and SLS+NLS and thus showed greater resistance to the reversibility of SLS+NLS to RLS.

The LV-PR soil did not show complete recovery of the sulfur added in the treatment without pH correction (Table 3). In this situation, the addition of sulfur led to an increase in both the sulfur in the RLS reserve and the SLS+NLS reserve. The pH correction increased the concentration of OH⁻ in the medium, which began to compete for the sulfate adsorption sites, thus causing its release and shifting the equilibrium towards the RLS. Despite the reversibility of SLS+NLS to RLS, a large concentration of sulfur remained in the SLS+NLS reserve, probably linked to the charges of goethite and gibbsite, whose binding strength is greater than that formed by kaolinite.

Padhan *et al.* (2023) reported results where sulfur availability ranged according to soil pH, with the highest pH in the R-M-J (Rice-Mustard-Jute) cropping system showing a lower availability of extractable sulfur compared to the soil with the lowest pH, found in the R-P-G (Rice-Potato-Beans) system. Zhou *et al.* (2024) found statistically significant correlations between total sulfur content and available sulfur and soil pH, showing that both are inversely correlated. Heinze *et al.* (2021) observed that soils with higher pH have higher microbial biomass sulfur contents, highlighting the positive influence of pH on the amount of sulfur stored in the microbial biomass, which is essential for S cycling in the soil. Liu *et al.* (2024) corroborate these observations by finding a significant positive correlation between soil pH and available sulfur.

Nos solos LV-U2 e LE-SL, observou-se que grande parte do SRL foi mantida após a correção do pH (Tabela 3). Em ambos os solos se tem a presença de gibbsite, goethita e caulinita, que são geradoras de cargas positivas. Consequentemente, o efeito da correção do pH não determinou redução de cargas positivas tão elevada quanto a que ocorreu no LA-AR, onde predominou a caulinita, favorecendo, assim, a reserva do SRL.

Os solos AQ-CV e LE-CV, apesar de apresentarem baixa CMAS, tiveram pouca reversibilidade de SLL+SNL para SRL com a correção do pH (Tabelas 3 e 4). Verificou-se que as diferenças nas suas características químicas, físicas e mineralógicas determinaram que o LE-CV mantivesse maior equilíbrio entre o SRL e SLL + SNL e, assim, apresentasse maior resistência à reversibilidade de SLL+SNL para SRL.

O solo LV-PR não apresentou a completa recuperação do enxofre adicionado no tratamento sem correção de pH (Tabela 3). Nessa situação, constatou-se que a adição de enxofre promoveu aumento tanto do enxofre na reserva do SRL quanto na reserva do SLL + SNL. Com a correção do pH, elevou-se a concentração de OH⁻ no meio que passou a competir pelos sítios de adsorção do sulfato, causando, portanto, sua liberação e deslocamento do equilíbrio para o SRL. Apesar da reversibilidade de SLL+SNL para o SRL, grande concentração de enxofre permaneceu na reserva do SLL+SNL, estando provavelmente ligado às cargas da goethita e gibbsite, cuja força de ligação é superior àquela formada pela caulinita.

Padhan *et al.* (2023) relatam resultados onde a disponibilidade do enxofre variou conforme o pH do solo, com pH mais alto no sistema de cultivo R-M-J (Arroz-Mostarda-Juta) mostrando uma menor disponibilidade de enxofre extraível em comparação ao solo com pH mais baixo, encontrado no sistema R-P-G (Arroz-Batata-Feijão). Zhou *et al.* (2024) encontraram correlações estatisticamente significativas entre o teor total de enxofre e o enxofre disponível com o pH do solo, mostrando que ambos são inversamente correlacionados com o pH do solo. Heinze *et al.* (2021) observaram que solos com maior pH apresentam maiores conteúdos de biomassa microbiana de enxofre, destacando a influência positiva do pH na quantidade de enxofre armazenado na biomassa microbiana, essencial para a ciclagem de S no solo. Liu *et al.* (2024) corroboram essas observações ao encontrarem uma correlação positiva significativa entre o pH do solo e o enxofre disponível.

Sulfur and pH Cluster analysis

The cluster analysis, which considers the treatments (soil incubated with calcium sulfate without pH correction, soil with pH corrected to 6.0 before incubation with calcium sulfate, and soil with pH corrected to 6.0 after incubation with calcium sulfate) and the variables (readily labile sulfur RLS and slowly labile sulfur plus non-labile sulfur SLS+NLS), is shown in Figure 1. This method groups data into sets based on the similarity of their characteristics, making it possible to identify patterns and relationships between treatments.

Enxofre e pH – Análise de agrupamento

A análise de agrupamento, que considera os tratamentos (solo incubado com sulfato de cálcio sem correção de pH, solo com pH corrigido para 6,0 antes da incubação com sulfato de cálcio, e solo com pH corrigido para 6,0 após a incubação com sulfato de cálcio) e as variáveis (enxofre rapidamente lábil - SRL e enxofre lentamente lábil mais o não-lábil - SLL+SNL), está apresentada na Figura 1. Este método agrupa os dados em conjuntos baseados na similaridade das suas características, permitindo identificar padrões e relações entre os tratamentos.

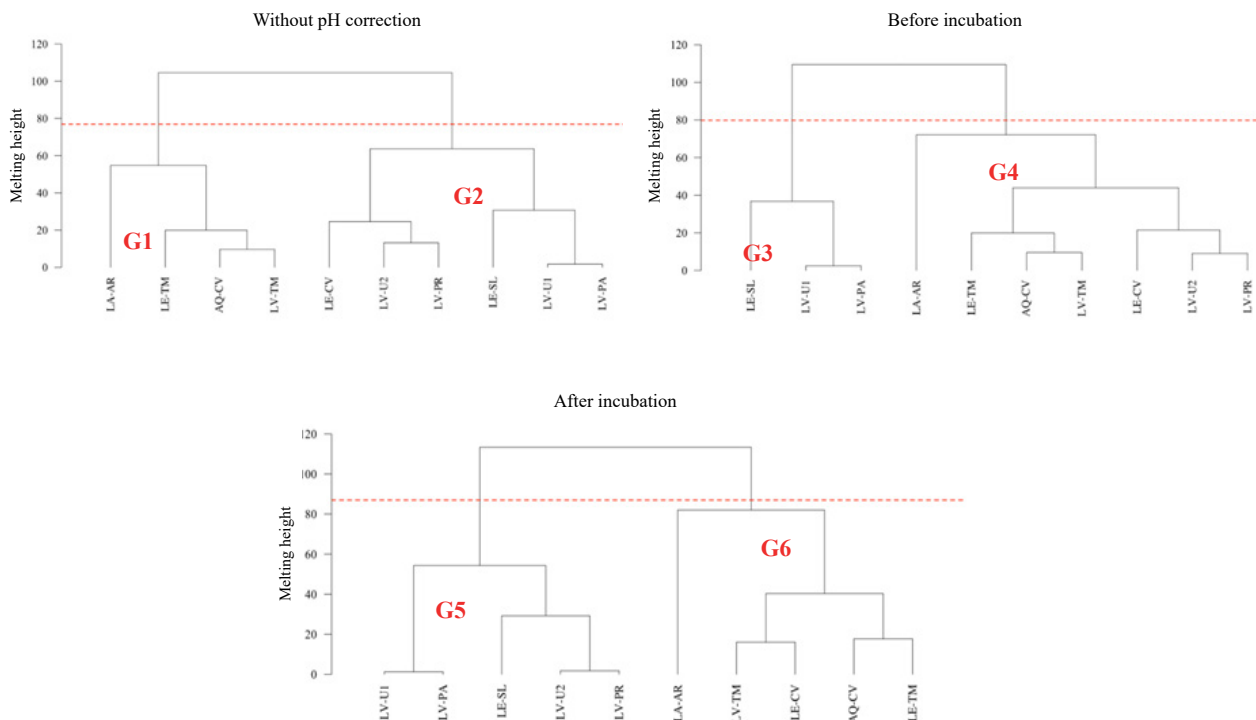


Figure 1 - Cluster analysis of soils subjected to different pH treatments and incubation with calcium sulfate, considering the variables SRL (rapidly labile sulfur) and SLL+SNL (slowly labile + non-labile sulfur). A: Without - Soil incubated with calcium sulfate (CaSO_4) without pH correction. B: Before - Soil with pH corrected to 6.0 before incubation with calcium sulfate (CaSO_4). C: After - Soil with pH corrected to 6.0 after incubation with calcium sulfate (CaSO_4).

Figura 1 - Análise de agrupamento dos solos submetidos a diferentes tratamentos de pH e incubação com sulfato de cálcio, considerando as variáveis SRL (enxofre rapidamente lábil) e SLL+SNL (enxofre lentamente lábil + não-lábil). A: Sem - Solo incubado com sulfato de cálcio (CaSO_4) sem correção de pH. B: Antes - Solo com pH corrigido para 6,0 antes da incubação com sulfato de cálcio (CaSO_4). C: Após - Solo com pH corrigido para 6,0 após a incubação com sulfato de cálcio (CaSO_4).

For the first treatment (Figure 1A), the dendrogram suggests the formation of two large main groups (G1 and G2) at the indicated cut off level (Fusion Height ≈ 78). The first large group comprises LA-AR, LV-TM, RQoCV, and LV-TM. This group separates LA-AR and LV-TM/RQoCV/LV-TM. The second large group includes LE-CV, LV-U2, LV-PR, LE-SL, LV-U1, and LV-PA, with a clear separation between LV-CV/LV-U2/LV-PR and LV-SL/LV-U1/LV-PA.

The behavior of the soils in this treatment can be explained by their chemical, physical, and mineralogical characteristics. In G1, the lowest SLS+NLS values were observed (between 23.35 and 41.42 mg dm⁻³) due to its low MO and clay content related to the kaolinitic nature of this soil, making it a soil with low S adsorption capacity. G2, on the other hand, has higher SLS+NLS values (between 54.53 and 116.29 mg dm⁻³) in response to the more clayey soils with high OC contents, which offer a greater number of charges in the exchange complex for S adsorption (Tables 1 and 2).

In the second treatment (Figure 1B), where the soil had its pH corrected to 6.0 before incubation with CaSO₄, the dendrogram also suggests the formation of two large main groups (G3 and G4) at the suggested cut off level (Fusion Height ≈ 80). The first large group comprises LV-SL, LV-U1, and LV-PA, with LV-SL separated from LV-U1/LV-PA. The second large group includes LA-AR, LE-TM, RQoCV, LV-TM, LV-CV, LV-U2, and LV-PR, with a clear separation between LA-AR and LV-TM/RQoCV/LV-TM/LV-CV/LV-U2/LV-PR.

G3 shows the highest values for SLS+NLS (between 80.35 and 96.44 mg dm⁻³) and low values for RLS, while G4 stands out for the lowest values of this variable. The CEC of the soils that make up G3, a result of the high clay content with a marked presence of iron and aluminum oxides, is more influenced by the change in pH caused by acidity correction, which increases the adsorption power of elements in the exchange complex (Tables 1 and 2). More sandy or kaolinitic soils, which make up G4, are less influenced by this treatment.

Para o primeiro tratamento (Figura 1A), o dendrograma sugere a formação de dois grandes grupos principais (G1 e G2) ao nível de corte indicado (Altura de Fusão ≈ 78). O primeiro grande grupo é composto por LA-AR, LE-TM, AQ-CV e LV-TM. Dentro deste grupo, há uma separação clara entre LA-AR e LE-TM/AQ-CV/LV-TM. O segundo grande grupo inclui LE-CV, LV-U2, LV-PR, LE-SL, LV-U1 e LV-PA, com uma separação clara entre LE-CV/LV-U2/LV-PR e LE-SL/LV-U1/LV-PA.

O comportamento dos solos neste tratamento pode ser explicado pelas suas características químicas, físicas e mineralógicas. Em G1, observa-se os menores valores de SLL+SNL (entre 23,35 e 41,42 mg dm⁻³) em virtude de seus baixos teores de MO e argila relacionados à natureza caulínica deste solo, tornando um solo com baixa capacidade de adsorção de S. Já G2 possui valores de SLL+SNL superiores (entre 54,53 e 116,29 mg dm⁻³), como resposta de solos mais argilosos e com teores elevados de CO, o que oferece maior número de cargas no complexo de troca para a adsorção do S (Tabelas 1 e 2).

No segundo tratamento (Figura 1B), onde o solo teve o pH corrigido para 6,0 antes da incubação com CaSO₄, o dendrograma também sugere a formação de dois grandes grupos principais (G3 e G4) ao nível de corte sugerido (Altura de Fusão ≈ 80). O primeiro grande grupo é composto por LE-SL, LV-U1 e LV-PA, com LE-SL claramente separado de LV-U1/LV-PA. O segundo grande grupo inclui LA-AR, LE-TM, AQ-CV, LV-TM, LE-CV, LV-U2 e LV-PR, com uma separação clara entre LA-AR e LE-TM/AQ-CV/LV-TM/LE-CV/LV-U2/LV-PR.

Em G3, observa-se os mais elevados valores para SLL+SNL (entre 80,35 e 96,44 mg dm⁻³) e baixos para SRL, enquanto G4 se destaca pelos menores valores daquela variável. A CTC dos solos que compõe G3, resultado dos elevados teores de argila com presença marcante de óxidos de ferro e alumínio, sofre maior influência da alteração do pH causada pela correção da acidez, o que aumenta o poder de adsorção de elementos no complexo de troca (Tabelas 1 e 2). Solos mais arenosos ou caulínicos, que compõem G4, são menos influenciados por esse tratamento.

For the third treatment (Figure 1C), where the soil had its pH corrected to 6.0 after incubation with CaSO₄, two main groups (G5 and G6) were formed at the cut off level indicated by the red line (Fusion Height \approx 87). The first major group comprises LV-U1, LV-PA, LV-SL, LV-U2, and LV-PR, with LV-U1 and LV-PA distinct from LV-SL/LV-U2/LV-PR. The second large group includes LA-AR, LV-TM, LE-CV, RQoCV, and LV-TM, with a clear separation between LA-AR and LV-TM/LV-CV/RQoCV/LV-TM.

This treatment strongly influenced SLS+NLS in G5, reaching SLS+NLS values (between 49.07 and 98.26 mg dm⁻³) in more soils than the previous treatment. These soils are more clayey and have a marked presence of iron and aluminum oxyhydroxides in this fraction, which generates a greater influence of incubation on the change in pH and, consequently, on S adsorption (Tables 1 and 2).

Horowitz and Meurer (2007) observed that the oxidation rate of elemental sulfur in Brazilian soils was strongly affected by the organic matter content and the presence of exchangeable aluminum, as well as an inverse relationship with the initial sulfur content in the soil. Blum *et al.* (2013) state that the forms of S significantly influence sulfur mineralization in the organic matter and the enzymatic activity of the soil, with residues with high proportions of oxidized forms releasing inorganic sulfur quickly, which contrasts with the results found in this study. Using cluster analysis in their studies, Calace *et al.* (2005) observed that total sulfur content is related to non-humified organic matter.

CONCLUSIONS

The soil pH correction before incubation with sulfur promotes greater sulfate release, especially in soils with high levels of goethite and gibbsite, while correction after incubation shows a lower recovery of added sulfur due to competition for adsorption sites.

Cluster analysis reveals that pH correction before or after incubation with calcium sulfate forms distinct groups of soils, influencing the distribution of labile and non-labile sulfur, with more clayey soils showing greater sulfur adsorption in response to pH correction.

Para o terceiro tratamento (Figura 1C), onde o solo teve o pH corrigido para 6,0 após a incubação com CaSO₄, dois grupos principais (G5 e G6) foram formados ao nível de corte indicado pela linha vermelha (Altura de Fusão \approx 87). O primeiro grande grupo é composto por LV-U1, LV-PA, LE-SL, LV-U2 e LV-PR, com LV-U1 e LV-PA distintos de LE-SL/LV-U2/LV-PR. O segundo grande grupo inclui LA-AR, LV-TM, LE-CV, AQ-CV e LE-TM, com uma clara separação entre LA-AR e LV-TM/LE-CV/AQ-CV/LE-TM.

Este tratamento influenciou fortemente a SLL+SNL em G5, alcançando valores de SLL+SNL (entre 49,07 e 98,26 mg dm⁻³) em um número maior de solos do que o tratamento anterior. Esses solos são mais argilosos e com presença marcante de oxihidróxidos de ferro e alumínio nessa fração, o que gera uma maior influência da incubação na alteração do pH e, por consequência, na adsorção de S (Tabelas 1 e 2).

Em estudos Horowitz e Meurer (2007) observaram que a taxa de oxidação do enxofre elementar em solos brasileiros foi fortemente afetada pelo teor de matéria orgânica e pela presença de alumínio trocável, além de uma relação inversa com o teor de enxofre inicial no solo. Blum *et al.* (2013) afirmam que a mineralização do enxofre é significativamente influenciada pelas formas de S na matéria orgânica e pela atividade enzimática do solo, com resíduos com altas proporções de formas oxidadas liberando enxofre inorgânico rapidamente, o que contrasta com os resultados encontrados nesse estudo. Calace *et al.* (2005), utilizando-se da análise de agrupamento em seus estudos, observaram que o conteúdo total de enxofre está relacionado à matéria orgânica não humificada.

CONCLUSÕES

A correção do pH do solo antes da incubação com enxofre promove maior liberação de sulfato, especialmente em solos com altos teores de goethita e gibbsita, enquanto a correção após a incubação mostra menor recuperação de enxofre adicionado devido à competição nos sítios de adsorção.

A análise de agrupamento revela que a correção do pH antes ou após a incubação com sulfato de cálcio forma grupos distintos de solos, influenciando a distribuição de enxofre lábil e não-lábil, com solos mais argilosos apresentando maior adsorção de enxofre em resposta à correção do pH.

ACKNOWLEDGEMENTS

To the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for granting the doctoral scholarship to the first author. To the Dean of Research and Graduation of UFRR for granting permission to the first author for doctoral studies.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de doutorado ao primeiro Autor. À Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação de UFRR por conceder liberação ao primeiro Autor para formação em doutoramento.

CITED SCIENTIFIC LITERATURE

ALVAREZ V., V. H.; DIAS, L. E.; RIBEIRO JR. E. S.; SOUZA, R. B.; FONSECA, C. A. **Métodos de análise de enxofre em solos e plantas**. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2001. 131p.

BARDSLEY, C. E.; LANCASTER, J. D. Determination of reserve sulfur and soluble sulfates in soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 24, n. 4, p. 265-268, 1960.

BLUM, S. C.; LEHMANN, J.; SOLOMON, D.; CAIRES, E. F.; ALLEONI, L. R. F. Sulfur forms in organic substrates affecting S mineralization in soil. **Geoderma**, v. 200, p. 156-164, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.02.003>

CALACE, N.; CIARDULLO, S.; PETRONIO, B. M.; PIETRANTONIO, M.; ABBONDANZI, F.; CAMPISI, T.; CARDELLICCHIO, N. Influence of chemical parameters (heavy metals, organic matter, sulphur and nitrogen) on toxicity of sediments from the Mar Piccolo (Taranto, Ionian Sea, Italy). **Microchemical Journal**, v. 79, n. 3, p. 243-248, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.10.005>

COURCHESNE, F.; HENDERSHOT, W. H. Sulfate retention in some podzolic soils of the southern Laurentians, Quebec. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 69, n. 2, p. 337-350, 1989. DOI: <https://doi.org/10.4141/cjss89-034>.

DEFELIPO, B.V.; RIBEIRO, A.C. Análise química do solo (metodologia). Viçosa, MG, **Universidade Federal de Viçosa**, 1981.17p. (Boletim Extensão, 29).

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 3. ed. rev. e ampl. TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. (Eds.). Brasília, DF: Embrapa, 2017. 573 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 4. ed. Brasília: EMBRAPA, 2018. 353 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

ESSINGTON, M. E.; STEWART, MELANIE A. Adsorption of Antimonate by Gibbsite: Reversibility and the Competitive Effects of Phosphate and Sulfate. **Soil Science Society of America Journal**, v. 82, n. 4, p. 803-814, 2018. DOI: <https://doi.org/10.2136/sssaj2016.04.0129>

GÉRARD, F. Clay minerals, iron/aluminum oxides, and their contribution to phosphate sorption in soils – A myth revisited. **Geoderma**, v. 262, p. 213-226, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.08.036>

HAIR, J. F.; BLACK, W. C.; BABIN, B. J.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L. **Análise multivariada de dados**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. Tradução de Adonai Schlup Sant'Anna.

- HEINZE, S.; HEMKEMEYER, M.; SCHWALB, S. A.; KHAN, K. S.; JOERGENSEN, R. G.; WICHERN, F. Microbial Biomass Sulphur – An Important Yet Understudied Pool in Soil. *Agronomy*, v. 11, n. 8, p. 1606, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/agronomy11081606>.
- HOROWITZ, N.; MEURER, E. J. Relação entre atributos de solos e oxidação de enxofre elementar em quarenta e duas amostras de solos do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 31, p. 455-463, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-06832007000300005>
- IONICS. Properties and characteristics of anion transfer membranes type 204-U386. Bulletin AR 204. 3-A. Ionics. Watertown, MA, 1987.
- KOPRIVA, S.; MALAGOLI, M.; TAKAHASHI, H., Sulfur nutrition: impacts on plant development, metabolism, and stress responses. *Journal of Experimental Botany*, v. 70, n. 16, p. 4069-4073, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1093/jxb/erz319>.
- LIU, H.; DAI, Z.; WANG, Y.; MA, X.; SHI, Z.; WANG, R.; XU, Z.; LI, H.; HAN, X.; JIANG, Y. Interacting effects of water and nitrogen addition on soil–plant sulfur dynamics in a semi-arid grassland. *Geoderma*, v. 442, p. 116796, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2024.116796>.
- MOURA FILHO, W. Métodos de campo e laboratório. Viçosa, Universidade Rural do Estado de Minas Gerais, 1964. 24p
- PADHAN, D.; ROUT, P. P.; SEN, A. Changes in land use practices influence soil sulfur fractions and their bioavailability. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 2023.
- RESENDE, M.; BAHIA FILHO, A. F. C.; BRAGA, J. M. Mineralogia da argila de Latossolos estimada por alocação a partir do teor total de óxidos do ataque sulfúrico. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, p. 17-23, 1987.
- STOLZE, L.; ZHANG, D.; GUO, Z.; ROLLE, M. Surface complexation modeling of arsenic mobilization from goethite: Interpretation of an in-situ experiment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 248, p. 274-288, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.01.008>
- THOMPSON, A.; GOYNE, K. W. Introduction to the sorption of chemical constituents in soils. *Nature Education Knowledge*, v. 4, n. 4, p. 7, 2012.
- UCHÔA, S. C. P.; ALVAREZ V. V. H.; DIAS, L. E.; OLIVEIRA, J. A. **Determinação e uso do fósforo remanescente.** *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 37, p. 939-947, 2013.
- UCHÔA, S. C. P.; ALVAREZ V. V. H.; FREIRE, F. M.; SCHAEFER, C. E. G. R.; HARTMANN, L. K. **Método de determinação de enxofre lábil com membrana de troca aniônica.** *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 27, p. 89-99, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-06832003000100010>
- XIAO, H.; LI, N.; LIU, C. Source identification of sulfur in uncultivated surface soils from four Chinese provinces. *Pedosphere*, v. 25, p. 140–149, 2015. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(14\)60084-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(14)60084-9)
- ZENDA, T.; LIU, S.; DONG, A.; DUAN, H. Revisiting Sulphur – The once neglected nutrient: it's roles in plant growth, metabolism, stress tolerance and crop production. *Agriculture*, v. 11, p. 626, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/agriculture11070626>.
- ZHOU, T.; WANG, Z.; LV, Q.; ZHANG, Y.; TAO, S.; REN, X.; GAO, H.; GAO, Z.; HU, S. Sulfur dynamics in saline sodic soils: The role of paddy cultivation and organic amendments. *Ecological Indicators*, v. 162, p. 112014, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2024.112014>.