

Ulasan Teknologi *Pretreatment* Terkini Limbah Cair POME Sebagai Umpan Digester Biogas

**Galuh Wirama Murti, Astri Pertiwi, Imron Masfuri, Asmi Rima Juwita,
Arya Bhaskara Adiprabowo, Ridho Dwimansyah, Samuel Pati Senda, Dwi Husodo Prasetyo**
Pusat Teknologi Pengembangan Sumberdaya Energi dan Industri Kimia (PTSEIK),
Balai Penerapan dan Pengkajian Teknologi (BPPT)
Gedung Energi 625 Puspiptek Serpong, Indonesia
galuh.wirama@bppt.go.id

Abstrak

Pengolahan anaerob merupakan teknologi efektif yang murah untuk mengolah limbah cair kelapa sawit (POME) menjadi biogas yang dapat dijadikan bahan bakar atau listrik. *Yield* biogas dapat ditingkatkan dengan menerapkan teknik *pretreatment* limbah POME sebelum menuju digester. Umumnya, teknik *pretreatment* ini adalah tahapan hidrolisis yang merupakan tahap pertamadari produksi biogas. Tujuan dari *pretreatment* ini untuk memecah padatan atau gumpalan komponen agar lebih mudah dicerna oleh bakteri. Studi ini berisi ulasan perbandingan keunggulan dan kelemahan beberapa metode *pretreatment* terkini termasuk dengan evaluasi biaya operasional yang sesuai untuk diaplikasikan pada pengolahan *pretreatment* limbah POME di PKS Sei Pagar. Berdasarkan hasil seleksi, teknik *pretreatment* dengan karakteristik limbah POME yang memiliki biaya operasional relatif rendah yaitu teknik ultrasonik dan ozonasi.

Kata kunci: teknik *pretreatment*, POME, mekanikal, kimiawi, termal, biologis, enzimatik

Abstract

Anaerobic digestion is an inexpensive effective technology to process Palm Oil Mill Effluent (POME) into biogas which can be used as fuel or electricity. The biogas yield can be increased by applying some pretreatment methods prior to the digester. Generally, these pretreatment methods are a hydrolysis process which is the first step of the biogas production stage. The purpose of the pretreatment methods is to break down the solids or clumps of waste compounds so that those can be digested easily by the bacteria. This study gives comparison reviews of the advantages and disadvantages of the latest pretreatment methods including evaluation of operational costs that are suitable to be applied to the POME waste treatment processing waste in PKS Sei Pagar. Based on selection result, pretreatment methods which have relatively low operational costs characteristics of POME waste are ultrasonic and ozonation methods.

Keywords: pretreatment method, POME, mechanical, chemical, thermal, biological, enzymatic

I. PENDAHULUAN

Kelapa sawit merupakan salah satu komoditas ekspor terbesar di Indonesia. Tanaman kelapa sawit ini dapat tumbuh dengan baik di kawasan beriklim tropis dengan ketinggian lokasi 0-500 m dari permukaan laut dan kelembaban 80-90% [1]. Tanaman ini sangat cocok dengan curah stabil, tidak tergenang air saat musim hujan, dan tidak kekeringan saat musim kemarau dengan nilai sebesar 2000-2500 mm setahun. Pola curah hujan ini mempengaruhi produktivitas kelapa sawit atau dikenal dengan istilah pembungaan.

Namun, seiring dengan meningkatnya produktivitas industri kelapa sawit, saat ini dihasilkan limbah proses pengolahan yang cukup besar. Limbah ini terdiri atas limbah padat dan cair. Limbah padat industri kelapa sawit ini berasal dari tandan kosong, cangkang, dan fiber. Selain itu, limbah cair yang dihasilkan atau berasal dari air limbah pengolahan kelapa sawit seperti kondensat rebusan, proses penjernihan minyak mentah, dan limbah *sludge* proses separasi atau disebut dengan *Palm Oil Mill Effluent* (POME). Limbah cair POME sebagian besar berasal dari unit pengolahan, 60% dari unit klarifikasi, 36% dari stasiun rebusan,

dan 4% dari stasiun inti [2]. POME mengandung organik yang tinggi dan memiliki keasaman yang tinggi, sehingga jika dibuang langsung ke lingkungan akan menimbulkan masalah pencemaran. Selain itu, bila limbah cair POME tidak diolah dengan baik dapat menimbulkan pencemaran gas yang berkontribusi pada perubahan iklim global melalui pelepasan emisi Gas Rumah Kaca (GRK) ke udara bebas [3]. Bila POME dibuang ke aliran air maka dapat mencemari lingkungan dengan keasaman yang tinggi sehingga dapat mengganggu kelangsungan hidup biota air [4]. Untuk mencegah pencemaran aliran air dan emisi GRK, limbah POME dapat diproses menjadi biogas melalui proses anaerobik.

Proses anaerobik merupakan teknologi efektif untuk mengelola limbah *residue* organik menjadi biogas. Proses ini memiliki beberapa keuntungan yaitu produksi energi, produksi biofertilizer dan kondisioner tanah, serta pengurangan GRK. Biogas terdiri dari 50-70% metana, 30-50% CO₂, dan sebagian kecil impuritas seperti NH₃, H₂S, siloksan, dan halida. Konsentrasi masing-masing zat dapat berubah tergantung dari umpan dan kondisi selama proses. Biogas merupakan sumber energi baru terbarukan yang umumnya digunakan sebagai bahan bakar kompor, listrik, dan *boiler*.

Tahapan-tahapan dalam proses anaerobik melibatkan sejumlah reaksi dan transformasi *residue* organik melalui hidrolisis, asedogenesis, asetogenesis, dan metanogenesis. Proses-proses ini dapat terjadi pada kondisi operasi yang berbeda seperti pada suhu rendah <25°C yang didominasi oleh organisme psikrofilik, suhu sedang antara 25-45°C untuk organisme mesofilik, suhu tinggi dari 50°C untuk organisme termofilik, dan bakteri lainnya ekstremofilik [5]. Proses anaerobik menurunkan kandungan mineral seperti N, P, K, dan mikroorganisme patogenik melalui pembentukan lumpur dan pelepasan ammonia ke udara bebas.

Tahapan hidrolisis ini terjadi pada proses *pretreatment* POME. Beberapa metode *pretreatment* yang berbeda dapat meningkatkan produktivitas biogas dalam reaktor seperti *treatment* panas pada suhu 50-220°C, pemecahan sel secara mekanik (ultrasonik, homogenisasi tekanan tinggi, dan proses penggilingan), proses kimiawi (asam, basa, dan ozon), dan pengolahan secara biologi. Metode-metode *pretreatment* ini terbukti dapat meningkatkan tahapan hidrolisis sehingga akan meningkatkan produksi biogas. Hal ini disebabkan *residue* organik telah terpecah sehingga bakteri metanogen dapat dengan mudah mencernanya dalam proses anaerobik.

Studi ini difokuskan pada mengulas teknologi *pretreatment* POME mulai dari

keunggulan dan kelemahan sistem, biaya, energi yang dibutuhkan, dan kebutuhan lahan. Tinjauan metode *pretreatment* ini bertujuan untuk menemukan tahapan *pretreatment* yang tepat untuk limbah POME yang dapat meningkatkan produktivitas biogas.

II. METODE PENELITIAN

Metode yang digunakan yaitu studi literatur mengenai *pretreatment* POME sebelum reaktor dan melakukan perbandingan metode-metode *pretreatment* yang ada dari sisi keunggulan dan kelemahan, fungsi, proses, kendala, dan biaya. Dari perbandingan tersebut dipilih *pretreatment* yang sesuai dengan kondisi limbah.

Studi ini merupakan bagian dari kegiatan pembangunan *pilot plant* digester *Continuous Flow Stirred-Tank Reactor* (CSTR) biogas berkapasitas 2.000 m³ di Perkebunan Kelapa Sawit (PKS) Sei Pagar yang saat ini konstruksinya sedang berjalan. PKS Sei Pagar merupakan bagian dari PT. Perkebunan Nusantara V (Persero) yang berlokasi di Desa Hangtuah, Desa Pantai Raja, Desa Parit Baru Pekanbaru, Kabupaten Kampar, Provinsi Riau. Tabel 1 menunjukkan produk dan komposisi produk yang ada di PKS Sei Pagar.

Dari proses produksi CPO dan PKO telah dihasilkan beberapa jenis limbah seperti, limbah padat, cair, gas dan B3. Dari data yang ada, diperkirakan jumlah POME yang dihasilkan sekitar ± 240 m³/hari. POME segar dari fatpit di PKS Sei Pagar bersifat asam dengan pH sekitar 4-5, memiliki *Chemical Oxygen Demand* (COD) rata-rata sebesar 50.000 mg/mL, dan suhu yang masih tinggi sekitar 65-80°C. Nilai COD setiap bulannya fluktuatif karena dipengaruhi oleh kondisi cuaca dan jumlah umpan TBS yang akan diolah. Tabel 2 menunjukkan karakteristik limbah POME di PKS Sei Pagar.

Tabel 1. Produk dan komposisi produk di PKS Sei Pagar [6]

Uraian	Jumlah
Produksi rata-rata per hari	
Tandan Kosong Sawit (TBS)	700 ton/hari
<i>Crude Palm Oil</i> (CPO)	143 ton/hari
<i>Palm Kernel Oil</i> (PKO)	36 ton/hari
Komposisi CPO	
Asam Lemak Bebas (ALB)	3,5 %
Kadar air	0,20 %
Kadar kotoran	0,020 %
Komposisi PKO	
ALB	1,00 %
Kadar air	7,00 %
Kadar kotoran	6,00 %

Tabel 2. Karakteristik limbah POME di PKS Sei Pagar

Parameter	Nilai	Satuan
COD ⁽¹⁾	50000	mg/L
Total Suspended Solids (TSS) ⁽²⁾	4.230 – 21.490	mg/L
Fat, Oil, and Grease (FOG) ⁽²⁾	192,4-428,6	mg/L
pH	4 – 5	-
Temperatur	65 – 80	° C
Densitas	950 - 990	kg/m ³
Viskositas	2 – 10	Cp

⁽¹⁾Nilai COD untuk design basis, nilai COD dari fat pit PKS 35.000 ~ 80.000 mg/L.

⁽²⁾Nilai didapatkan setelah melakukan Feedstock Investigation dari referensi [7]

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam tahap *pretreatment* limbah POME, penghambat proses anaerobik dihilangkan. Pada proses anaerobik dengan bakteri mesofilik, suhu tinggi akan mengganggu kinerja digester sehingga perlu pendingin. Pengotor-pengotor dalam limbah POME, seperti serat, fiber, cangkang, dan pasir, dapat mengganggu proses *downstream* terutama peralatan pompa, reaktor, dan sistem perpipaan. Oleh karena itu, pengotor dalam limbah POME ini harus dihilangkan sebelum masuk ke digester. Penguraian dan hidrolisis zat kompleks dan komponen besar terjadi pada tahap *pretreatment* POME. Tujuan dari *pretreatment* ini adalah membersihkan pengotor dan penghambat proses anaerobik tapi juga memecah dinding dan matriks sel sehingga nutrisinya dapat dengan mudah diakses mikroba untuk mengkonversi organik padat dan produksi metana. *Pretreatment* limbah ini meliputi mekanikal, termal, kimiawi, biologis dan beberapa proses kombinasi menjadi alternatif *pretreatment* POME. Tabel 3 menunjukkan perbandingan proses *pretreatment* untuk produksi biogas.

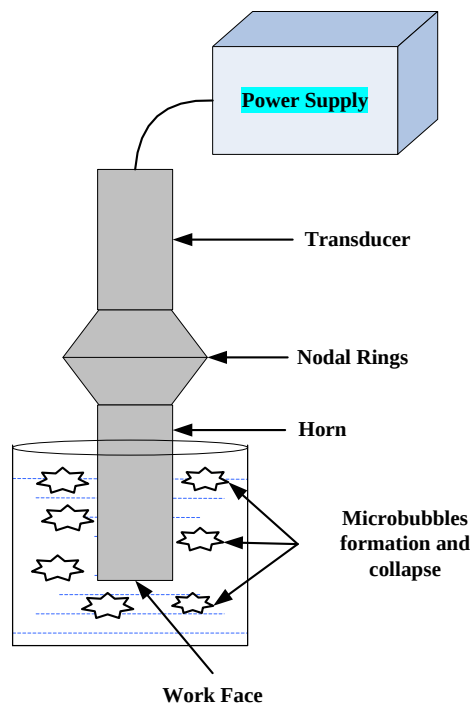
A. Teknologi Pretreatment Fisika (Mekanis)

1) *Ultrasonik*: Teknologi gelombang ultrasonik sangat menarik untuk *pretreatment* hidrolisis padatan sebelum proses aerobik dan anaerobik. Gelombang ultrasonik menyebabkan kompresi dan pengecilan secara periodik ketika dikontakkan melalui medium. Gelembung-gelembung mikro terbentuk selama proses ini dalam hitungan mikrodetik kemudian terjadi padatan mengecil karena adanya kavitasi. Pengoyakan mendadak

dengan kondisi ekstrim (suhu lokal sekitar 5.000°C dan tekanan diatas 2000 atm) dan menginisiasi gaya geser hidro-mekanis sehingga menghasilkan radikal yang sangat reaktif ($\bullet\text{H}$ dan $\bullet\text{OH}$). Gambar 1 menunjukkan konfigurasi *pretreatment* ultrasonik pada kolam limbah. Kedua gaya geser hidro-mekanis dan efek oksidasi $\bullet\text{H}$ dan $\bullet\text{OH}$ berkontribusi pada pemecahan gumpalan lumpur sehingga menguraikan material interseluler [3]. Gelombang ultrasonik dengan frekuensi rendah (20-40 kHz) efektif meningkatkan proses anaerobik dari limbah sampah. *Yield* yang dihasilkan meningkat dari 88 ke 172 mL STP/g VS, atau naik hingga 95%. Umumnya efisiensi kelarutan gumpalan tergantung pada spesisik energi (SE) yang ditunjukkan pada persamaan (1) [24], [25] dimana P_{US} adalah power ultrasonik (kW) dan t adalah waktu. V adalah volume limbah (liter) dan TSS adalah konsentrasi TSS (kg/l).

$$SE \left(\frac{J}{kg} TS \right) = \frac{P_{US} \times t}{V \times TSS} \quad (1)$$

Spesisik energi yang umum digunakan antara 1.000 dan 16.000 kJ/kg TS. Efek dari ultrasonik sebesar 1.000 kJ/kg TS energi optimal untuk meningkatkan pengendapan lumpur, sedangkan jika lebih dari 5.000 kJ/kg TS gelombang ultrasonik dapat memecah dan melarutkan lumpur.



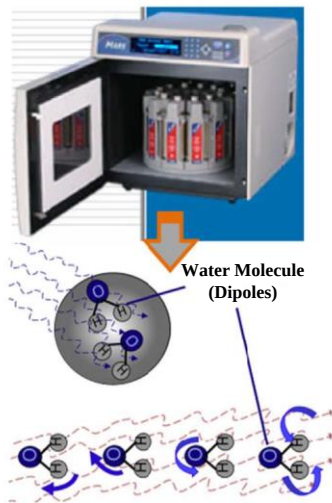
Gambar 1. Konfigurasi *pretreatment* ultrasonik pada kolam limbah [23]

Tabel 3. Perbandingan proses *pretreatment* untuk produksi biogas

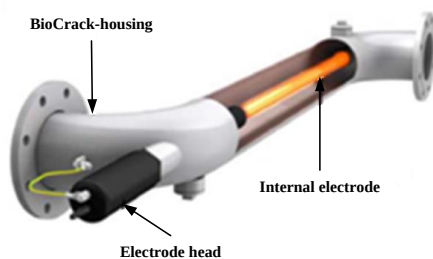
Jenis <i>Pretreatment</i>	Proses	Fungsi	Kendala dan Ekonomi	Ref.
<i>Pretreatment</i> fisik	<i>Milling</i> , iridiasi, pirolisis, ultrasonik	1. Menambah <i>surface area</i> dan ukuran pori 2. Menghancurkan struktur umpan biomassa dan mengurangi kristalinitas 3. Mengurangi derajat polimerisasi	Mengonsumsi energi listrik yang tinggi, perbaikan peralatan dapat menjadi mahal	[8], [9], [10], [11]
<i>Pretreatment</i> dekompresi cepat	<i>High pressure steaming</i> , <i>steam explosion</i> <i>Ammonia fiber explosion</i> (AFEX) <i>CO₂ explosion</i> , <i>SO₂ explosion</i>	1. Menghidrolisis hemiselulosa secara parsial. 2. Menghancurkan dan menghilangkan fiber biomassa (<i>defibration</i>) 3. Dekristalisasi parsial 4. Melarutkan lignin parsial 5. Menambah laju hidrolisis	<i>Recovery</i> efektif dari ammonia dapat menjadi mahal	[11], [12], [13]
<i>Pretreatment</i> autohidrolisis	Air panas <i>batch</i> , air panas perkolasi	1. Menghidrolisis selulosa pada suhu sangat tinggi dan lebih rendah 2. Banyak menghilangkan hemiselulosa dan lignin	Memerlukan biaya energi yang cukup besar	[14], [15], [16], [24]
<i>Pretreatment</i> asam	<i>Sulfuric</i> , <i>hydrochloric</i> , <i>phosphoric</i> , <i>nitric</i> and <i>carbonic acid</i>	Menambah kemampuan hidrolisis hemiselulosa	<i>Recovery</i> asam yang mahal, Memerlukan peralatan yang tahan korosi mahal	[13], [14]
<i>Pretreatment</i> alkali	<i>Sodium hydroxide</i> , <i>ammonia</i> , <i>lime</i> , <i>potassium hydroxide</i>	1. Menambah internal surface area 2. Mengurangi derajat polimerisasi, dekristalisasi 3. Merusak struktur lignin 4. Memecah rantai struktur lignin dan karbohidrat	Harga alkali yang mahal	[17], [13], [12], [10]
<i>Pretreatment</i> pelarut	1. Pelarut organik seperti metanol, etanol, aseton, etilenglikol, dan <i>hydrofurfuryl alcohol</i> 2. Pelarut selulosa seperti cadozen, <i>concentrated mineral acids</i> , DMSO, NMMO dan zinc chloride	Melarutkan lignin	Harga pelarut yang mahal, <i>Recovery</i> pelarut yang mahal	[18], [19]
<i>Leaching</i>	Pelarut organik seperti hexane, dietileter, etilasetat, dichloromethane	Menghilangkan penghambat dalam limbah	<i>Recovery</i> pelarut yang mahal	[10], [20]
<i>Pretreatment</i> fluida superkritis	Menggunakan air, CO ₂ , ammonia	Menghilangkan lignin Menambah akses selulosa	Sangat mahal	[10], [21], [22]
<i>Pretreatment</i> oksidatif	Komponen oksidasi seperti hidrogen peroksida atau asam perasetat	1. Menghilangkan hemiselulosa dan lignin 2. Menambah akses selulosa	Kimia yang sangat mahal	[9], [10], [13]
<i>Pretreatment</i> biologis	<i>White rot fungi</i> , <i>brown rot fungi</i> , <i>Enzyme products</i> (cellulase, hemicellulose, dan β -glucosidase) <i>Bacillus</i> sp., <i>Aspergillus</i> sp., dan <i>alkaline endopeptidase</i>	1. Degradasi lignin, degradasi selulosa dan hemiselulosa 2. Hidrolisis keratin	Biaya enzim yang sangat mahal	[12]

Untuk aplikasi yang tinggi dengan 26.000 kJ/kg TS, gelombang ultrasonik berkontribusi memecah gumpalan dan mengubah organik yang tidak larut (*insoluble organics*) menjadi bentuk yang larut. Namun demikian, kondisi ini memerlukan energi yang banyak. Untuk mengurangi konsumsi energi *pretreatment* ultrasonik “lemah” dengan frekuensi 20 kHz dan 0,33 W/mL selama 20 menit, berdampak menambah yield metana dari 143 ke 292

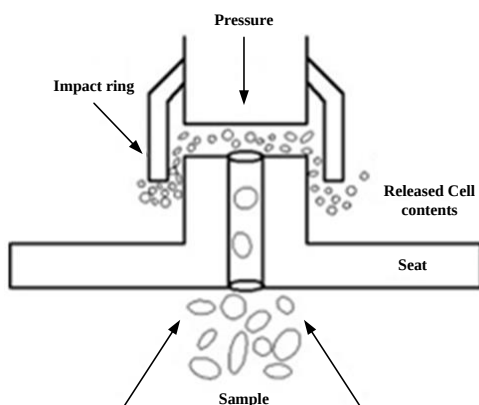
g_{CH₄}/kg DS (meningkat 104 %) [3]. Walaupun dosis ultrasonik rendah mungkin saja efektif dan memungkinkan organik mudah dicerna oleh enzim hidrolisis. Dalam hal ini, tidak dapat dikaitkan bila tenaga yang tinggi lebih efisien dari waktu *treatment* yang lebih panjang dengan tenaga yang lebih rendah. Penggunaan ultrasonik meningkatkan sebesar 15-35% kerusakan *volatile solids* dan meningkatkan produksi biogas sebesar 15-35%.



Gambar 2. Konfigurasi *pretreatment* dengan gelombang *microwave* [3]



Gambar 3. Konfigurasi disintegrasi elektrokinetik oleh BioCrack® [27]



Gambar 4. Skema homogenisasi dengan tekanan tinggi (HPH) [29]

2) *Penyinaran Microwave*: *Microwave* ini dapat digunakan sebagai pengganti proses pemanasan. Dalam industri frekuensi yang umum diaplikasikan sekitar 900 MHz atau 2.450 MHz [26]. Perusakan gumpalan terjadi melalui dua cara yaitu efek panas yang dihasilkan dari rotasi *dipole* dibawah pengaruh osilasi area bermagnet yang memanaskan intraseluler cairan ke titik didih dan efek panas yang diinduksi dari orientasi perubahan *dipole* molekul

polar yang meningkatkan pemutusan ikatan hidrogen dan merusak molekul kompleks. *Pretreatment* POME dengan penyinaran *microwave* dapat meningkatkan efisiensi proses anaerobik. Konfigurasi *pretreatment microwave* sangat sulit diaplikasikan untuk skala industri karena memerlukan ruangan pengolahan khusus, terlihat pada Gambar 2.

3) *Disintegrasi Elektrokinetik*: Metode ini menggunakan medan listrik tegangan tinggi yang dapat menghasilkan medan tegangan tinggi yang dapat merusak gumpalan lumpur dan membran selular [3]. Konfigurasi alat disintegrasi elektrokinetik pada sistem pengolahan ditunjukkan pada Gambar 3. Konfigurasi ini akan mempermudah bakteri fermentasi untuk mencerna nutrisi. Teknologi ini, sebagai perkembangan *pretreatment* lumpur baru, telah diimplementasikan ke industri secara ekstensif.

4) *Homogenisasi Tekanan Tinggi (High Pressure Homogenization/HPH)*: Prinsip utama HPH yaitu dengan gradien tekanan mendadak, turbulensi yang tinggi, kavitasi dan juga gaya geser yang kuat, dengan kompresi suspensi lumpur yang tinggi (hingga 900 bar) [28]. Selama proses ini, gumpalan terpecah dan sel membran rusak melepaskan zat intraseluler. HPH dapat meningkatkan disintegrasi lumpur dan kinerja biodegradasi. Teknik HPH ini merupakan metode *pretreatment* mekanik untuk *sludge organic* dengan kemampuan memecah sel dan gumpalan lumpur sehingga COD tinggi dan dapat menghidrolisis makromolekul menjadi monomer. Gambar 4 menunjukkan skema HPH yang dapat diaplikasikan untuk pengolahan limbah.

Perhitungan konsumsi energi per unit volume lumpur (E_v) ditunjukkan pada persamaan (2). P adalah tekanan yang digunakan (Pa) dan N adalah jumlah siklus.

$$E_v = P \times N \quad (2)$$

Konsumsi spesifik energi (E_s) dihitung dengan persamaan (3) [30].

$$E_s = \frac{E_v}{TS_0 \times 1000} \quad (3)$$

dimana TS_0 (g/L) adalah total solid yang diolah.

B. Teknologi *Pretreatment* Termal

Secara komersial sudah diimplementasikan sebagai teknologi *pretreatment* yang bertujuan untuk mengurangi air dalam lumpur (*sludge*), sehingga dapat meningkatkan kemampuan mencerna lumpur. Selain itu, efek hidrolisis termal lebih berdampak pada karbohidrat dan protein daripada lemak. Pada suhu hingga 190°C, dapat

menambah kelarutan lumpur sehingga meningkatkan bio-degradasi atau produksi biogas [31]. Menambah suhu hidrolisis termal (diatas 210°C) dapat mengurangi kemampuan dicerna bakteri, karena pembentukan komponen melanoidin (polimer dengan berat molekul yang tinggi) yang tidak mudah diproses dan dapat menghambat bio-degradasi komponen organik yang lain. Proses yang umum dikenal dan sudah banyak diimplementasikan ke *plant* yaitu Cambi™ dan Biothelys® [32], [33].

C. Teknologi *Pretreatment* Kimiawi

1) *Pretreatment* Asam dan Alkali: *Pretreatment* secara kimiawi dengan asam dan basa memiliki beberapa keunggulan dalam hal kelarutan biomassa sehingga akan menambah konversi biogas, peralatan yang lebih sederhana, mudah dioperasikan, dan berbiaya rendah [34]. Hidrolisis asam dilakukan dengan menggunakan asam seperti HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, dan HNO₃, sedangkan *pretreatment* basa umumnya dengan larutan alkali seperti NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, CaO, dan ammonia [3]. Penambahan kimiawi pada lumpur atau limbah ini bertujuan untuk menghindari suhu tinggi sehingga hidrolisis dapat terjadi pada suhu lingkungan atau suhu sedang. *Pretreatment* asam lebih efektif dilakukan untuk biomassa lignoselulosa. Reaksi utama yang terjadi yaitu hidrolisis hemiselulosa yang pecah menjadi monomer gula dan oligomer dari dinding sel matriks ke hidrolisat sehingga memudahkan untuk dicerna secara enzimatik oleh mikroba. Metode ini menawarkan performa yang baik dalam menghilangkan hemiselulosa tapi hanya sedikit perannya pada hidrolisis lignin. Selain itu, juga menghasilkan *by-product* racun, seperti furfural dan hydroxymethyl furfural (HMF), yang merupakan inhibitor kuat untuk fermentasi mikrobial [35]. Selain itu juga, metode asam ini dapat menyebabkan korosi pada peralatan sehingga perlu material khusus untuk konstruksi reaktor. *Pretreatment* alkali umumnya digunakan untuk memecah lignin. Prinsip dasar hidrolisis alkali adalah pelarutan dan safonifikasi yang memicu depolimerisasi dan pemecahan rantai lignin-karbohidrat sehingga zat lebih mudah terakses oleh enzim. Selain itu, *pretreatment* alkali melarutkan hemiselulosa xylan dengan safonifikasi ikatan ester. Metode alkali ini banyak digunakan untuk memecah lumpur sebelum menuju digester karena tambahkan alkalinitas menambah kapasitas *buffer* untuk meningkatkan aktivitas metanogenik dan stabilitas proses. Berikut ini urutan keefektifan perbandingan untuk *pretreatment* alkali yaitu NaOH > KOH > Mg(OH)₂ > Ca(OH)₂ dimana NaOH sangat efektif dalam kelarutan lumpur dan

meningkatkan produksi biogas [36]. Terlalu banyak dosis Na⁺ dapat menghambat metabolisme mikroba dan menurunkan produksi biogas. Kelemahan *pretreatment* asam dan basa ini perlu netralisasi lumpur dan peningkatan kandungan mineral.

2) *Ozonisasi*: Ozon merupakan oksidan kuat yang dapat memecah rantai struktur dari bahan organik alami dan mengubah komponen dengan berat molekul tinggi ke produk dengan berat molekul rendah seperti asam karboksilat, asam hidrofilik, karbohidrat, dan asam amino. Ozonasi yang umumnya digunakan yaitu proses peroksida. Proses tersebut dapat merusak membran sel, sukses untuk melarutkan, dan memperkecil ukuran lumpur dan meningkatkan *biological nutrients removal* (BNR) [37]. Ozonasi yang dikombinasi dengan proses anaerobik bertujuan untuk menghilangkan langkah hidrolisis dan meningkatkan produksi biogas. Efisiensi kelarutan lumpur tergantung pada dosis dan berhubungan secara linear dengan jumlah ozon yang digunakan. Sebaliknya, efisiensi proses ozonasi berhubungan dengan transfer massa dan kinetika reaksi ozon. Reaksi kinetik terjadi antara ozon terlarut dan lumpur dengan laju yang rendah dan sebagai konsekuensinya menambah dosis. Menambah dosis ozon dapat menyebabkan mineralisasi parsial atau lengkap zat atau sel, berdampak pada produktivitas metana. Selain itu, ozonasi lumpur memerlukan energi yang intensif karena memerlukan energi yang besar untuk produksi ozon (12,5 kWh/kgO₃), transfer ke lumpur (2,5 kWh/kgO₃), dan konsumsi energi untuk memproduksi cairan oksigen (0,5 kWh/Nm³O₃). Dengan demikian, untuk mengurangi biaya dan meningkatkan efisiensi yang tinggi dapat dilakukan dengan membangun *microbubble* (meningkat hingga 15-30%) [38], [39].

3) *Oksidasi Fe(II)-activated persulfate*: Oksidasi Fe(II)-activated persulfate (Fe(II)-S₂O₈²⁻) adalah metode baru yang sedang berkembang dalam teknologi pengolahan limbah. Persulfate (S₂O₈²⁻) dapat diaktifkan oleh pemanasan, cahaya ultraviolet, atau metal transisi (Me⁺⁺) untuk menghasilkan radikal sulfat bebas (SO₄⁻) yang merupakan oksidan yang sangat kuat (dengan potensi redoks 2,6 V). Radikal SO₄⁻ menyerang grup fungsional khusus seperti zat protein aromatik-, protein tryptophan-, humic-, fulvic- sehingga menyebabkan memutuskan rantai polimerik dan secara simultan merusak sel bakteri dan melepaskan hidrasi air dan materi intrasel sehingga meningkatkan *dewatering*. Dibandingkan dengan radikal hidroksil, radikal sulfat memiliki potensi oksidasi yang lebih tinggi dengan pH sekitar (3,0-8,5) dan lebih selektif untuk oksidasi pada kondisi asam sehingga biaya lebih efektif.

D. Teknologi *Pretreatment* Biologis

Dengan menggunakan bakteri termofilik metode *Temperature Phased Anaerobic Digestion* (TPAD) yaitu mengkombinasi *pretreatment* termofilik sebelum menuju ke digester mesofilik. Kombinasi ini mendorong hidrolisis umpan/lumpur dan tahap asidogenesis terjadi dalam kisaran termofilik, sehingga pada tahap selanjutnya pada digester mesofilik tahap asidogenesis dan metanogenesis tercapai secara optimal [40].

Metode ini sangat ramah lingkungan, dimana sistem mikroba bekerja sinergis dalam menghidrolisis komponen organik kompleks sehingga dapat meningkatkan proses anaerobik. Bakteri termofilik digunakan untuk meningkatkan pemecahan *sludge* sebelum digester [41]. Hasil studi menunjukkan kelarutan VSS (*Volatile Suspended Solids*) (25-30%) bertambah dalam proses termofilik (60-70°C) dengan toleransi pH 5-8,5 dengan menggunakan enzim hidrolisis (contoh: protease, amylase) dan produksi biogas sebesar 1,5 kali dibandingkan dengan kontrol.

Penambahan *Bacillus* sp. untuk meningkatkan produktivitas biogas menunjukkan tentang 95% peningkatan dalam produksi metana dibandingkan dengan kontrol [42]. Sama halnya dengan mikronutrien (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , dan Mo^{2+}) bersama dengan dengan *Bacillus* sp. dapat meningkatkan produksi metana hingga 167%. Umumnya penggunaan metode biologi ini ramah lingkungan dan konsumsi energi minimum dibandingkan metode lainnya. Selain itu, penggabungan dua peningkat/*enhancers* mikroba (Aquasan® and Teresan®) melalui teknik *Microbe Activating Technology* (MAT) dapat meningkatkan produksi biogas [43]. Hasil studi menunjukkan dengan penambahan enhancer Aquasan® (15 dan 20 ppm), *yield* biogas meningkat 15-16%, sedangkan dengan Teresan® 100 ppm menambah *yield* biogas sebesar 34,8%.

E. *Pretreatment* Enzimatik

Metode *pretreatment* POME dengan enzim ini tidak sama dengan teknik biologis yang memerlukan waktu adaptasi tapi enzim dapat langsung larut dengan *sludge*. Namun, proses ini terlampau mahal yang menjadi kekurangannya. Biolysis® E (dikomersialkan oleh Ondeo-Defremont (Suez)) terdiri atas beberapa sistem enzim yang berbeda (protease, amylase, lipase) menunjukkan efek kelarutan yang tinggi sebesar 40-80% mengecilkan *sludge* [44]. Hidrolisis lipase terkatalisasi dari lumpur yang kaya lemak sebelum proses anaerobik meningkatkan pemisahan lumpur dan produksi metana.

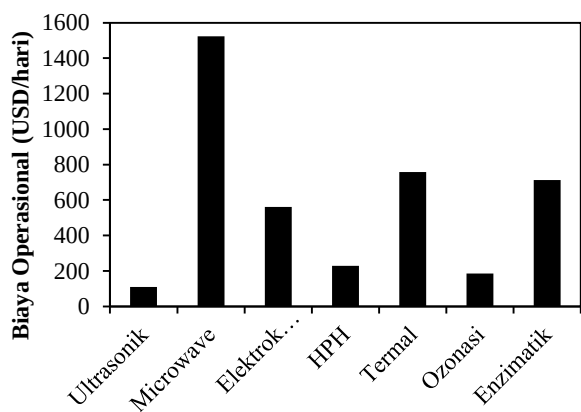
F. Perbandingan Teknologi *Pretreatment* Limbah POME

Limbah POME yang diolah sebesar 240 m³/hari dan waktu pengumpulan 16 jam/hari. Jumlah TSS diasumsi dalam kisaran 15.000 mg/L. Perhitungan konsumsi energi untuk *pretreatment* limbah POME dihitung sesuai dengan kapasitas yang tersedia di PKS Sei Pagar dan juga disesuaikan dengan karakteristik limbah POME yang ada. Perbandingan teknologi *pretreatment* limbah POME sebelum menuju digester ditunjukkan pada Tabel 4. Biaya operasional untuk kebutuhan *pretreatment* limbah POME di PKS Sei Pagar ditunjukkan pada Gambar 5.

Berdasarkan dari perbandingan teknologi pada Tabel 4, terlihat bahwa biaya operasional *pretreatment* mekanikal sangat besar. Hal ini karena membutuhkan energi listrik yang sangat besar. Untuk penggunaan *pretreatment* microwave, elektronik disintegrasi, dan HPH dinyatakan belum layak dari beberapa studi [28], [34], [45]. *Pretreatment* ultrasonik dianggap layak karena energi spesifik lebih kecil dari yang lain. *Pretreatment* ultrasonik dianggap layak secara ekonomi jika input energi spesifik 1000 kJ/kg TS [25]. Biaya operasional *pretreatment* dengan teknologi ini lebih tinggi daripada *pretreatment* konvensional. Namun, kelebihanannya penggunaan lahan yang lebih kecil daripada konvensional yang masih menggunakan lahan untuk pengolahan.

Pretreatment kimiawi tidak cocok untuk mendegradasi komponen yang mengandung karbohidrat tinggi karena degradasinya dipercepat dan akumulasi *volatile fatty acid* (VFA) berikutnya yang menyebabkan gagal dalam fase metanogenesis. Selain itu, *pretreatment* asam dan alkali juga tidak cocok untuk komponen yang mengandung lignin yang rendah [8]. Dalam pengolahan limbah POME yang bersifat asam, *pretreatment* asam tidak perlu dilakukan. Umumnya, *pretreatment* alkali dilakukan sebagai *buffer* penjaga pH sebelum masuk digester agar bakteri metanogenesis, umumnya pada kondisi pH netral, tidak mati.

Pretreatment oksidasi terlihat lebih menarik seperti ozonasi, oksidasi fenton, dan oksidasi Fe(II) persulfate. Dari perhitungan biaya operasi, terlihat *pretreatment* ozonasi lebih murah daripada *pretreatment* oksidatif lainnya. Walaupun O₃ yang merupakan GRK yang dapat berkontribusi pada *global warming* tapi sifat O₃ yang mudah berubah menjadi O₂ dianggap aman. Biaya operasional *pretreatment* ozonasi lebih rendah daripada sistem *pretreatment* proses fenton [48]. Jenis *pretreatment* kimiawi memerlukan lahan yang luas karena perlu tangki dalam pengolahannya.



Gambar 5. Perbandingan biaya operasional pretreatment POME untuk kebutuhan limbah di PKS Sei Pagar

Pretreatment biologis seperti TPAD merupakan kombinasi pengolahan antara termofilik dan mesofilik sehingga diperlukan dua fasilitas digester. Fasilitas digester termofilik memerlukan *heater* dan isolasi untuk menjaga bakteri termofilik tetap hidup. Hal ini menjadi pertimbangan secara ekonomi mengenai biaya modal yang menjadi bertambah. Penambahan bakteri seperti *Bacillus* sp. juga merupakan teknik *pretreatment* yang menarik dan

ramah lingkungan. *Basillus* sp. dapat membuat enzim yang diperlukan untuk pengolahan limbah sehingga dapat menekan biaya modal enzim.

Pretreatment enzimatik juga ramah lingkungan dengan memanfaatkan enzim melalui reaksi enzimatik. Reaksi enzimatik umumnya memerlukan waktu yang lama. Selain itu, biaya modal enzim yang mahal menjadikan teknik pengolahan ini tidak layak.

Pretreatment mekanikal memerlukan lahan yang lebih kecil dari pada teknik *pretreatment* kimiawi yang memerlukan fasilitas tangki pengolahan. Sistem *pretreatment* biologis dan enzimatik ini memerlukan waktu untuk berproses. Karena waktu tinggal yang lebih lama, maka diperlukan tangki dengan kapasitas lebih besar yang berarti memerlukan lahan yang lebih luas dari pada teknik *pretreatment* yang lain. Teknik *pretreatment* untuk pengolahan limbah POME yang cocok dengan karakteristiknya yang asam dan lebih ekonomis dari sisi biaya operasi termasuk waktu proses yang cepat adalah teknik pengolahan dengan ultrasonik dan ozonasi.

Tabel 4. Perbandingan teknologi pretreatment limbah POME sebelum digester

<i>Pretreatment</i>	Mekanisme	Keunggulan	Kelemahan	Biaya ^{a,b}	Pekiraan Kebutuhan Peralatan Tambahan	Ref.
Mekanikal						
Ultrasonik	Kavitasi	1. Membentuk gelembung mikro yang dapat menghancurkan gumpalan 2. Meningkatkan kemampuan untuk mengurangi air (<i>dewaterability</i>) lumpur sehingga terkonsentrat.	Memerlukan energi yang tinggi, tidak cocok untuk lignoselulosa, probe perlu diganti setiap 1.5 – 2 tahun	Power = 0,1 kW SE = 1.600 kJ/kg _{TS} Biaya operasional = 110 USD/hari	Perlu tangki <i>pretreatment</i> , peralatan ultrasonik, dan instrumentasi.	[3], [10], [24]
Microwave	Efek termal (memanaskan cairan intraselular), efek atermal (memecah rantai hidrogen, pergerakan dipole polar)	1. Menambah kelarutan lumpur (<i>sludge</i>) hingga 3,1 kali lebih tinggi 2. Menghancurkan patogen yang ada dalam lumpur.	Memerlukan energi tinggi, terbatas pada substrat berbasis mikroba.	SE = 336 kJ/kg _{sludge} Biaya operasional = 1524 USD/hari	Perlu tangki <i>pretreatment</i> dan peralatan <i>microwave</i> (belum terbukti untuk skala besar)	[26]
Disintegrasi elektrokinetik	Medan tegangan tinggi	Mengurangi bio-solid	Memerlukan energi yang tinggi, peralatan, operasi, dan perawatannya kompleks	Power = 34 kWh/m ^{3c} Biaya operasional = 561 USD/hari	Elektrode internal terinstal dalam pipa, tidak membutuhkan lahan yang luas, dan instrumentasi.	[13], [45]

<i>High Pressure Homogenization/ HPH</i>	Turbulensi, gaya tekan, kavitasi	Memecah gumpalan lumpur dan merusak membran sel.	Memerlukan energi yang tinggi, operasi, dan perawatannya kompleks	Tekanan = 50 MPa <i>Number of cycle</i> = 1 TS0 = 150 SE = 3333 kJ/kg _{TS} Biaya operasional = 229 USD/hari	Dapat langsung disambungkan dengan pipa, tidak membutuhkan lahan yang luas, dan instrumentasi.	[28], [29]
Termal						
Hidrolisis Termal	Efek termal	Mengurangi kandungan air dalam lumpur, kelarutan lumpur bertambah karena naiknya suhu, dan berdampak pada karbohidrat, protein daripada lemak.	Jika suhu diatas 210°C maka akan membentuk komponen yang susah dicerna seperti melanoidin (polimer heterogen yang memiliki berat molekul tinggi)	Suhu <i>treatment</i> = 70°C Heat capacity = 4,18 kJ/kg°C Biaya operasional = 758 USD/hari	Perlu tangki <i>pretreatment</i> , pemanas/ <i>heater</i> , isolasi/jaket pada tangki, dan instrumentasi.	[25]
Kimia						
Hidrolisis asam (HCl, H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ and HNO ₃)	Hidrolisis hemiselulosa	1. Efektif untuk hidrolisis biomassa lignoselulosa 2. Merusak gaya Van der Waals, ikatan hydrogen, dan ikatan kovalendari komponen biomassa	Korosif, membentuk senyawa penghambat fermentasi mikroba, netralisasi sebelum reaktor.	-	Perlu <i>dosing pump</i> , tangki larutan asam, dan instrumentasi.	[3], [10], [13]
Hidrolisis alkali (NaOH, KOH, Ca(OH) ₂ , Mg(OH) ₂ , CaO and ammonia)	Pelarutan, safonifikasi	Efektif untuk memecah lignin	Korosif, kelebihan dosis Na ⁺ akan berpengaruh ke mikroorganisme biogas, netralisasi sebelum reaktor.	-	Perlu tangki larutan alkali, <i>dosing pump</i> , dan instrumentasi.	[3], [10], [46]
Ozonasi	Pembentukan radikal hidroksil	Merusak sel membran menambah kelarutan dan reduksi <i>sludge</i> , menghilangkan patogen, meningkatkan COD <i>removal</i> , dan lebih stabil tanpa penyesuaian pH.	Memerlukan energi yang tinggi, resiko mineralisasi material sel, berkontribusi pada GRK.	Energi untuk <i>ozonator</i> = 14 kWh. kgO ₃ ⁻¹ Kebutuhan ozon = 5 gO ₃ /L _{limbah} Biaya operasional = 186 USD/hari	Perlu <i>diffuser</i> , ozonator, tangki gas, pompa gas, tangki <i>pretreatment</i> .	[47]
Oksidasi Fenton	Pembentukan radikal hidroksil dengan mereaksikan H ₂ O ₂ (hidrogen preoksida) dengan katalis besi (Fe ²⁺)	Disintegrasi <i>sludge</i> dan <i>cel lysis</i> mikroorganisme, mengurangi kadar air (<i>dewatering</i>) dalam <i>sludge</i> , energi rendah	Kontaminasi kimia, resiko radikal hidroksil.	Biaya larutan H ₂ O ₂ 50 % = 1,6×10 ⁻³ €/L _{waste} Biaya larutan FeSO ₄ •7H ₂ O = 0,36×10 ⁻³ €/L _{waste} Biaya <i>treatment</i> = 4,9 €/kg _{waste}	Perlu tangki tahan korosi untuk larutan H ₂ O ₂ dan FeSO ₄ •7H ₂ O, <i>dosing pump</i> , dan instrumentasi.	[48], [52], [53]
Fe(II)-activated persulfate	Persulfate (S ₂ O ₈ ²⁻) dipicu	Mudah dioperasikan	Kontaminasi kimia	Harga Fe(II) persulfate =	Perlu tangki pengolahan,	[49]

	dengan panas, sinar UV atau metal transisi untuk menghasilkan radikal bebas sulfat			0,6 USD/hari Kadar reagen= 10 mM Biaya treatment = 0,64 USD/g _{waste} ^{c)}	heater, tangki larutan Fe(II)-activated persulfate, <i>dosing pump</i> , dan instrumentasi	
Biologis						
TPAD(<i>Temperature-Phased Anaerobic Digestion</i>)	Kombinasi pretreatment termofilik (tahap hidrolisis dan acidogenesis) dan mesofilik (acetogenesis dan metanogenesis)	Meningkatkan yield metana, menghancurkan solid, menggunakan energi yang rendah	Data optimasi masih terbatas analisis neraca energi dan sistem <i>up-scaling</i> .	-	Perlu digester dengan insulasi untuk kondisi termofilik, heater.	[50], [54]
Menambahkan bakteri lain (contoh <i>Bacillus</i> sp.)	Degradasi biologi	Meningkatkan yield biogas, dapat menghasilkan enzim yang berguna untuk <i>pretreatment</i> , ramah lingkungan	Bakteri membutuhkan waktu untuk mencerna, umumnya harus pada kondisi tertentu (suhu dan tekanan yang rendah) sehingga perlu peralatan yang mahal atau reagen kimia	-	Perlu tangki larutan berbakteri, <i>dosing pump</i> , dan instrumentasi.	[41]
Enzimatik						
Protease, amylase, lipase	Reaksi enzimatik	Tidak membutuhkan waktu untuk beradaptasi, ramah lingkungan	Enzim komersial sangat mahal, reaksi enzimatik lama.	Kadar enzim lipase = 100 ppm (0,01%) Biaya enzim = 712 USD /hari	Perlu tangki <i>pretreatment</i> dengan volume lebih besar, tangki larutan enzim, <i>dosing pump</i> , dan instrumentasi.	[41], [51]

^a belum termasuk biaya modal / *capital cost*

^b biaya tarif dasar listrik untuk industri besar tegangan tinggi Rp. 996,74 per April 2018 dengan nilai tukar 1 USD = Rp. 14.500,00

^c analisis biaya skala laboratorium

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil ulasan, beberapa teknik *pretreatment* seperti mekanikal, termal, kimiawi, biologis, dan enzimatik memiliki keunggulan yang hampir sama. Beberapa teknik *pretreatment* tersebut bertujuan untuk memecah padatan atau gumpalan komponen agar bakteri dapat lebih mudah mencerna sehingga dapat meningkatkan *yield* biogas. Pemilihan teknik *pretreatment* yang sesuai dengan karakteristik limbah POME dengan biaya operasional yang relatif rendah yaitu teknik ultrasonik dan ozonasi. Dalam sistem *pretreatment*, biaya operasional dan konsumsi energi berperan signifikan dalam pemilihan teknik pengolahan untuk skala besar. Oleh karena itu, perlu studi kelayakan disertakan dengan biaya modal dan keuntungan dari

produk akhir (seperti biogas, pupuk, dan produk lainnya) yang dihasilkan untuk menentukan layak tidaknya teknik *pretreatment* tersebut dalam rangkaian *plant*.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kami ucapkan kepada Tim INSINAS Flagship Biogas 2018 khususnya unit PTSEIK-BPPT dan Kemenristekdikti.

REFERENSI

- [1] (2017) Balai Bioteknologi – BPPT website. [Online]. Available: balaibiotek.bppt.go.id/sdm-biotek/117-kelapa-sawit

- [2] A. N. Ma, S. H. Ong, and A. Augustine, "Treatment of palm oil steriliser condensate by an anaerobic process", *Biological Wastes*, vol. 23, pp. 85-97, 1988.
- [3] G. Zhen, X. Lu, H. Kato, Y. Zhao, and Y. Li, "Overview of pretreatment strategies for enhancing sewage sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: Current advances, full-scale application and future perspectives", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 69, pp. 559-577, 2017.
- [4] Azwir, "Analisa pencemaran air sungai Tapung Kiri oleh limbah industri kelapa sawit PT. Peputra Masterindo di Kabupaten Kampar", *Tesis Magister Ilmu Lingkungan, Universitas Diponegoro, Indonesia*, 2006.
- [5] F. Canganella and J. Wiegel. "Anaerobic thermophiles", *Life (Basel, Switzerland)*, vol. 4 no. 1, pp. 77-104, 2014.
- [6] PTPN V-PKS Sei Pagar, 2015.
- [7] A. Pertiwi, N. Rahmawati, E. Rosyadi, G. W. Murti, I. Masfuri, T. P. Rini, A. Sholihah, A. B. Adiprabowo, and M. Hidayatullah, "Perencanaan Proses Pre-Treatment POME (Palm Oil Mill Effluent) Sebagai Bahan Baku Produksi Biogas", *BPPT Technical Report WP 1.5*, 2018.
- [8] J. Ariunbaatar, A. Panico, G. Esposito, F. Pirozzi, and P. N. L. Lens. "Pretreatment Methods to Enhance Anaerobic Digestion of Organic Solid Waste", *Applied Energy* 123, pp.143–156, 2014.
- [9] A. Salihu, and Md. Z. Alam, "Pretreatment Methods of Organic Wastes for Biogas Production", *Journal of Applied Sciences*, vol.16 no. 3, pp. 124-137, 2016.
- [10] R. J. Patinvoh, O. A. Osadolor, K.Chandolias, I. S. Horváth, and M. J. Taherzadeh, "Innovative pretreatment strategies for biogas production", *Bioresource Technology*, vol. 224, p. 13-24, 2017.
- [11] M. J. Taherzadeh and K. Karimi, "Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review", *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 9, pp. 1621-1651, 2008.
- [12] Y. Zheng, J. Zhao, F. Xu, and Y. Li, "Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production", *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 42, pp. 35-53, 2014.
- [13] T. Karuppiah and V. E. Azariah, "Biomass Pretreatment for Enhancement of Biogas Production," *IntechOpen*, pp. 1-22, 2019.
- [14] S. A. Kamala, J. M. Jahima, N. Anuara, O. Hassan, W. R. W. Daud, M. F. Mansora, and S. S. Rashida, "Pre-Treatment Effect of Palm Oil Mill Effluent (POME) during Hydrogen Production by a Local Isolate *Clostridium butyric*", *Advanced Science Engineering Information Technology*, vol. 2, no.4, pp. 54-60, 2012.
- [15] F. P. Sari and Budiyono, "Enhanced biogas production from rice straw with various pretreatment: a review", *Waste Technology*, vol. 2 no. 1, pp. 17-25, 2014.
- [16] P. Amnuaycheewa, R. Hengaroonprasan, K. Rattanaporn, S. Kirdponpattara, K. Cheenkachorn, and M. Sriariyanun, "Enhancing enzymatic hydrolysis and biogas production from rice straw by pretreatment with organic acids", *Industrial Corps and Products*, vol. 87, pp. 247-254, 2016.
- [17] D. J. Shetty, P. Kshirsagar, S. Tapadia-Maheshwari, V. Lanjekar, S. K. Singh, and P. K. Dhakephalkar, "Alkali pretreatment at ambient temperature: A promising method to enhance biomethanation of rice straw", *Bioresource Technology*, vol. 226, pp. 80-88, 2017.
- [18] G. Mancini, S. Papirio, P. N. L. Lens, and G. Esposito, "Solvent Pretreatments of Lignocellulosic Materials to Enhance Biogas Production: A Review", *Energy Fuels*, vol. 30no. 3, pp 1892–1903, 2016.
- [19] M. Shafiei, K. Karimi, and M.J.Taherzadeh, "Techno-economical study of ethanol and biogas from spruce wood by NMMO-pretreatment and rapid fermentation and digestion", *Bioresource Technology*, vol. 102no. 17, pp. 7879-7886, 2011.
- [20] R. Wikandari, H. Nguyen, R. Millati, C. Niklasson, and M. J Taherzadeh, "Improvement of Biogas Production from Orange Peel Waste by Leaching of Limonene", *BioMed Research International*, vol. 2015, pp. 6, 2015.
- [21] T. Gu, "Pretreatment of Lignocellulosic Biomass Using Supercritical Carbon Dioxide as a Green Solvent", *Green Biomass Pretreatment for Biofuels Production*, USA: SpringerBriefs, 2013.
- [22] J. C. Rosero-Henao, B. E. Bueno1, R. Souza, R. Ribeiro, A. L. de Oliveira, C. A. Gomide, T. M. Gomes, and G. Tommaso, "Potential benefits of near critical and supercritical pre-treatment of lignocellulosic biomass towards anaerobic digestion", *Waste Management and Research*, pp.1–9, 2018.
- [23] S. Pilli, P. Bhunia, S. Yan, R.J. LeBlanc, R.D. Tyagi, and R.Y. Surampalli, "Ultrasonic pretreatment of sludge: A review", *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 18 no. 1, pp. 1-18, 2011.
- [24] M. R. Salsabil, J. Laurent, M. Casellas, and C. Dagot, "Techno-economic evaluation of thermal treatment, ozonation and sonication for the reduction of wastewater biomass volume before aerobic or anaerobic digestion", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 174 no. 1–3, pp. 323-333, 2010.
- [25] B. R. Dhar, G. Nakhla, and M. B. Ray, "Techno-economic evaluation of ultrasound and thermal pretreatments for enhanced anaerobic digestion of municipal waste activated sludge", *Waste Management*, vol. 32, pp. 542–549, 2012.
- [26] S. Elagroudy and F. El-Gohar, "Microwave Pretreatment of Mixed Sludge for Anaerobic Digestion Enhancement", *Int. J. of Thermal and Environmental Engineering*, vol. 5, pp. 105–111, 2013.
- [27] (2018) Vogelsang website. [Online]. Available: http://www.engineered-to-work.com/web/infomaterialien/biocrack_bga_ka_en.pdf
- [28] Y. Zhang, P. Zhang, B. Ma, H. Wu, S. Zhang, and X. Xu, "Sewage sludge disintegration by high-pressure homogenization: A sludge disintegration model",

- Journal of Environmental Sciences*, vol. 24, no. 5, pp. 814-820, 2012.
- [29] S. Zhang, P. Zhang, G. Zhang, J. Fan, and Y. Zhang, "Enhancement of anaerobic sludge digestion by high-pressure homogenization", *Bioresour Technol*, vol. 118, pp. 496-501, 2012.
- [30] H. Carrere, C. Dumas, A. Battimelli, D. J. Batstone, J. P. Delgenes, and J. P. Steyer JP, "Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: a review", *J. Hazard Mater*, vol. 183, pp. 1-15, 2010.
- [31] H. Carrere, C. Bougrier, D. Castets, and J. P. Delgenes, "Impact of initial biodegradability on sludge anaerobic digestion enhancement by thermal pretreatment", *J Environment Science Health A*, vol. 43 no. 13, pp. 1551-1555, 2008.
- [32] (2018) Cambi website. [Online]. Available: <https://www.cambi.com/>
- [33] (2018) Veolia website. [Online]. Available: <http://technomaps.veoliawatertechnologies.com/biot-helys/en/references.htm>
- [34] L. Appels, J. Baeyens, J. Degreve, and R. Dewil, "Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge", *Prog. Energy Combust*, vol. 34, pp. 755-781, 2008.
- [35] P. F. H. Harmsen, W. J. J. Huijgen, L. M. B. López, and R. R. C. Bakker, "Literature review of physical and chemical pre-treatment processes for lignocellulosic biomass. A review report", *Wageningen UR Food & Biobased Research*, 2010.
- [36] J. Kim, C. Park, T. H. Kim, M. Lee, S. Kim, and S. W. Kim, "Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge", *J. Biosci. Bioeng*, vol. 95, pp. 71-75, 2003.
- [37] L. B. Chu, S. T. Yan, X. H. Xing, X. L. Sun, B. Jurcik, "Progress and perspectives of sludge ozonation as a powerful pretreatment method for minimization of excess sludge production", *Water Resources*, vol. 43, pp. 1811-22, 2009.
- [38] L. B. Chu, S. T. Yan, X. H. Xing, A. F. Yu, X. L. Sun, B. Jurcik, "Enhanced sludge solubilization by microbubble ozonation", *Chemosphere*, vol. 72, pp. 205-212, 2008.
- [39] S. Chaiprapat and T. Laklam, "Enhancing digestion efficiency of POME in anaerobic sequencing batch reactor with ozonation pretreatment and cycle time reduction", *Bioresour Technol*, vol. 102, pp. 4061-4068, 2011.
- [40] W. Lv, F. L. Schanbacher, Z. T. Yu, "Putting microbes to work in sequence: recent advances in temperature-phased anaerobic digestion processes", *Bioresour Technol*, vol. 101, pp. 9409-9414, 2010.
- [41] S. Hasegawa, N. Shiota, K. Katsura, and A. Akashi, "Solubilization of organic sludge by thermophilic aerobic bacteria as a pretreatment for anaerobic digestion", *Water Sci. Technol.*, vol. 41, pp. 163-169, 2000.
- [42] R. J. Patinvoh, "Biological pretreatment and dry digestion processes for biogas production", *Doctoral Dissertation*, University of Boras, 2017.
- [43] S. Singh, S. Kumar, M.C. Jain, and D. Kumar, "Increased biogas production using microbial stimulants", *Bioresour Technol.*, vol. 78, pp. 313-316, 2001.
- [44] S. Deleris, A. Larose, V. Geaugey, and T. Lebrun, "Innovative strategies for the reduction of sludge production in activated sludge plant: BIOLYSIS® O and BIOLYSIS® E", in *Proceedings of the International Water Association (IWA) Specialist Conference*, Norway, June, 2003.
- [45] D. Ki, P. Parameswaran, S. C. Papat, B. E. Rittmann, and C. I. Torres, "Effects of prefermentation and pulsed-electric-field treatment of primary sludge in microbial electrochemical cells", *Bioresour Technol.*, vol. 195, pp.83-88, 2015.
- [46] J. Wang, Q. Mahmood, J.P. Qiu, Y.S. Li, Y. S. Chang, and X. D. Li, "Anaerobic Treatment of Palm Oil Mill Effluent in Pilot-Scale Anaerobic EGSB Reactor," *BioMed Research International*, vol. 2015, 2015.
- [47] F. Nilsson, "Application of ozone in wastewater treatment", *Dissertation Lund University*, Sweden, 2015.
- [48] M. Krichevskaya, D. Klauson, E. Portjanskaja, and S. Preis, "The Cost Evaluation of Advanced Oxidation Processes in Laboratory and Pilot-Scale Experiments", *Ozone Science and Engineering*, vol. 33 no. 3, pp. 211-223, 2011.
- [49] C. Liang, Y. Y. Guo, and Y. R. Pan, "A study of the applicability of various activated persulfate processes for the treatment of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid", *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 11, pp. 483-492, 2014.
- [50] S. Sung and H. Santha, "Performance of Temperature-Phased Anaerobic Digestion (TPAD) System Treating Dairy Cattle Wastes", *Tamkang Journal of Science and Engineering*, vol. 4no. 4, pp. 301-310, 2001.
- [51] Y. X. Liew, Y.J. Chan, P.L. Show, M. Sivakumar, and M.F. Chong, "Enzymatic Pre-treatment of Palm Oil Mill Effluent (POME) For Enhanced Anaerobic Digestion", *APCCChE 2015 Congress incorporating Chemeca*, Melbourne, 2015.
- [52] Y. Ahmed, Z. Yaakob, P. Akhtar, and K. Sopian, "Production of biogas and performance evaluation of existing treatment processes in palm oil mill effluent (POME)", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 42, pp. 1260-1278, 2015.
- [53] A. Aris, O. B. Siew, K. S. Kee, and Z. Ujang, "Tertiary Treatment of Palm Oil Mill Effluent Using Fenton Oxidation", *Malaysian Journal of Civil Engineering*, vol. 20 no. 1, pp. 12 - 25, 2008.
- [54] B. B. Mehari, S. Chang, Y. Hong, and H. Chen, "Temperature-Phased Biological Hydrolysis and Thermal Hydrolysis Pretreatment for Anaerobic Digestion Performance Enhancement", *Water*, vol. 10, 2018.